

Lubomira BRONIARZ-PRESS, Monika KOSTRZEWA

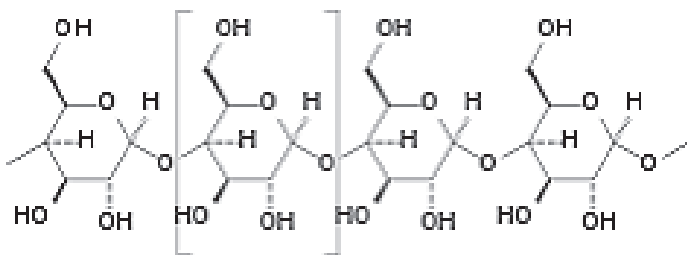
e-mail: mirka@box43.pl

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

Właściwości reologiczne roztworów skrobi ziemniaczanej

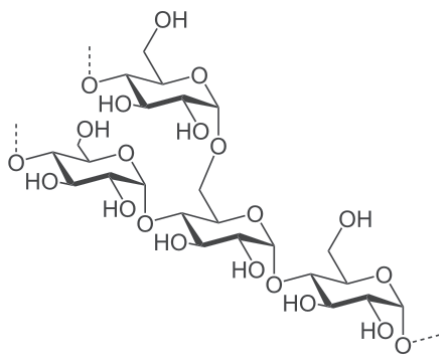
Wstęp

Skrobia ziemniaczana jest węglowodanem (polisacharydem) pochodzenia roślinnego, zbudowanym z dwóch frakcji: amylozy i amylopektyny. Cząsteczki amylozy stanowią długie liniowe łańcuchy pierścieni anhydroglukozy, powiązanych ze sobą wiązaniami α -1,4-glikozydowymi (Rys. 1). W jednej cząsteczce amylozy znajduje się od kilkuset do kilku tysięcy takich pierścieni [Swinkles, 1985].



Rys. 1. Budowa amylozy

Strukturę amylopektyny (Rys. 2) stanowią liniowe łańcuchy poliglukanowe, zbudowane jak cząsteczka amylozy, jednak znacznie od niej krótsze i połączone ze sobą dodatkowo wiązaniami α -1,6-glikozydowymi. Cząsteczka amylopektyny jest bardzo duża, gdyż zbudowana jest z kilku milionów pierścieni anhydroglukozy [Le Thahn-Blicharz i in., 2011].



Rys. 2. Budowa amylopektyny

Zawartość i stosunek obu cukrów determinuje w znacznym stopniu właściwości danej skrobi. Wielkość udziału amylozy zależy od naturalnego pochodzenia skrobi i w przypadku skrobi ziemniaczanej wynosi 16÷24% [Le Thahn i in., 2011]. Skrobia otrzymana w procesie mechanicznego roztarcia, wymycia i rafinacji bulw pędowych ziemniaka charakteryzuje się słabą rozpuszczalnością w zimnej wodzie [WPPZ, 2012]. Ogrzewając roztwór można uzyskać kleje skrobiowe, będące jednocześnie układami koloidalnymi o niskiej stabilności mechanicznej. Powyżej temperatury 60°C, zwanej temperaturą kleikowania, cząsteczki skrobi adsorbują rozpuszczalnik i zaczynają pęcznić [Dubois i in., 2001]. W skleikowanej skrobi fazę ciągłą stanowi amyloza, zaś napęczniała amylopektyna pełni funkcję wypełniacza [Sikora i Krystyan, 2008]. Z uwagi na tę właściwość skrobi jest powszechnie stosowanym zagęstnikiem w przemyśle spożywczym. Dodatkowo jej wysoka reaktywność chemiczna sprawia, że jest używana jako surowiec wyjściowy w procesie otrzymywania szeregu pochodnych oraz produkcji glukozy, syropów oraz sorbitu [WPPZ, 2012].

W celu określenia właściwości fizykochemicznych badanych roztworów stosuje się urządzenia zwane wiskografami, które pozwalają zbadać właściwości podczas procesu kleikowania, dostarczając szeregu cennych informacji o charakterze technologicznym. W pracy [Le Thahn-Blicharz i in., 2011] przedstawiono wyniki oceny właściwości reologicznych handlowych skrobi naturalnych (ziemniaczanej, kukurydzianej, pszennej i tapiokowej). Badania wykonano z zastosowaniem wiskografu *Brabendera*, wiskozymetru *Brookfield Digital Viscometer Model DV II* i reometru *RheoStress1* firmy *Haake*. Wykazano, że aparaty te nie dostarczają pełnych informacji o właściwościach reologicznych badanych roztworów skrobi, lecz wyniki uzyskane w różnych rozwiązaniach mogą się wzajemnie uzupełniać [Le Thahn-Blicharz i in., 2011]. Stwierdzono, że roztwory wodne badanych skrobi wykazują właściwości nienewtonowskie oraz, że ze względu na fakt, iż w procesach technologicznych roztwory skrobi są poddawane silnym naprężeniom ścinającym istnieje konieczność zbadania właściwości reologicznych tych układów koloidalnych w szerokim zakresie szybkości ścinania. Skrobia ziemniaczana jest substancją, której właściwości fizykochemiczne dodatkowo są zależne od sposobu uprawy rośliny i następnie jej przechowywania, jak również od technologii produkcji [Le Thahn-Blicharz i in., 2011], dlatego informacje o właściwościach reologicznych uzyskane od producentów mogą być niewystarczające. Dodatkowym czynnikiem determinującym reologiczne zachowanie klejów skrobiowych może być również jakość zastosowanej wody technologicznej.

W pracy [Orczykowska i in., 2011] przedstawiono wyniki badań dotyczących właściwości reologicznych wodnych roztworów skrobi natywnej w obecności lub nieobecności wysokoacylowej gumy gellatowej. Badane były 4% roztwory skrobi. Właściwości reologiczne wyznaczono za pomocą reometru rotacyjnego firmy *Anton Paar* z zastosowaniem układu stożek-płytką w szerokim zakresie zmian szybkości ścinania od 0,001 do 1000 1/s. Stwierdzono, że analizowane układy są cieczami nienewtonowskimi rozrzedzanymi ścinaniem.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki własnych badań nad reologią wodnych roztworów spożywczej skrobi ziemniaczanej *Superior Standard* ukierunkowane na analizę krzywych płynięcia i lepkości w funkcji stężenia preparatu skrobiowego.

Część doświadczalna

W badaniach zastosowano preparat skrobiowy *Superior Standard* wyprodukowany przez *Wielkopolskie Przedsiębiorstwo Przemysłu Ziemniaczanego S.A.* w Luboniu [WPPZ, 2012]. Roztwory przygotowano poprzez rozpuszczenie odważonej ilości skrobi ziemniaczanej w wodzie destylowanej w zakresie stężeń $C_p = 1,5\div 7,5\%$, a następnie podgrzano w celu otrzymania jednorodnych układów.

Badania przeprowadzono za pomocą reometru *RheoTest 2* w układzie o współosiowych cylindrach dla szybkości ścinania w zakresie $1,5\div 1312\text{ s}^{-1}$. Właściwości reologiczne omawianych roztworów ustalono w temperaturze 22 °C.

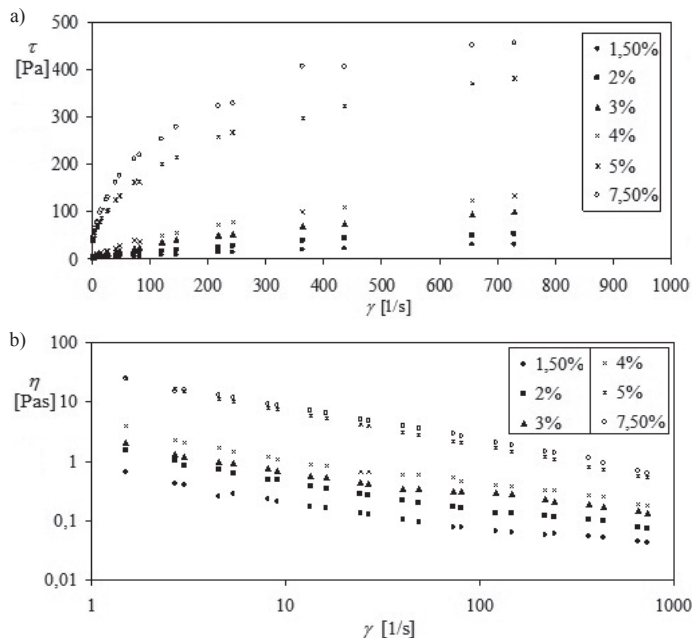
Przebieg krzywych płynięcia i lepkości (Rys. 3) dla wodnych roztworów skrobi ziemniaczanej wskazuje, że badane ciecz są płynami rozrzedzanymi ścinaniem, co potwierdza uprzednie obserwacje [Orczykowska i in., 2011]. Zjawisko rozrzedzenia ścinaniem jest związane z niszczeniem sieci splątanych łańcuchów wewnątrz roztworu. Wraz z rosnącą szybkością ścinania możliwość odtworzenia mikrostruktury wewnątrz układu jest coraz mniejsza, co powoduje spadek lepkości roztworu skrobi ziemniaczanej.

Wyniki pomiarów (Rys. 3) opracowano wykorzystując model reologiczny Ostwalda i deWaele'a [Fergusson i Kembłowski, 1995]:

$$\tau = K(\dot{\gamma})^n \quad (1)$$

gdzie:

K – współczynnik konsystencji [$\text{Pa}\cdot\text{s}^n$],
 n – charakterystyczny wskaźnik płynięcia [–].



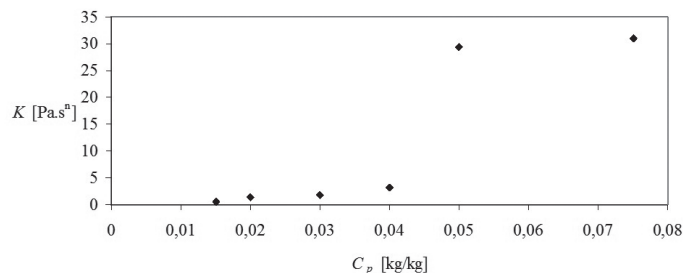
Rys. 3. Krzywe płynięcia (a) i lepkości (b) wodnych roztworów preparatu skrobiowego Superior Standard

Jak można zauważyć, wartość naprężenia ścinającego i lepkości nienewtonowskiej w funkcji szybkości ścinania przedmiotowych układów spożywczych wzrasta ze wzrostem stężenia wodnych roztworów skrobi ziemniaczanej. W wyniku zastosowania rachunku wyrównawczego stwierdzono, że w zakresie udziałów masowych skrobi w roztworze $C_p < 0,05$ [kg/kg] charakterystyczny wskaźnik płynięcia przyjmuje wartości zbliżone i przeciętnie wynosi $\bar{n} = 0,58$.

Dla układów o stężeniach wyższych $C_p \geq 0,05$ kg/kg można zaobserwować wyraźny wzrost naprężenia ścinającego i lepkości nienewtonowskiej, przy czym charakterystyczne wskaźniki płynięcia przyjmują wartości odpowiednio $n = 0,39$ i $n = 0,43$ dla roztworów o stężeniu 5 i 7,5%. Podobne obserwacje zostały opisane w pracy [Dubois i in., 2001], której autorzy zasugerowali występowanie krytycznego stężenia C_p^* , powyżej którego lepkość znacząco wzrasta. Można przyjąć, że w przypadku zastosowania preparatu skrobiowego Superior Standard wartość krytycznego stężenia $C_p^* \cong 0,04$ kg/kg.

Z przedstawionego na rys. 4 obrazu wpływu stężenia na współczynnik konsystencji wynika znaczny wzrost jego wartości dla $C_p > 0,04$ kg/kg, a mianowicie od $K = 3,18 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{0,58}$ dla roztworu o stężeniu $C_p = 0,04$ kg/kg, przez $K = 29,5 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{0,39}$ dla roztworu o stężeniu $C_p = 0,05$ kg/kg, aż do $K = 31,1 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{0,43}$ dla roztworu o stężeniu $C_p = 0,075$ kg/kg.

Analiza wartości współczynnika konsystencji wykazała, że w zakresie udziału masowego przedmiotowej skrobi ziemniaczanej $C_p \in (0,015; 0,040)$ [kg/kg] można wykazać słuszność równania korelacyjnego o postaci:



Rys. 4. Zależność współczynnika konsystencji od stężenia roztworu skrobi ziemniaczanej

$$K = 1272C_p^2 + 26,9C_p + 0,0061 \quad (2)$$

gdzie:

C_p – udział masowy preparatu w roztworze [kg/kg].

Obserwowany 9,28-krotny wzrost współczynnika konsystencji dla $C_p \in (0,040; 0,050)$ kg/kg może świadczyć, że w tym zakresie stężeń następuje znacząca zmiana charakteru roztworu, przypuszczalnie jego kleikowanie.

Wnioski

W pracy potwierdzono nienewtonowski charakter roztworów skrobi ziemniaczanej [Le Thahn-Blicharz i in., 2011] oraz fakt, że są one płynami rozrzedzanymi ścinaniem [Orczykowska i in., 2011].

Wykazano, że zarówno przebieg krzywych płynięcia i lepkości, jak i wartości charakterystycznych parametrów reologicznych silnie zależą od stężenia roztworu. Dla układów o stężeniach wyższych $C_p \geq 0,05$ kg/kg można zaobserwować wyraźny wzrost lepkości nienewtonowskiej, przy czym charakterystyczne wskaźniki płynięcia przyjmują wartości $n = 0,39$ i $n = 0,43$ odpowiednio dla roztworów o stężeniu 5 i 7,5%.

W pracy [Dubois i in., 2001], autorzy zasugerowali występowanie krytycznego stężenia C_p^* , powyżej którego lepkość znacząco wzrasta. Można przyjąć, że w przypadku zastosowania preparatu skrobiowego Superior Standard wartość krytycznego stężenia wynosi $C_p^* \cong 0,04$ kg/kg.

LITERATURA

- Dubois L., Picton L., Muller G., Audibert-Hayet A., Doublier J.L., 2001. Structural/rheological properties relations of crosslinked potato starch suspensions. *J. Appl. Polymer Sci.*, **81**, nr 10, 2480-2489. DOI: 10.1002/app.1690
- Ferguson J., Kembłowski Z., 1995. *Reologia stosowana płynów*, Wydawnictwo Marcus, Łódź
- Le Thahn-Blicharz J., Lubiewski Z., Voelkel E., Lewandowicz G., 2011. Ocena właściwości reologicznych handlowych skrobi naturalnych. *Żywność, Nauka, Technologia, Jakość*, **76**, nr 3, 53-65.
- Orczykowska M., Budzyński P., Dziubiński M., 2011. Wpływ gumy gellan na właściwości reologiczne roztworów skrobi o różnym pochodzeniu botanicznym. *Inż. Ap. Chem.*, **50**, nr 1, 31-32.
- Sikora M., Krystyan M., 2008. Interakcje skrobi różnego pochodzenia botanicznego z nieskrobiowymi hydrokoloidami polisacharydowymi. *Żywność, Nauka, Technologia, Jakość*, **56**, nr 1, 23-40.
- Swinkles J.J.M., 1985. Composition and properties of commercial native starches. *Starch/Stärke*, **37**, nr 1, 1-5. DOI: 10.1002/star.19850370102
- WPPZ, 2012 – Wielkopolskie Przedsiębiorstwo Przemysłu Ziemniaczanego S.A, Skrobia ziemniaczana LU-1431-1 (07.2012): <http://www.wppz.pl/page.php/1/3/show/505>