

STABILNOŚĆ LEPKOŚCI I WPŁYW pH NA LEPKOŚĆ SKROBI UTLENIONYCH I ACETYLOWANYCH

L. Mężyński, J. Pawlak

Centralne Laboratorium Przemysłu Ziemniaczanego w Poznaniu

Kierownik — Władysław Brzyski

Jedną z ważniejszych cech skrobi modyfikowanych jest lepkość sporządzonych z nich kleików i ich stabilność.

Badania wpływu pH na lepkość skrobi utlenionej podchlorynem sodowym, a następnie acetylowanej bezwodnikiem kwasu octowego, przeprowadzono stosując jako surowiec wyjściowy mączkę ziemniaczaną superior.

Warunki utleniania skrobi, z wyjątkiem zróżnicowanych ilości użytego środka utleniającego, były te same dla wszystkich prób. Stosowano podchloryn sodowy w ilości od 0,3-0,6% w przeliczeniu na aktywny chlor w stosunku do suchej masy skrobi. W celu utrzymania reakcji utleniania w pH powyżej 8 dodawano po 20 min. licząc od rozpoczęcia utleniania, do wodnej zawiesiny skrobi 0,33% węglanu sodowego w stosunku do skrobi bezwodnej.

Reakcję przeprowadzono w temperaturze 35°C, utrzymywanej za pomocą ultratermostatu. Czas utleniania uzależniony był od ilości czynnego chloru, wprowadzonego z podchlorynem sodowym, i wynosił od 1 godz 40 min (przy 0,3% aktywnego chloru) do 4 godz 15 min (przy 0,6% aktywnego chloru). Utlenianie prowadzono do całkowitego zużycia środka utleniającego, które kontrolowano za pomocą papierków jodowo-skrobiowych. Podczas reakcji stosowano ciągłe mieszanie zawiesiny za pomocą mieszadła laboratoryjnego.

Zróżnicowane ilości czynnika utleniającego stosowano w celu otrzymania produktów o różnych lepkościach. Lepkość skrobi utlenionej podchlorynem sodowym maleje wraz ze wzrostem ilości użytego aktywnego chloru [1]. Po zakończeniu utleniania zawiesinę schładzano do temperatury 20°C i estryfikowano bezwodnikiem kwasu octowego do stopnia podstawienia około 0,1. Reakcję acetylowania prowadzono w zakresie pH 8,5-9,5, utrzymywanego za pomocą 3% roztworu NaOH wprowadzonego do reaktora z biurety.

Po acetylacji produkt odsączono na lejku piankowym pod próżnią, przemylając go kilkakrotnie wodą, a następnie suszono. Dla otrzymanej w ten sposób

skrobi acetylowanej oznaczano lepkość w wiskozymetrze Höpplera w temperaturze 70°C.

Do pomiarów lepkości przygotowano 4-procentowy roztwór skrobi acetylowanej, który podgrzewano celem osiągnięcia temperatury 100°C w ciągu 10 min i dalej utrzymywano w tej temperaturze przez dalsze 10 min. Roztwory do pomiaru lepkości były przygotowywane na wodzie destylowanej względnie wodzie destylowanej z dodatkiem roztworu Na_2CO_3 w takiej ilości, aby zawartość węgla sodowego wynosiła 1% w przeliczeniu na suchą masę skrobi użytej do pomiaru. W stosunku do prób utlenionych za pomocą 0,45% czynnego chloru przeprowadzono dodatkowe badania lepkości kleików przygotowanych z wodą wodociągową oraz wodą destylowaną sztucznie utwardzoną do 10° i 15° niem., za pomocą $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Ten ostatni pomiar zastosowano również do skrobi utlenionej przy użyciu 0,475% czynnego chloru. Woda lub roztwory użyte do badania lepkości posiadały następujące wartości pH:

- woda destylowana 5,6,
- woda wodociągowa 7,3,
- woda destylowana utwardzona 5,6.

Tabela 1

Lepkości kleików utlenionej skrobi acetylowanej, przygotowanych z roztworów wody destylowanej, wody destylowanej z dodatkiem 1% Na_2CO_3 , wody destylowanej utwardzonej do 10° niem. oraz wody wodociągowej

Viskosität der oxydierten azetylierten Stärkekleister, vorbereitet aus den Lösungen des destillierten Wassers, des destillierten Wassers mit einer Zugabe von 1% Na_2CO_3 , des bis 10° gehärteten destillierten Wassers und des Leitungswassers

Rodzaj próby	Procent Cl_2 przy utlenianiu	Lepkość kleiku (cp)	pH kleiku	Z dodatkiem 1% Na_2CO_3	
				lepkość kleiku (cp)	pH
Z wodą destylowaną	0,30	253	5,0	142	6,4
	0,35	210	5,1	97	6,3
	0,40	162	5,1	68	6,1
	0,45	125	5,1	46	6,0
	0,475	122	5,0	19	6,0
	0,50	104	5,0	15	6,1
	0,56	92	5,0	8,5	6,1
	0,60	85	4,9	5,5	6,2
Z wodą destylowaną, utwardzoną do 10° niem.	0,45	66	5,2		
	0,475	59	5,2		
Z wodą wodociągową, pH 7,2, twardość 15° niem.	0,45	11	6,9		

Średnie wyniki pomiarów lepkości skrobi acetylowanej podano w tabeli 1. Z zawartych w tabeli 1 danych wynika, że przez dodatek Na_2CO_3 do kleiku uzyskuje się znaczny spadek lepkości przy jednoczesnym wzroście pH. Użycie wody sztucznie utwardzonej do przygotowania kleiku powoduje również wyraźne obniżenie lepkości. Przy użyciu wody wodociągowej o twardości 15 niem. i pH 7,2 uzyskano bardzo znaczne obniżenie lepkości, przy równocześnie wyższym pH kleiku w porównaniu do prób przeprowadzonych na wodzie destylowanej. Wyniki te są zgodne z przytaczanymi w literaturze badaniami wpływu twardości wody na lepkość skrobi niemodyfikowanej, w których również notowano znaczny spadek lepkości [2, 3, 4].

Dodatkowo przeprowadzono badania z zastosowaniem 0,5, 0,75 i 1,5% Na_2CO_3 oraz z NaHCO_3 , użytym w miejsce Na_2CO_3 . Zmiany ilości dodawanego Na_2CO_3 dawały odpowiednio niższe lub wyższe wartości pH oraz lepkości, potwierdzając słuszność powyższych założeń. Przy zastosowaniu odpowiednio wyższych ilości NaHCO_3 uzyskano podobne wyniki wzrostu pH i obniżenia lepkości, jak w przypadku Na_2CO_3 . Przeprowadzone pomiary wykazały, że przez zmianę pH możliwe jest stosunkowo znaczne obniżenie lepkości skrobi utlenionych i acetylowanych.

Stwierdzono, że roztwory koloidalne skrobi utlenionej wykazują z biegiem czasu szybki wzrost lepkości, który ze względów praktycznych jest często niepożądany. W takich przypadkach korzystne byłyby preparaty o stabilnej lepkości. Zagadnieniem tym zajmowano się w drugiej grupie badań. Skrobię utleniono podchlorynem sodowym w ilości 3,2% czynnego chloru w przeliczeniu na suchą masę skrobi przy pH 7 i 10, które regulowano 3% roztworem NaOH. Reakcje prowadzono do całkowitego zużycia środka utleniającego w temperaturach 20, 25,

Tabela 2

Lepkość koloidalnych roztworów skrobi utlenionych w zależności od upływu czasu
Viskosität der kolloidalen oxydierten Stärkelösungen, je nach dem Zeitablauf

Rodzaj próby	pH reakcji	Temperatura reakcji °C	Lepkość (cP) po		
			0 godz.	3 godz.	24 godz.
Skrobia utleniona	7,0	35	78	85	115
Skrobia utl. + H_2SO_3	7,0	35	67	71	83
Skrobia utleniona	10,0	35	138	170	996
Skrobia utl. + H_2SO_3	10,0	35	89	118	333
Skrobia utleniona	10,0	30	99	136	żel
Skrobia utl. + H_2SO_3	10,0	30	88	91	647
Skrobia utleniona	10,0	25	85	100	615
Skrobia utl. + H_2SO_3	10,0	25	59	60	103
Skrobia utleniona	10,0	20	81	90	760
Skrobia utl. + H_2SO_3	10,0	20	69	76	625

Tabela 3

Lepkość koloidalnych roztworów skrobi utlenionych oraz skrobi utlenionych acetylowanych w zależności od upływu czasu oraz stopnia utleniania i acetylowania

Viskosität der Lösungen der kolloidalen oxydierten Stärken sowie der oxydierten azetylierten Stärken, je nach dem Zeitablauf und dem Oxydierungs- und Azetylierungsgrad

Stopień podsta- wienia grupami acetylowymi	Pomiar po godz.	Procent czynnego chloru		
		0,3	0,43	0,56
		lepkość (cP)		
0	1/2	510	360	180
	1	żel	żel	żel
	2	„	„	„
	24	„	„	„
	48	„	„	„
0,025	1/2	770	380	205
	1	710	330	180
	2	680	290	170
	24	930	470	325
	48	1 310	600	410
0,1	1/2	860	400	230
	1	810	370	190
	2	790	370	190
	24	820	380	200
	48	840	390	210
0,2	1/2	140	120	40
	1	135	105	40
	2	130	105	40
	24	130	115	45
	48	130	115	45

30 i 35°C. Po zakończeniu utleniania doprowadzono wodną zawiesinę do pH 6,5 za pomocą 10% roztworu HCl. Otrzymaną w ten sposób zawiesinę dzielono na dwie części i do jednej wprowadzono 0,12% H₂SO₃ w przeliczeniu na suchą masę skrobi. Partię z dodatkiem H₂SO₃ po wymieszaniu pozostawiono na 1/2 godz, po czym, podobnie jak i pozostałą część, odsączono pod próżnią na lejku piankowym, przemywano kilkakrotnie wodą i suszono.

Dla otrzymanych skrobi utlenionych oznaczono lepkość w wiskozymetrze Höpplera w temp. 20°C, przygotowując według podanego poprzednio sposobu 20% roztwór skrobi.

W tabeli 2 przedstawiono wyniki lepkości kleików świeżo przygotowanych oraz po 3 i po 24 godzinach. Z danych ujętych w tabeli 2 wynika, że dodatek SO₂ powodował, obok niewielkiego spadku lepkości początkowej, wzrost stabilności. Znaczny wpływ na lepkość posiada pH reakcji utleniania i przy pH 7 otrzymano

najniższą lepkość początkową, przy jednocześnie dobrej jej stabilności, nawet bez wprowadzenia SO_2 do produktu.

Skrobie o niższym stopniu utleniania, niezależnie od tego czy były traktowane kwasem siarkowym, czy nie, nie wykazują stabilności lepkości i przy odpowiednim stężeniu szybko tężeją.

W dalszych doświadczeniach badano wpływ acetylacji na stabilność lepkości skrobi utlenianej. W tym celu skrobię utleniano mniejszymi ilościami podchlorynu sodowego, acetylując do stopnia podstawienia 0,025, 0,1 i 0,2. Wyniki pomiarów wskazujące duży wpływ acetylacji na utrzymanie stałej lepkości skrobi utlenionej ilustruje tabela 3. Wyniki te wskazują również, że już niewielkie podstawienie grupami acetylowymi powoduje zahamowanie szybkości wzrostu lepkości skrobi utlenionej, a przy podstawieniu 0,1 i większym otrzymuje się praktycznie produkty o niezmiennej lepkości.

LITERATURA

- [1] Potze J., Hiemstra P.: Über den Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Oxydation der Kartoffelstärke mit Hypochl. rit. Die Stärke 1963, 15, (6) 217.
- [2] Tegge G., Kempf W.: Der Einfluss der Wasserhärte auf die Viskosität von Kartoffelstärke. Die Stärke 1961, 13 (8) 292.
- [3] Wegner H., Winkler S.: Viskositätsanforderungen und Viskositätmessungen bei Kartoffelstärke. Die Stärke 1954, 6, (8) 187.
- [4] Winkler S.: Eigenschaften und Bedeutung der H. — Stärken. Die Stärke 1961, 13 (9) 319.

Л. Менжиньски, Я. Павляк

СТАБИЛЬНОСТЬ ВЯЗКОСТИ И ВЛИЯНИЕ pH НА ВЯЗКОСТЬ ОКИСЛЕННОГО И АЦЕТИЛИРОВАННОГО КРАХМАЛА

Резюме

Исследовано зависимость между pH и вязкостью ацетилированного окисленного крахмала. Крахмал окислено при помощи гипохлорита натрия, применяя разные количества активного хлора (от 0,4-0,6%), а также температуры окисления (от 20-25°). Затем крахмал ацетилировано уксусным ангидритом.

В продукте обследовано вязкость методом Геплера а также pH. С целью утверждения влияния на вязкость ацетилированного крахмала прибавляли к клейстеру растворы углекислого натрия утверждая значительное уменьшение вязкости с относительно небольшим увеличением pH.

Подтверждено также зависимость вязкости окисленного и ацетилированного крахмала к pH воды употребленной для измерения вязкости. Проведено опыты с водой из водопровода с высшим pH чем в дистиллированной воде, отмечая снижения вязкости, что имеет практическое значение. Для исследований по поводу изменений вязкости растворов окисленного крахмала, спустя некоторое время, применяли крахмал окисленный гипохлоритом натрия. К некоторым опытам введено SO_2 . Измерения вязкости выполнено методом Геплера оставляя приготовленный раствор для разных периодов времени с 1 до 24 часов.

Подтверждено значительное увеличение вязкости в опытах без прибавления SO_2 . Меньший прирост вязкости обнаружено в опытах с прибавлением SO_2 , а также окислённых в низших pH.

L. Meżyński, J. Pawlak

DIE ZÄHIGKEITSTABILITÄT UND DER PH-EINFLUSS AUF DIE VISKOSITÄT OXYDIERTER UND AZETYLIERTER STÄRKE

Z u s a m m e n f a s s u n g

Es wurde die Abhängigkeit zwischen pH-Wert und Viskosität azetylierter Oxystärke untersucht.

Die Stärke wurde mittels Natriumhypochlorid bei Verwendung verschiedener Mengen von aktivem Chlor, von 0,4—0,6% oxydiert, wobei die Oxydationstemperatur 20—35°C betrug. Hierauf wurde die Stärke mittels Essigsäuranhydrid azetyliert.

Im erhaltenem Produkte wurde die Viskosität (bei Anwendung der Höppler-Methode) und der pH-Wert bestimmt.

Um den Einfluss des pH-Wertes auf die Zähigkeit der azetylierten Stärke zu untersuchen wurde dem Stärkekleister Natriumkarbonatlösung hinzugegeben, wobei eine bedeutende Viskositätsabnahme der Stärkelösung bei einer verhältnismässig kleinen Erhöhung des pH-Wertes festgestellt wurde.

Es wurde auch die Abhängigkeit der Viskosität oxydierter und azetylierter Stärke von der Qualität des Wassers, welches zur Zähigkeitsmessung gebraucht wurde, untersucht. Bei Versuchen mit Leitungswasser von höherem pH-Wert als bei destilliertem Wasser beobachtete man eine Viskositätserniedrigung was praktische Bedeutung besitzt.

Für Untersuchungen von Viskositätsänderungen von Lösungen oxydierter Stärke zu verschiedenen Zeiten wurde mit Natriumhypochlorid oxydierte Stärke angewandt. Zu einigen Proben wurde SO_2 hinzugegeben. Zur Viskositätsmessung wurde die Höppler-Methode angewandt, wobei die vorbereiteten Lösungen längere Zeit, von 1—24 Stunden, sich selbst überlassen blieben.

Es wurde eine bedeutende Viskositätserhöhung bei Proben ohne SO_2 -Zugabe festgestellt. Ein kleinerer Viskositätszuwachs wurde bei Versuchen mit SO_2 -Zugabe, wie auch bei niedrigeren pH-Werten oxydierter Stärken beobachtet.