

TERESA FORTUNA, LESŁAW JUSZCZAK

WYKORZYSTANIE PIKNOMETRU HELOWEGO DO POMIARU GĘSTOŚCI SKROBI

Streszczenie

Oznaczono gęstość skrobi różnego pochodzenia przy użyciu piknomietru helowego. Najwyższą jej wartość wśród skrobi naturalnych miała skrobia ziemniaczana – $1,5176 \text{ g/cm}^3$, a najniższą kukurydziana – $1,5032 \text{ g/cm}^3$. Stwierdzono również niewielki wpływ procesu odtłuszczenia skrobi na jej gęstość. W przypadku skrobi pszennej odtłuszczonej w temperaturze 80°C gęstość nieznacznie zmalała, a w pozostałych skrobiach odtłuszczonych wzrosła. Największą gęstość po odtłuszczeniu miała skrobia owsiana (temperatura ekstrakcji – 80°C) – $1,5196 \text{ g/cm}^3$. Wartości odchyłeń standardowych dla pomiarów gęstości wynosiły od $0,0002$ do $0,0016 \text{ g/cm}^3$, a współczynników zmienności od $0,01$ do $0,1 \%$, co świadczy o wysokiej dokładności tej metody.

Wstęp

W przemyśle spożywczym do pomiaru gęstości surowców i produktów żywnościowych w stanie ciekłym najczęściej stosuje się areometry, które są wyskalowane w odpowiedniej temperaturze, w której należy dokonywać odczytu. Przy pomiarach w innej temperaturze należy uwzględnić odpowiednie poprawki. Czułość areometrów jest duża, a pomiary nie są skomplikowane, dzięki czemu są one szeroko stosowane [1].

Drugą grupą metod pomiaru gęstości są metody piknometryczne. Pomiar polega na porównaniu masy tej samej objętości cieczy o nieznannej gęstości z masą wody o tej samej objętości i w tej samej temperaturze. Dokładność pomiarów w metodach piknometrycznych może wynosić nawet 10^{-5} [4]. Metodami tymi można również oznaczać gęstość względną materiałów sypkich np. skrobi. Niedogodnością tych metod jest konieczność ustalania stałej temperatury pomiaru. W przypadku pomiarów gęstości ciał sypkich wątpliwość budzi dokładność pomiaru objętości, co wynika z pewnej porowatości tych ciał.

Do pomiarów gęstości ciał stałych może być wykorzystywana waga hydrostatyczna, której zasada działania opiera się na prawie Archimedesesa. Maksymalna dokładność pomiarów wynosi 10^{-4} [1], chociaż ściśle wyznaczenie objętości wypartej wody może budzić pewne wątpliwości.

Gęstość skrobi pszennej w przybliżeniu wynosi ok. $1,6 \text{ g/cm}^3$ w środowisku bezwodnym, a przy wilgotności równoważnej ok. $1,5 \text{ g/cm}^3$, przy czym wartości te zależą od pochodzenia skrobi oraz metody i warunków pomiarów [3, 10]. Nowotny [9] podaje dla skrobi ziemniaczanej gęstość – $1,65 \text{ g/cm}^3$. Gambuś w badaniach nad polskimi rodami pszenżyta [5] oznaczyła ich gęstość przy użyciu piknometru Reischauera stosując bezwodny alkohol etylowy jako fazę ciekłą. Średnia gęstość skrobi pszenżytniej wynosiła $1,6268 \text{ g/cm}^3$. W badaniach Dengate i wsp. [3] oznaczono gęstość skrobi pszennej przy różnej wilgotności ziaren i dla różnych frakcji. Dla skrobi odwadnianej w próżni nad P_2O_5 gęstość wynosiła $1,59 \text{ g/cm}^3$ dla frakcji dużych ziarenek oraz $1,60 \text{ g/cm}^3$ dla frakcji ziarenek małych. Przy wilgotnościach zbliżonych do równoważnej średnia gęstość skrobi wynosiła $1,52 \text{ g/cm}^3$ (wilgotność 10%) i $1,48 \text{ g/cm}^3$ (wilgotność 15%). Dla skrobi o zawartości wody 45% gęstość wynosiła $1,35 \text{ g/cm}^3$. Podobne wyniki uzyskał Wąchalewski [11] badając różne rodzaje skrobi odnośnie ziarnistości frakcji różniących się ciężarem właściwym. Uzyskane wartości gęstości wahały się w granicach $1,48$ – $1,50 \text{ g/cm}^3$.

Nowoczesnym przyrządem o dużej dokładności do oznaczania gęstości jest piknometr helowy. Dotychczas brak jest w literaturze informacji odnośnie wykorzystania go do pomiaru gęstości skrobi.

Dlatego w niniejszej pracy postanowiono oznaczyć gęstość skrobi różnego pochodzenia przy użyciu piknometru helowego, oraz określić wpływ odtłuszczenia skrobi na jej gęstość.

Material i metody

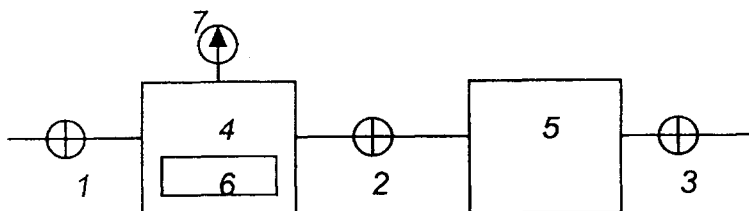
Materiałem badawczym były następujące skrobie: ziemniaczana „Superior” produkcji ZPZ Piła, pszenna i kukurydziana produkcji niemieckiej oraz skrobia owsiana produkcji fińskiej.

Skrobie odtłuszczano dwoma metodami: w pierwszej działając na próbkę 75% n-propanolem w temperaturze 80°C w trzech cyklach (dwa razy po trzy godziny i raz cztery godziny) [8]. W drugiej metodzie wykorzystywano do ekstrakcji mieszaninę chloroform, metanol, woda (w stosunku 3:2:1) w temperaturze 25°C również w trzech cyklach (trzy razy po cztery godziny) [6].

Pomiarów gęstości dokonywano przy pomocy piknometru helowego Accu-Pyc 1330 firmy Micromeritics. Metoda ta polega na wykorzystaniu helu dla dokładnego

zmierzenia objętości próbki. Hel zapełnia pory materiału znacznie szybciej i dokładniej w porównaniu do cieczy (metody piknometryczne, waga hydrostatyczna).

Podstawowymi elementami przyrządu (rys. 1) są dwie komory o ściśle określonej objętości: komora pomiarowa (4) i komora ekspansyjna (5). Ponadto przyrząd jest wyposażony w trzy zawory: zawór doprowadzający hel z butli do komory pomiarowej (1), zawór wyrównawczy pomiędzy komorami (2) oraz zawór odprowadzający hel i wyrównujący ciśnienie do ciśnienia atmosferycznego (3). Badana próbka (6) umieszczona jest w komorze pomiarowej wyposażonej w precyzyjny manometr (7) [7].



Rys. 1. Schemat działania piknometrów helowego [7].

Zależność pomiędzy ciśnieniem a objętością helu ujęta w prawie gazowym pozwala na określenie objętości materiału.

$$V_{\text{SKROBI}} = V_1 - V_2 / (P_1 - P_A) / (P_2 - P_A) - 1 \quad [7]$$

gdzie: V_1 – objętość komory pomiarowej,
 V_2 – objętość komory ekspansyjnej,
 P_1 – ciśnienie ładowania,
 P_2 – ciśnienie wyrównania,
 P_A – ciśnienie atmosferyczne.

W celu usunięcia wody, przed pomiarem próbki suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 30°C. Dla porównania wyników dokonano jednego pomiaru gęstości dla skrobi ziemniaczanej nie suszonej.

W omawianym przyrządzie naczynie pomiarowe ma objętość ok. 10 cm³ i aby zapewnić dokładność pomiarów próbka powinna wypełniać naczynie do 2/3 jego objętości. Przed pomiarem badaną próbkę wielokrotnie przepłukuje się czystym helem w celu desorpcji innych gazów. Właściwe pomiary gęstości przyrząd wykonuje w trybie automatycznym, sterowany za pomocą mikroprocesora. Liczbę płukań, ilość indywidualnych pomiarów, szybkość ekwilibracji ciśnień oraz opis próbki wprowadza się do programu przy pomocy klawiatury. Do programu wprowadza się również masę próbki oznaczoną na wadze analitycznej. W trakcie pomiaru próbka znajduje się praktycznie

cały czas w tej samej temperaturze. Po zakończeniu pomiaru, który dla pięciu płukań i pięciu powtórzeń trwa około 30 minut, wyniki pomiarów są drukowane automatycznie. Sprawozdanie takie zawiera zmierzone objętości próbki, obliczone gęstości i ich średnie oraz odchylenia standardowe. Należy również zwrócić uwagę na fakt, że przyrząd określa objętość próbki uwzględniając rzeczywistą objętość materiału oraz objętość porów zamkniętych do których hel nie ma dostępu [7]. W przypadku materiałów drobnoziarnistych takich jak skrobia, nie ma to większego znaczenia i gęstość oznaczona metodą helową powinna być taka sama jak oznaczona metodą piknometryczną. W przypadku oznaczania gęstości próbek gruboziarnistych lub kawałkowych, posiadających pory zamknięte wyniki pomiarów objętości będą wyższe, o sumaryczną objętość porów zamkniętych, co wpłynie na wyższe wyniki gęstości. Problem ten można rozwiązać dokładnie mieląc próbkę przed pomiarem.

Wyniki i dyskusja

Tabela 1 zawiera przykładowe sprawozdanie z pomiarów gęstości skrobi ziemniaczanej, dla której średnia objętość próbki z pięciu pomiarów wynosiła $5,0586 \text{ cm}^3$ (odchylenie standardowe $0,0013 \text{ cm}^3$), a średnia gęstość $1,5176 \text{ g/cm}^3$ (odchylenie standardowe $0,0004 \text{ g/cm}^3$). W tabeli 2 zestawiono oznaczone wartości gęstości dla różnych rodzajów skrobi oraz odchylenia standardowe i współczynniki zmienności [2]. Największą gęstością wśród skrobi naturalnych charakteryzowała się skrobia ziemniaczana i owsiana (odpowiednio $1,5176$ i $1,5174 \text{ g/cm}^3$), a najmniejszą skrobia kukurydziana – $1,5032 \text{ g/cm}^3$. Działanie rozpuszczalników i temperatury w procesach ekstrakcji tłuszczu oraz usunięcie większości lipidów nie wpłynęło w znaczący sposób na gęstość skrobi. W przypadku skrobi pszennej odtłuszczonej w temperaturze 25°C gęstość nieznacznie wzrosła o $0,0016 \text{ g/cm}^3$, natomiast odtłuszczonej w temperaturze 80°C – zmalała o $0,0050 \text{ g/cm}^3$ w stosunku do skrobi wyjściowej. Odtłuszczone skrobie kukurydziane i owsiane charakteryzowały się nieznacznie wyższą gęstością niż odpowiednie skrobie naturalne. Największy wzrost gęstości (o $0,0053 \text{ g/cm}^3$) zaobserwowano dla skrobi kukurydzianej odtłuszczonej w temperaturze 25°C . Zamieszczone w tabeli wartości odchylenia standardowych i współczynników zmienności pomiarów liczonych jako stosunek odchylenia standardowego do wielkości mierzonej świadczą o wysokiej dokładności pomiarów wykonanych tą metodą. Wartość odchylenia standardowych wahała się w granicach od $0,0002$ do $0,0016 \text{ g/cm}^3$, a współczynników zmienności od $0,01$ do $0,1\%$.

Dla stwierdzenia wpływu zawartości wody na pomiar gęstości, oznaczono gęstość skrobi ziemniaczanej nie suszonej w suszarce próżniowej tj. przy jej wilgotności równowaznej. Gęstość ta wynosiła $1,4772 \text{ g/cm}^3$ (tabela 2). Różnica w gęstości wynikała nie tylko z obecności wody w badanej próbce, która ma znacznie niższą gęstość,

ale również z faktu, że woda zawarta w skrobi utrudnia desorpcję innych gazów podczas płukania helem, a także może mieć wpływ na dokładny pomiar objętości badanej próbki.

Tabela 1

Wyniki pomiaru gęstości skrobi ziemniaczanej

Numer pomiaru	Objętość próbki [cm ³]	Odchylenie od średniej [cm ³]	Gęstość próbki [g/cm ³]	Odchylenie od średniej [g/cm ³]
1	5,0572	-0,0015	1,5180	0,0004
2	5,0591	0,0004	1,5175	-0,0001
3	5,0591	0,0005	1,5175	-0,0002
4	5,0575	-0,0011	1,5179	0,0003
5	5,0603	0,0016	1,5171	-0,0005

Średnia objętość: 5,0586 cm³, odchylenie standardowe: 0,0013 cm³

Średnia gęstość: 1,5176 g/cm³, odchylenie standardowe: 0,0004 g/cm³

Tabela 2

Średnie gęstości, odchylenia standardowe i współczynniki zmienności dla różnych rodzajów skrobi

Rodzaj skrobi	Gęstość średnia* [g/cm ³]	Odchylenie standardowe [g/cm ³]	Współczynnik zmienności** [%]
Skrobia ziemniaczana nie suszona	1,4772	0,0002	0,01
Skrobia ziemniaczana	1,5176	0,0004	0,03
Skrobia pszenna	1,5081	0,0002	0,01
Skrobia pszenna odtłuszczona w 25°C	1,5097	0,0004	0,03
Skrobia pszenna odtłuszczona w 80°C	1,5031	0,0004	0,03
Skrobia kukurydziana	1,5032	0,0005	0,03
Skrobia kukurydziana odtłuszczona w 25°C	1,5085	0,0004	0,03
Skrobia kukurydziana odtłuszczona w 80°C	1,5034	0,0009	0,06
Skrobia owsiana	1,5174	0,0016	0,10
Skrobia owsiana odtłuszczona w 25°C	1,5187	0,0015	0,10
Skrobia owsiana odtłuszczona w 80°C	1,5196	0,0011	0,07

* średnia z pięciu pomiarów

** liczony jako stosunek odchylenia standardowego do wielkości mierzonej

Wnioski

Piknometr helowy doskonale nadaje się do pomiaru gęstości skrobi w stanie suchym. Warunkiem uzyskania dokładnych pomiarów jest skuteczne wysuszenie próbek do stałej masy. W porównaniu do innych metod pomiary przy użyciu piknometru helowego są szybsze i mniej skomplikowane.

Stwierdzono również niewielki wpływ procesu odtłuszczenia skrobi na jej gęstość.

LITERATURA

- [1] Budślawski J., Drabent Z.: Metody analizy żywności, WNT, Warszawa 1972.
- [2] Bożyk Z., Rudzki W.: Metody statystyczne w badaniu jakości produktów spożywczych i chemicznych, WNT Warszawa 1977.
- [3] Dengage H.N., Baruch D.W., Meredith P.: The Density of Wheat Starch Granules: A Tracer Dilution Procedure for Determining the Density of an Immiscible Dispersed Phase, *Starch/Stärke*, **30**, 1978, 80.
- [4] Fortuna T., Gibiński M., Nowotna A., Ćwiczenia z analizy żywności, Skrypt AR w Krakowie, 1986.
- [5] Gambuś H.: Charakterystyka fizykochemicznych właściwości skrobi polskich rodów pszenżyta (*Triticale*), praca doktorska, Kraków 1983.
- [6] Gibiński M., Pałasiński M., Tomasik P.: Physicochemical Properties of Defatted Oat Starch, *Starch/Stärke*, **45**, 1993, 354.
- [7] Kielski A., Wodnicka K.: Pomiar gęstości materiałów ceramicznych metodą helową, *Materiały Ogniotrwałe*, **2**, 1994, 56.
- [8] Morrison W.R.: Starch Lipids: A Reappraisal, *Starch/Stärke*, **33**, 1981, 408.
- [9] Nowotny F.: Skrobia, WNT Warszawa 1969.
- [10] Sikorski Z., Drozdowski B., Samotus B., Pałasiński M.: Chemia żywności, PWN, Warszawa 1988.
- [11] Wąchalewski T.: Frakcjonowanie ziarn skrobiowych na klasy o różnej wielkości i ciężarze właściwym, *Zeszyty Naukowe AGH*, **645**, 1977.

USAGE OF HELIUM PYCNOMETER FOR THE STARCH DENSITY MEASUREMENT

Summary

Using helium pycnometer the starch density of different origin was determined. The highest its value among natural starches was for the potato starch – 1,5176 g/cm³, but the lowest for the maize starch – 1,5032 g/cm³. It was also discovered that the process of starch removal of fat had a little influence on its density. Considering the defatted wheat starch in the temperature 80°C the density was slightly decreased, but increased in case of the rest of defatted starches. The greatest density after defatting had oat starch (the extraction temperature – 80°C) – 1,5196 g/cm³. The values of standard deviations for the density measurement were from 0,0002 to 0,0016 g/cm³, but the variability coefficient from 0,01 to 0,1%, what testify that this method is very accurate. ☒