

Keményítő vízfelvételének meghatározására szolgáló módszerek vizsgálata

RAJKY ANTALNÉ ÉS ZUKÁL ENDRE
Műszaki Egyetem Élelmiszerkémiai Tanszék, Budapest

Érkezett: 1955. október 1.

Az Élelmiszerkémiai Tanszék távolabbi kolloidikai irányú célkitűzéseivel kapcsolatban szükségesnek bizonyult, hogy különböző anyagokon duzzadási vizsgálatokat végezzünk. Ezekkel a duzzadási vizsgálatokkal kapcsolatban többféle módszert tanulmányoztunk és ezekről a tanulmányokról szeretnénk beszámolni. A vizsgált anyagra vonatkozó sajátos megállapításokkal más helyütt foglalkozunk.

Modellanyagnak a keményítőt választottuk. A keményítő szemcsehalmazra használható módszereket más szemcsés szerkezetű, korlátoltan duzzadó anyagra (pl. liszt, pektin stb.) is alkalmazni lehet.

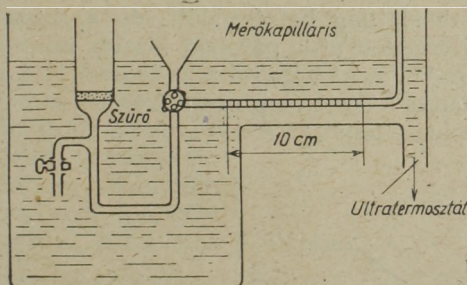
Ismeretes, hogy a xerogélek egyik csoportjának jellemző tulajdonsága, hogy bizonyos folyadékokat térfogatnövekedés közben képes felszívni anélkül, hogy alaktartó tulajdonságát elveszítené, csupán szilárdsága csökken és a liogélekre jellemző tulajdonságokat vesz fel. A száraz xerogélváz és a felvett folyadék térfogatának összege nagyobb, mint a megduzzadt rendszer térfogata, duzzadásnál tehát kontrakció lép fel. A duzzadó test környezetére nyomást fejt ki, valamint duzzadás közben hő szabadul fel (1.).

Kísérleteink folyamán a duzzadáskor felvett folyadék mennyiségét mértük (távolabbi vizsgálataink ugyanis a duzzadó anyagok folyadékmegkötő képességének vizsgálatával kapcsolatosak). Ennek meghatározása elvileg a következőképp történhet:

1. A felvett folyadék térfogatának mérése.
2. A felvett folyadék súlyának mérése (a duzzadó test súlynövekedésének mérése).

3. A duzzadó test méretnövekedésének meghatározása. (Ez utóbbi a folyadék kontrakciója miatt az előző adatoktól némileg eltérő eredményeket kell, hogy adjon.)

1. A legegyszerűbb és legközvetlenebb módnak látszik a felvett vízmennyiség térfogatának közvetlen meghatározása. Tekintettel arra, hogy ilyen jellegű mérésekre az irodalomban adatot nem találtunk, a porindrendszerek vízfelszívó képességének mérésére használt *Freundlich—Schmidt—Buzágh*-féle folyadék-felszívódásmérő készüléket használtuk, némileg módosított alakban. (1., 2.) (Lásd: 1. ábra.)

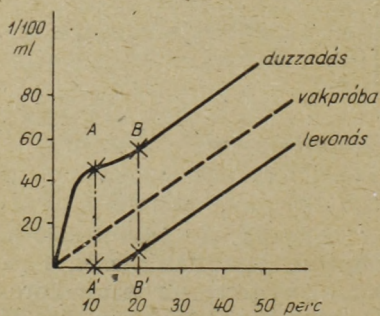


Módosított Freundlich-Schmidt-Buzágh-féle készülék

1. ábra.

A mérést a következőképpen végeztük: A vízszintezett készüléket buborékmentesen megtöltöttük desztillált vízzel, a szűrőlapra — azt teljesen befedő — keményített szűrőpapír-koronogot (pl. kromatográfiás szűrőpapír) helyeztünk. Miután a készülék átvette a termosztát hőfokát, a víznívót a mérőkapillaris 0 osztályzatára állítottuk be. A szűrőlap és a kapillaris egymáshoz viszonyított helyzete olyan, hogy ennél a beállításnál a víznívó a szűrőlap felső részén valamivel (fél kapillaris átmérő) túler. A lemert keményítőt egyenletesen elterítettük a szűrőpapíron. Olyan mennyiségeket mértünk be, hogy a felszívott vízmennyiség a kapillarisban jól mérhető legyen. Ez a megadott készülék-méret mellett, keményítőre kb. 0,1 g. A por beszórása után elinduló folyadékszál helyzetét időről időre meghatároztuk, az egyenlőtlen duzzadás elkerülése végett a keményítőpépet minden leolvasás után üvegbottal elegyengettük. Ezzel a módszerrel a folyadékfelvétel sebessége és az egyensúlyi állapothoz tartozó vízmennyiség egyaránt mérhető.

Természetszerűleg azonban így a duzzadás menetének csak az a szakasza vizsgálható, amelyik elég gyorsan folyik le ahhoz, hogy a párolgás által okozott folyadékvesztés nem zavarja meg. Ez alacsony hőfokon 24 óra nagyságrendű, 80 C° körül nem tehet ki többet fél óránál. Ilyen nagy hőfokon, ahol anyagbetétel nélkül is elmozdul a folyadékszál, a vakpróba segítségével meghatározott párolgás okozta folyadékszál elmozdulásokat le kell vonni az észlelt eredményekből. A 2. ábrán látható a vakpróba és a duzzadási kísérlet eredményeként nyert folyadékszál helyzet, az idő függvényében. A 85 C°-hoz tartozó görbe alakja mutatja, hogy az erős vízfelvétel végén, amikor a (gyors) duzzadás gyakorlatilag befejeződött, de a szemcsepép felszíne még nem nedvesedett át, a párolgás kisebb, mint a szabad szűrőfelszínről. Amikor a keményítő átnedvesedett, a szűrőre terített réteg nem mutat kísérleteink szerint észlelhető párolgási ellenállást. A párolgást tehát az A—B szakasz közepétől vettük teljes mértékben figyelembe és a duzzadás mértékéül az AA', vagy ami azzal egyenlőnek adódott: a BB' távolságot vettük.



2. ábra

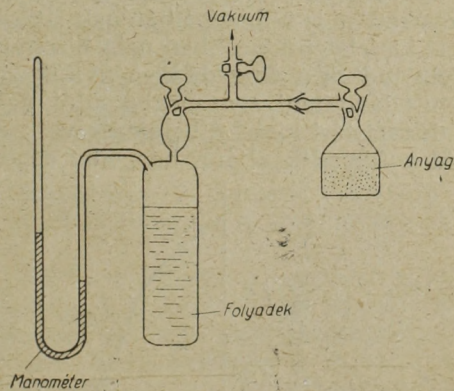
Ki kell térnünk arra az esetre, amikor duzzadás még nem lép fel, vagy kismértékű, a készülékben mért folyadéknívó elmozdulás tehát a porodinrendszer vízfelszívásának a következménye. Azt tapasztaltuk ugyanis, hogy a készülékben a keményítő kevesebb vizet vesz fel, mint amennyi a szemcsék közötti üregek kitöltéséhez szükséges,

amit a szárazon és vízben való térkitöltés egybevetéséből állapítottunk meg. Ez nyilván annak a következménye, hogy a szemcsék nedvesedése által előidézett szívóerőnek ellenszegül a folyadékoszlop súlya, így a szemcsehalmaz csak egy bizonyos magasságig tudja magát vízzel teleszívni. Ezt a körülményt a szemcsék adherált folyadék rétegének számításánál figyelembe kell venni és a közvetlenül nyert értékeket a keményítő által befedett terület és a keményítő térkitöltésének segítségével korrigálni kell.

2. A felvett folyadékmennyiségnek a duzzadt anyag súlynövekedéséből való meghatározása.

Ilyen módszert célszerű használnunk, ha a duzzadó anyag-
nak a folyadék gőzeivel való kölcsönhatását akarjuk vizsgálni.
Ekkor elérhető, hogy a gőzzel való kölcsönhatással a duzzadásra
képes szemcséből álló porodinrendszerek szemcséinek folyadék-
felvételét meghatározhassuk anélkül, hogy a szemcsék közeit
kitöltő, vagy a szemcsék területeire tapadó folyadékréteget eh-
hez a folyadékmennyiséghez hozzámérnénk. Elkerülhetjük azt
is, hogy a szemcséknek a folyadékkal való közvetlen kölcsönha-
tása révén egyes anyagok kioldásával vagy beszívódásával a
duzzadási viszonyok meg-
változzanak. Ez különösen
a duzzadás kezdeti szak-
szában jelentős, amikor a
duzzadás közben felvett
folyadékmennyiség nagy-
ságrendben megfelel az
előbb említett folyadék-
mennyiségnek.

Ez a módszer lényegé-
ben azonos a gőzadszorpcióra kidolgozott statikus
módszerrel (3.). Keményí-
tők vízfelvételének vizsgá-
latára az irodalomban azt
találtuk, hogy az anyagot
sóoldatokkal megfelelő ten-
zióra beállított, légtelení-
tett vacuum exsiccatorok-
ban tárolták (4.). Hogy különböző hőfokokon vegez-
hessünk vizsgálatokat és az idő-vízfelvétel görbe meghatározásához a
vizsgálandó anyagot gyakran le tudjuk mérni, mi ettől el-
térően a szintén gázadszorpcióra használt Zsigmondy—Bach-
mann-féle készüléket használtuk (1.) (3. ábra).

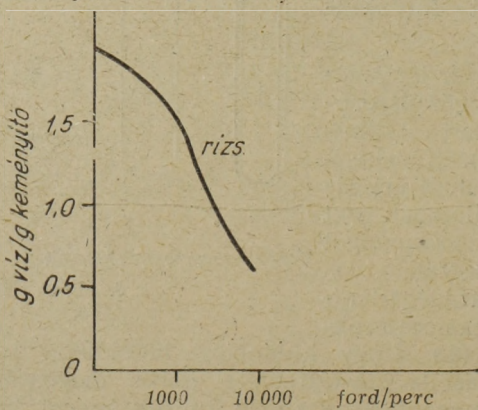


Zsigmondy-Bachmann-féle készülék

3. ábra

Telített gőztérben egyszerűbb módszerrel is végeztünk vizs-
gálatokat. A mérlegedényekben elterített anyagot egy celofánnal
lezárt szélesszájú pohárban (melegíthető), nagy szabad vízfel-
szín fölé helyeztük, tehát nem is alkalmaztunk légtelenítést.
Mindkét módszerrel csaknem egyező vízfelvételi eredményeket
kaptunk, azonban térfogatnövekedést még 72—80 órás 85 C°-on
való tárolás mellett sem észleltünk (mikroszkópos módszerrel
mérve) annak ellenére, hogy további súlynövekedés már nem
mutatkozott és a gőztérből felvett folyadék az előző módszerből

adódónál nagyságrenddel kevesebb volt. Ez arra mutat, hogy ha a vízzel való kölcsönhatáskor duzzadási jelenségekről egyáltalán szó lehet, ezen eredmények észleléséhez sokkal hosszabb idő szükséges, mint a statikus adszorbeáló módszerrel, vagy arra mutat, hogy a keményítőben nincsenek olyan méretű kapilláris üregek, melyekben a keményítő duzzasztására képes vízmennyiség kondenzálhatna. Abban az esetben, amikor a duzzadás közben felvett folyadék már jelentősen több, mint a tapadó, illetve hézagkitöltő folyadék, a súlynövekedés meghatározására a közvetlenül a folyadékkal kölcsönhatásba hozott anyag súlynövekedése is felhasználhatónak látszik. Ezzel kapcsolatban végzett kísérleteink azonban nem bizonyultak teljesen kielégítőnek. Nem tudtuk a duzzadt keményítőszemcsék közé beivódott vizet sem eltávolítani, sem megbecsülni, ugyanis a duzzadt keményítő a duzzasztási kísérlet befejezésével nem ülepedett maradék nélkül a folyadék aljára, ha pedig centrifugáltuk, a centrifugálás



4. ábra

által okozott mechanikai igénybevétel a duzzadt szemcsékbe szívódott víz egy részét is kiszorította és így a mért súlynövekedés erősen függvénye volt a centrifugálás sebességének, még aránylag kis fordulatszám esetén is (4. ábra).

3. A duzzadó test méretnövekedésének mérése.

Mivel a keményítőszemcsék nem alkotnak összefüggő testet, a méretnövekedés vizsgálata csakis mikroszkóppal lehetséges. Ahhoz, hogy a folyadékkal való kölcsönhatás időbeli lefutását vizsgálhassuk, két út áll rendelkezésünkre. Egyik: kiválasztott szemcséket vizsgálunk időről időre, a másik: egy szemcsehal-

mazból időnként megfelelő mintát veszünk és a mintákon elvégezve a méréseket, az átlagokat hasonlítjuk össze. A mi eszközeinkkel ez a második eljárás bizonyult megvalósíthatónak, ám-bár némileg több számlálási munkát igényel. Lényegében ezt az utat követik az irodalomban leírt módszerek is (5., 6.).

Tekintettel arra, hogy a mikroszkópos számlálásnál nem tudjuk áttekinteni az egész keményítőhalmaz pontos képét, csupán egy mintát számlálunk végig, szükséges, hogy a nyert eredmények megbízhatóságáról is ítéletet tudjunk mondani. Ezzel kapcsolatban a következő kérdések merülhetnek fel:

Milyen különbség lehetséges a megvizsgált minta és az eredeti keményítő szemcsehalmaz adott részecskeméretéhez tartozó gyakorisága között?

Mennyi részecske lemérésére van szükség előírtan kis különbség eléréséhez, tehát a számlálással nyert eredmények pontosságának biztosításához? Ez a kérdés lényegében az előző megfordítása.

Mennyiben térhet el a számlálással, ill. méréssel megállapított gyakoriság eloszlásból nyert középérték a szemcsehalmaz egészének közös értékétől?

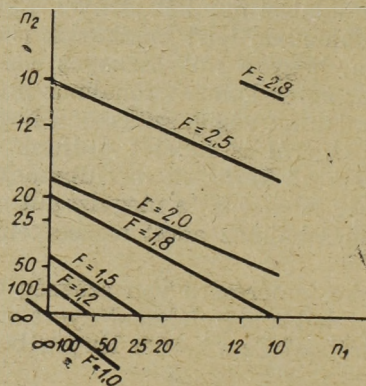
Ahhoz, hogy a kérdésekre választ adhassunk, vegyünk egyszerű eloszlást, amelyben pusztán két osztály szerepel. Ez az eset pl. amikor a keményítő szerkezet változását vizsgáljuk és nézzük polarizált fényben, hogy hány szemcsének tűnt el s hánynak maradt meg még a kettős törése. Legyen az összes szemcsék száma N , a kettőstörő szemcsék száma N' . A szórások összehasonlításánál használt Fisher-féle F érték segítségével megbecsülhetjük, hogy végtelen sok szemcséből álló halmaznál a kettőstörő szemcsék milyen aránya mellett (p_f) nyerhetünk egy N -szemcséből álló mintában 5%-os valószínűséggel *legfeljebb* N' kettőstörő szemcsét és a kettőstörő szemcsék milyen aránya mellett (p_a) nyerhetünk ugyanilyen mintában ugyanilyen valószínűség mellett *legalább* N' kettőstörő szemcsét. Levezetések mellőzésével (7):

$$p_f = \frac{A}{1+A} \quad A = \frac{N' + 1}{N - N'} F; \quad F: n_1 = 2(N' + 1) \quad n_2 = (N - N')$$

$$p_a = \frac{1}{1+A^*} \quad A^* = \frac{N - N' + 1}{N'} F^*; \quad F^*: n_1 = 2(N - N' + 1) \\ n_2 = 2N'$$

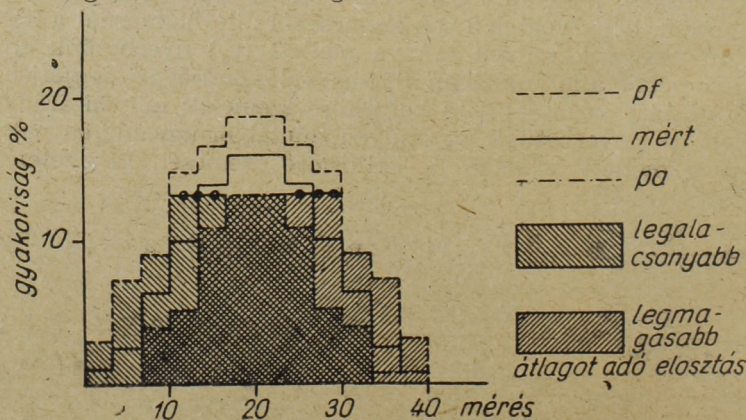
Ahol n_1 és n_2 az F -értéknek a táblázatokból való kikereséséhez

szükséges kétfajta szabadsági fok. Az F-értékekről némi tájékoztatást nyújt az 5. ábra.



5. ábra

A p_f és p_a értékét az eloszlások egyes tagjaira rendre meghatározva, az általunk mért eloszlás körül két burkoló eloszlást nyerünk. A szemcsehalmaz valódi méreteloszlásának 5%-os valószínűséggel (100 eset közül 95-ször) ezen burkoló eloszlások között kell feküdnie. A középértéket közrefogó két határértéket ezen burkoló eloszlássáv legkisebb és legnagyobb középértéket adó eloszlásából számított érték szolgáltatja (6. ábra). A kívánt pontosság eléréséhez szükséges N-re vonatkozóan a fenti kép-



6. ábra

letek kis átalakításával nyerhetünk némi tájékoztatást. Képezük az $N'/N = v$ viszonyt és helyettesítsük a képletekbe:

$$p_f = \frac{\left|v + \frac{1}{N'}\right| F}{1 - v + \left|v + \frac{1}{N'}\right| F} \quad p_a = \frac{v + \frac{1}{N'}}{v + \frac{1}{N'} + (1 - v) F^*}$$

Ha v állandósága mellett az N növekszik, az $1/N'$ 0-hoz tart s az ábrából láthatjuk, hogy az F 1-hez tart és így a p_f is és a p_a is v -hez közeledik. Az N megfelelő nagyra választásával tehát a p_f és p_a egyaránt tetszőleges közelségbe hozható egymáshoz.

Az így nyert eredmények a Freundlich—Buzágh-féle módszerrel nyert eredményeknél (különösen a nagyon duzzadó keményítőknél) nagyobbak, mutatva, hogy ez utóbbi módszerrel a duzzadás kezdeti szakasza mérhető és a szívóerő, amelyet a folyadék szál a duzzadás ellen kifejt, csakhamar egyensúlyba jut a duzzadási nyomással (ill. a készülék automatikusan csak annyi folyadékot ad át a duzzadó anyagnak, amennyit az éppen felszív).

Összehasonlítás kedvéért összefoglaltunk néhány 85 C°-on mért eredményt az alábbi táblázatban:

1. táblázat

Megnevezés	1 g. légszáraz keményítő által felvett nedvesség g.-ban		Nedvesség %-ban Zsigmondy-Bachman készülékkel
	Freundlich-Buzágh f. készülékkel	Mikroszkóppal	
Buzakeményítő	8,8	45,0	0,38
Kukoricakeményítő	12,7	20,0	0,30
Rizskeményítő	7,4	9,0	0,26

Köszönetet kell mondanunk Telegdy-Kováts László professzorunknak tanácsaiért és segítségéért.

ÖSSZEFOGLALÁS:

A dolgozat ismertet néhány, a korlátoltan duzzadó, porszerű anyagok vízfelvételének vizsgálatára használható módszert. Megállapítja, hogy a folyadékkal közvetlen érintkezés által felvett folyadékmennyiség okozta súlygyarapodás mérésén alapuló módszer nehézségekbe ütközik, a többi módszer használata előnyösebb. Az egyes módszerekkel nyert eredmények egymástól eltérnek. Vizsgálja az eltérés okaát és rámutat arra, hogy az eltérésekből a vízfelvétel természetére vonatkozó következtetéseket is lehet vonni.

Végezetül bemutat egy módszert, mellyel a szemcsehalmaz számlálással nyert eredmények kiértékelhetők.

A. Райки и Э. Зукал: Сопоставление методов для определения водопоглощаемости крахмала

В статье разбирается несколько методов применимых для определения водопоглощаемости порошкообразных веществ, с предельным набуханием. Авторы установили, что метод, обоснованный на измерении увеличения веса в связи с поглощением жидкости, при соприкосновении вещества с жидкостью, дает большие ошибки, а поэтому другие методы имеют преимущества.

Результаты полученные по разным способам имеют расхождение. Авторы исследования причины расхождения и установили, что из расхождений можно сделать заключение о сущности водопоглощения. В заключение предлагают способ, при помощи которого результаты, полученные при отсчитывании групп зерен, могут дать правильную оценку.

Frau A. Rajky—E. Zukál: Prüfung der Methoden zur Bestimmung der Wasseraufnahme von Stärke.

Die Mitteilung bespricht einige Methoden die sich zur Untersuchung der Wasseraufnahme von pulverförmigen in beschränktem Masse quellenden Substanzen eignen. Es wird festgestellt, dass die Messung der Gewichtserhöhung infolge der durch unmittelbare Berührung aufgenommenen Flüssigkeitsmenge Schwierigkeiten bereitet, die anderen Verfahren eignen sich besser. Die durch die einzelnen Verfahren erhaltenen Ergebnisse weichen von einander ab. Die Verfasser untersuchen die Ursache der Abweichung und weisen darauf hin, dass man auf Grund der Abweichungen auf die Natur der Wasseraufnahme folgern kann.

IRODALOM:

- (1) *Buzágh A.*: A kolloidika praktikuma, Budapest (1954.)
- (2) *Freundlich H., Schmidt G. és Lindau O.*: Kolloidchem. Beih. 36 (1932.) 43.
- (3) *Likov A. V.*: A szárítás elmélete, Budapest (1952.)
- (4) *Hellmann N. N. és Melvin E. H.*: Cereal Chem. 25. (1948.) 146.
- (5) *Stamberg O. E.*: Cereal Chem. 16. (1939.) 769.
- (6) *Kerr R. W.*: Chemistry and Industry of Starch, New York (1950.)
- (7) *Linder A.*: Statistische Methoden, Basel (1951.)