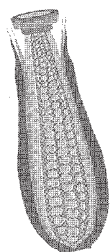


Rheologische Eigenschaften von Maisstärkepasten und -gelen

Rheological Properties of Maize Starch Pastes and Gels

Valérie Breton,
Jozef Korolczuk,
J.-H. Doublier,
J.-F. Maingonnat,
France



Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Analyse der Abhängigkeit von Gelierungskinetik und rheologischen Eigenschaften von Maisstärkegelen von der Schergeschwindigkeit während der Verkleisterung.

Maisstärkesuspensionen wurden im Ringspalt eines Rheometers unter konstanter Schergeschwindigkeit und bei 95 °C für 15 Minuten verkleistert und anschließend in ein Kegel-Platte-System übergeführt. Die Entwicklung von Speicher- (G') und Verlustmodul (G'') wurde während der Abkühlung von 90 °C auf 25 °C und für weitere 12 Stunden bei 25 °C bei einer Deformation $< 0,04$ und einer Frequenz von 1 Hz beobachtet.

1 Einleitung

Stärke findet aufgrund ihrer gelierenden Eigenschaften häufig als Lebensmittelzusatzstoff Verwendung, wobei zumeist eine wäßrige Suspension durch Erhitzen verkleistert und während des anschließenden Abkühlens verfestigt wird. Die Prozesse des Quellens, der Auflösung sowie der Gelierung von unterschiedlichen Stärken wurden schon des öfteren über rheologische Methoden beschrieben [1]–[9]. Rheologische Eigenschaften von Stärkepasten und -gelen sind sowohl von Herkunft und Konzentration der Stärke, Aufheiztemperatur und -zeit sowie von der Schergeschwindigkeit während der Verkleisterung abhängig [10]–[14].

2 Material und Methoden

2.1. Probenvorbereitung

5%ige Suspensionen von Maisstärke (Sigma) wurden in einem Viskosimeter mit Ringspalt-System (Rheomat-108E, Contraves, Switzerland; innerer $\varnothing = 35,5$ mm, Spaltweite 0,75 mm) mit konstanter Schergeschwindigkeit von 6 bzw. 600 s^{-1} bei einer Temperatur von 95 °C für 15 Minuten verkleistert.

2.2. Rheologische Messungen

Nach dem Verkleistern wurden die Stärkepasten in ein auf 90 °C vortemperiertes Kegel-/Platte-Rheometer (Carri-Med CS100, Rheo, UK; $\varnothing = 60$ mm, $\alpha = 4^\circ$) überführt; zur Vermeidung von Austrocknung wurde mit Paraffinöl überschichtet. Die Vermessung erfolgte während kontrollierter Abkühlung (1 °C/min) von 90 °C

The aim of this work was to analyze the gelation kinetic and the rheological properties of maize starch gels in relation with the shear rate applied during pasting.

Maize starch pastes were prepared by heating the 5 % starch suspensions at 95 °C during 15 minutes under constant shear rate in a coaxial cylinders viscometer. Then, they were transferred to a cone and plate rheometer. The evolution of storage modulus (G') and the loss modulus (G'') were studied during the cooling from 90 °C to 25 °C and for 12 hours at 25 °C, with a strain below 0.04 and the frequency of 1 Hz.

1 Introduction

Starches are often used as food ingredients because of their gelling properties. In most applications, starches are gelatinized by heating in presence of water and gelified while cooled. Rheological methods have often been used to follow the swelling, solubilization and gelation of different starches [1]–[9]. Rheological properties of pastes and gels depend on starch origin and concentration, heating temperature and time and on shearing intensity during pasting [10]–[14].

2 Materials and Methods

2.1. Preparation of pastes and gels

The maize starch was purchased from Sigma. Maize starch pastes were prepared by heating the 5 % starch suspension at 95 °C for 15 minutes under a constant shear rate (6 or 600 s^{-1}) in the coaxial cylinders viscometer type Rheomat-108E (Contraves, Switzerland). The diameters of the internal and external cylinders were 35.5 and 37.0 mm respectively.

2.2 Rheological measurements

After cooking the pastes were transferred to the cone and plate rheometer type Carri-Med CS 100 (Rheo, UK) preheated to 90 °C. The cone used had the diameter of 6 cm and the angle of 4°. To avoid evaporation, the cone was covered with a paraffin oil. The rheological behaviour of pastes and gels was monitored during the cooling (1 °C/min) from 90 to 25 °C and for 12 hours at 25 °C, under a strain below 0.04 and a frequency of 1 Hz.

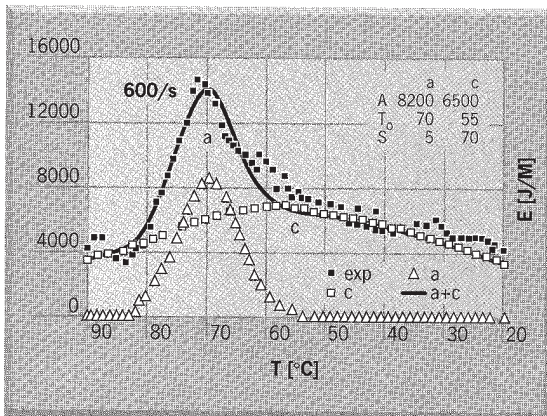


Abb. 4:

Verlauf der Fließaktivierungsenergie während der Abkühlung von Maisstärkepasten. ■: aus Mittelwerten des Speichermoduls ($n = 5$) nach der Methode der kleinsten Abweichungsquadratsumme berechnete E-Werte

Fig. 4:

Evolution of activation energy of flow during the cooling of maize starch pastes.

■: E values calculated by the least squares method from the averages of G' from five experiments

opaken, kompositen und elastischen Gels mit gequollenen Stärkekörnern eingebettet in einer makromolekularen Matrix [16].

Für die unter niedriger Schergeschwindigkeit verkleisterten Pasten konnte im Temperaturbereich zwischen 75 und 25 °C nur die langsame Phase beobachtet werden (Abb. 5). Der enge Peak (a) mit $T_0 = 95$ °C und $S = 2,5$ °C dürfte die Amylosepräzipitation innerhalb der durch den Scherprozeß nicht zerstörten Stärkekörner zeigen. Der kleine negative Peak (b) mit $T_0 = 81$ °C und $S = 2$ °C korrespondiert möglicherweise mit einem eventuellen Schrumpfen der Stärkekörner als Folge der Amylosepräzipitation; Amplitude und Standardabweichung bewegen sich jedoch im gleichen Größenverhältnis.

Während der Lagerung bei 25 °C steigt der Modul gemäß einer Reaktion erster Ordnung weiter an (Abb. 6):

$$G_t = G_i + (G_e - G_i) \{1 - \exp[-k(t - t_0)]\} \quad (3)$$

wobei G_t [Pa] den Komplexmodul zur Zeit t , G_i den Anfangswert von G^* , G_e den Gleichgewichtswert von G^* , t_0 [s] die Latenzzeit und k [s^{-1}] die Reaktionsratenkonstante darstellen.

Sowohl der Gleichgewichtswert des Speichermoduls als auch die Reaktionskonstanten scheinen unabhängig von der Scherbeanspruchung während des Erhitzens zu sein; ein signifikanter Unterschied besteht nur in der Latenzzeit. Schon zu Beginn der Lagerung bei 25 °C scheint die Gelbildung für hoch gescherte Proben weiter fortgeschritten zu sein. Nach 12 Stunden bei 25 °C erreichten die Gele etwa 95 % ihrer Gleichgewichtsfestigkeit. Die Unterschiede in der Gelbildungskinetik während des Abkühlens von 95 auf 25 °C und der Lagerung bei 25 °C stehen in Zusammenhang mit der intensiveren Freisetzung von Amylose und Amylopektin aus den gequollenen Stärkekörnern aufgrund höherer Scherbeanspruchung [6], [10], [17]. Sowohl die Gleichgewichtsfestigkeit der Gele als auch deren G''/G' -Verhältnis – die hauptsächlich vom Trockenmassegehalt, der Ionenstärke und der Hitzebehandlung abhängen – scheinen hingegen unabhän-

maximum temperatures (T_0) situated at 70 and 55 °C respectively. It suggests that the starch gelation process is composed by two phases: a rapid one and a slow one corresponding probably to the aggregation of the amylose and the amylopectin respectively [16], [17]. In fact, cooling starch pastes results in a rapid formation of an opaque elastic gel which can be regarded as a composite with swollen granules embedded in a macromolecular matrix [16].

For the pastes heated under low shear ($6 s^{-1}$), for the temperature range between 75 and 25 °C, only the slow phase is observed (fig. 5). The narrow peak (a) with $T_0 = 95$ °C and $S = 2.5$ °C might represent the amylose precipitation inside the starch grains, undamaged by the shear during cooking. The small negative peak (b) with $T_0 = 81$ °C and $S = 2$ °C might correspond to possible starch grains shrinking due to the precipitation of amylose, but its amplitude is of the same level as the standard deviation.

During the storage at 25 °C, the modulus continued to grow (fig. 6). Its evolution followed the kinetic of the first order reaction:

$$G_t = G_i + (G_e - G_i) \{1 - \exp[-k(t - t_0)]\} \quad (3)$$

where: G_t = complex modulus level (pa) after time t , G_i = initial level of the complex modulus, G_e = equilibrium level of the complex modulus, t_0 = latency time (s), and k = reaction rate constants were independent of the shear treatment during heating. The significant difference existed only in the latency time. Already at the beginning of the storage at 25 °C, the gelation seems to be more advanced for the high sheared samples. After 12 hours at 25 °C, the gels achieved about 95 % of their equilibrium firmness. The differences in the gelation kinetic during the cooling from 95 to 25 °C and during the storage at 25 °C are related to the more important amylose and amylopectin liberation from the swollen starch grains by high shearing [6], [10], [17]. But equilibrium firmness of gels and their G''/G' ratio seems to be independent on the shear rate applied during the cooking, probably because it depends mainly on dry matter content, ionic strength and heat treatment [3], [5], [6], [9], [10]–[14].

4 Conclusions

At 90 °C, the pastes can be considered as viscoelastic bodies with the G''/G' ratio below 0.4. This ratio decreased progressively to 0.1 at 25 °C and to 0.05 during 12 hours storage at 25 °C. At 90 °C, G' level

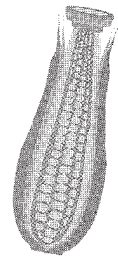
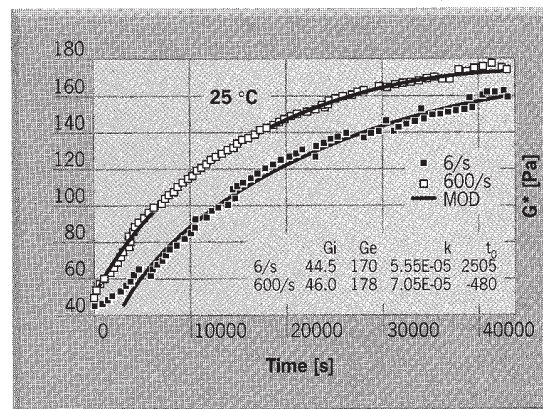


Abb. 6:
Verlauf des Komplexmoduls während 12stündiger Lagerung von Maisstärkepasten.
□, ■: Mittelwerte zweier Experimente;
—: mit der Methode der kleinsten Abweichungsquadratsumme an eine Reaktion erster Ordnung angepaßt

Fig. 6:
Evolution of storage modulus during 12 hours of maize starch pastes.
□, ■: average values from two experiments
—: first order reaction model fitted by the least squares method with the fitting parameters given in the figure.



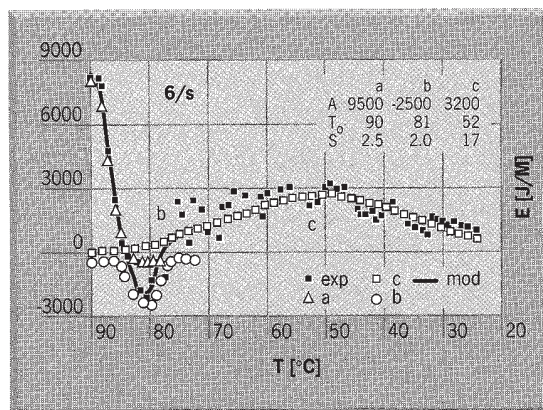
was between 17 and 32 Pa. An important and rapid increase of G' (to 30–35 Pa) was observed for the temperature range between 80 °C and 60 °C. During the cooling to 25 °C the gelation continues with the crystallization of amylose (90 to 60 °C) and the slow precipitation of the amylopectin (maximum at 50–60 °C). During the storage at 25 °C the gelation process follows the kinetic of the first order reaction with the latency time depending on the shear treatment during pasting. The reaction rate constant and the final rigidity of gels do not seem to depend on shear applied during heating.

Rh



Abb. 5:
Verlauf der Fließaktivierungsenergie während der Abkühlung von Maisstärkepasten.
■: idem Abb. 4

Fig. 5:
Evolution of activation energy of flow during cooling of maize starch pastes.
■: E values calculated by the least squares method from the averages of G' from five experiments

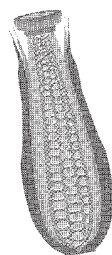


gig von der angewandten Schergeschwindigkeit während der Verkleisterung zu sein [3], [5], [6], [9], [10]–[14].

Schlußfolgerungen

Bei 90 °C können die Pasten als viskoelastische Körper mit einem G''/G' -Verhältnis von unter 0,4 betrachtet werden, das bei einer Abkühlung auf 25 °C auf 0,1 sinkt und bei einer 12stündigen Lagerung bei 25 °C einen Endwert von 0,05 erreicht. G' betrug bei 90 °C zwischen 17 und 32 Pa und zeigte in einem Temperaturbereich von 80 bis 60 °C einen raschen und deutlichen Anstieg (30–35 Pa). Während der Abkühlung auf 25 °C setzt sich die Gelbildung mit der Amylosekristallisation (90 °C bis 60 °C) und der langsamen Amylopektinpräzipitation (Maximum bei 60–50 °C) fort. Bei weiterführender Lagerung (25 °C) folgt der Gelierungsprozeß einer Reaktion erster Ordnung mit einer von der Scherbehandlung beim Verkleistern abhängigen Latenzzeit. Die Reaktionskonstanten und die endgültige Festigkeit der Gele scheinen hingegen nicht von der Schergeschwindigkeit während des Verkleisterns beeinflusst zu werden.

Rh



- [1] I.D. Evans, D.R. Haisman, J. Text. Stud. (1979), No. 10, p. 347–370
- [2] J.L. Doublier, D. Paton, G. Llamas, Cereal Chem. 64 (1987), p. 21–26
- [3] J.L. Doublier, L. Chopin, 193 (1989), p. 215–226
- [4] J.L. Doublier, in: "Dough rheology and baked product texture", eds. H. Faridi, J.M. Faubion, Van Nostrand Reinhold, New-York (1990), p. 111–155
- [5] K. Autio, Food Struct 9 (1990), No. 4, p. 297–304
- [6] K. Svegmärk, A.M. Hermansson, Food Struct. 10 (1991), p. 117–129
- [7] K. Svegmärk, A.M. Hermansson, Carbohydr. Polym. 15 (1991), p. 151–169
- [8] K. Autio et. al., Food Struct. 11 (1992), p. 315–322
- [9] B. Kaczynska, K. Autio, J. Fornal, Food Struct. 12 (1993), p. 217–224
- [10] J.L. Doublier, Starch 33 (1981), No. 12, p. 415–420
- [11] E.B. Bagley, D.D. Christianson, J. Text. Stud. 13 (1982), p. 115–126
- [12] A.C. Eliasson, Carbohydr. Polym. 6 (1986), p. 463–476
- [13] J.L. Doublier, J. Lefebvre, Eurotherm Seminar 22, Lille (1991), p. 9–26
- [14] I.D. Evans, A. Lips, J. Text. Stud. 23 (1992), p. 69–86
- [15] D.B. Lund, M. Wirakartakusumah, in: "Engineering Sciences in the Food Industry", ed. B.M. McKenna, Elsevier Appl. Sci. Publ. 1 (1984), p. 425–432
- [16] M.J. Miles, et. al., Carbohydr. Res. (1985), 135, p. 271–281
- [17] K. Svegmärk, S. Kidman, A.M. Hermansson, Carbohydr. Polym. (1993) 22, p. 19–29