

GRETA ADAMCZYK, MAGDALENA KRYSZYJAN, ANNA DOBOSZ,
MAREK SIKORA

TIKSOTROPOWE WŁAŚCIWOŚCI SKROBI

Streszczenie

W opracowaniu opisano właściwości tiksotropowe żeli i kleików otrzymanych ze skrobi różnego pochodzenia botanicznego (kukurydzianej naturalnej, kukurydzianej woskowej, pszennej, żytniej, jęczmiennej, owsianej i ryżowej). Zjawisko tiksotropii bada się za pomocą pomiarów pętli histerezy, metody trzech kroków ścinania oraz pomiarów lepkości przy stałej szybkości ścinania. Ilościowe określanie zjawiska tiksotropii opisano testem trzech kroków ścinania. Test umożliwił liczbowe określenie odbudowy struktury próbki zniszczonej podczas ścinania. Na właściwości tiksotropowe skrobi miały wpływ przede wszystkim warunki przygotowywania kleików i żeli skrobiowych, m.in. czas, temperatura i szybkość mieszania próbek w trakcie kleikowania, pochodzenie botaniczne skrobi, proporcje amylozy do amylopektyny oraz stężenie skrobi. Badania właściwości tiksotropowych prowadzono głównie w odniesieniu do skrobi kukurydzianych. Wyższa temperatura kleikowania powodowała wydostawanie się amylopektyny z granул skrobiowych, co determinowało tworzenie bardziej stabilnej struktury kleików/żeli skrobi kukurydzianej woskowej i występowanie właściwości antytiksotropowych. Właściwości takich nie zaobserwowano w przypadku naturalnej skrobi kukurydzianej. Na podstawie pomiarów lepkości w zależności od czasu, przy stałej szybkości ścinania, stwierdzono, że skrobia kukurydziana woskowa wykazywała właściwości antytiksotropowe jedynie przy określonych szybkościach ścinania, o czym świadczył wzrost lepkości pozornej układów badanej skrobi w trakcie ścinania.

Słowa kluczowe: żele i kleiki skrobiowe, tiksotropia, właściwości reologiczne, metody badania tiksotropii

Wprowadzenie

Żel skrobiowy można uznać za materiał kompozytowy, w którym fazą rozpraszającą jest amyloza. W niej znajdują się napęczniałe, skleikowane granule, składające się z amylopektyny. Właściwości reologiczne fazy ciągłej, odkształcalność fazy rozproszonej, a także interakcje pomiędzy tymi fazami wiążą się z właściwościami mechanicznymi żeli skrobiowych [26].

Mgr inż. G. Adamczyk, dr inż. M. Krystyjan, mgr inż. A. Dobosz, prof. dr hab. M. Sikora, Katedra Technologii Węglowodanów, Wydz. Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, ul. Balicka 122, 30-149 Kraków

Wiedza na temat zachowania się żeli skrobiowych podczas przepływu jest niezbędna w celu optymalizacji ich stosowania i regulowania procesów produkcyjnych, a także poprawy stabilności oraz właściwości sensorycznych żywności zawierającej te żele. W przemyśle spożywczym skrobie stosuje się przede wszystkim w charakterze substancji zagęszczających. Dodaje się je m.in. do słodkich kleików na bazie mleka, galaretek, sosów, kremów i deserów [24, 27]. Zachowanie reologiczne kleików oraz żeli skrobiowych zależy od wielu czynników, takich jak: pochodzenie botaniczne skrobi, stężenie i warunki kleikowania (temperatura oraz szybkość ogrzewania i mieszania). Większość kleików i żeli skrobiowych zachowuje się jak płyny nieniutonowskie, z lepkością pozorną, która zależy od czasu i szybkości ścinania, historii ścinania, a także od temperatury [14, 16, 18, 19, 25]. Zarówno zawiesiny skrobi, jak również mieszaniny skrobi z hydrokoloidami wykazują właściwości reologiczne płynów nieniutonowskich, takie jak tiksotropia czy antytiksotropia [13, 30]. Odbudowa struktury tiksotropowej żelu skrobiowego może być procesem bardzo szybkim lub może zachodzić bardzo wolno [8, 16].

Zjawisko tiksotropii można badać różnymi sposobami, które szczegółowo opisano w pracy Adamczyk i wsp. [4]. Wyróżniono w niej m.in. metodę wykreślenia pętli histerezy. Zastosowanie tego testu do opisu zjawisk tiksotropowych jest jednak ograniczone, bowiem czas i szybkość ścinania zmieniają się jednocześnie [7, 28]. Poza tym, występowanie pętli histerezy nie jest jednoznaczne z właściwościami tiksotropowymi próbki, ponieważ stwierdza się je również w przypadku materiałów lepkosprężystych [10]. Łatwiejszą i ilościową metodą pomiaru tiksotropii jest stosowanie krokowych zmian szybkości ścinania, co pozwala na uzyskanie kontrolowanej historii ścinania [7, 13, 20, 29]. Standardowym testem, używanym w celu określenia właściwości tiksotropowych, jest z kolei pomiar lepkości pozornej w czasie ścinania ze stałą szybkością [21].

Badania właściwości tiksotropowych skrobi kukurydzianych

Właściwości reologiczne kleików skrobiowych w dużej mierze zależą od warunków ich przygotowania, dlatego ważny jest zarówno czas przygotowania kleiku, jak i stosowana szybkość mieszania [36].

Djaković i wsp. [16] badali m.in. żele skrobi kukurydzianej naturalnej (SKN), przygotowywane w różnych temperaturach i stężeniach, a także o różnych historiach ścinania (homogenizowane i niehomogenizowane). Właściwości tiksotropowe określali na podstawie krzywych płynięcia oraz metody wielokrotnych kroków ścinania. Zastosowanie testu pętli histerezy pozwoliło autorom na obliczenie powierzchni pól ograniczonych tymi pętlami, jak również na wyznaczenie współczynników tiksotropii (K_t). Pomiarzy prowadzili w temp. 72, 83 oraz 94 °C, po zhomogenizowaniu (lub bez homogenizacji) próbek w ciągu 5 min, z szybkością 10 000 min⁻¹ („Ultraturrax”

T-45, Janke & Kunkel, FRG). Próbki poddawane homogenizacji w temperaturze 72 i 83 °C charakteryzowały się większym współczynnikiem tiksotropii (K_t) niż niehomogenizowane. Natomiast w temp. 94 °C większy współczynnik tiksotropii stwierdzono w przypadku próbki niehomogenizowanej. Według autorów przyczyną takiego stanu rzeczy w żelach przygotowanych w niższych temperaturach było intensywniejsze wymywanie składników rozpuszczalnych z granul skrobiowych, które prawdopodobnie było spotęgowane przez homogenizację. Z kolei w wyższej temperaturze (94 °C) proces homogenizacji mieszanin powodował opróżnianie zawartości granul skrobiowych z amylozy i tworzenie w fazie ciągłej licznych obszarów mikrożelu, które w trakcie homogenizacji orientowały się w kierunku ścinania.

W czasie badań prowadzonych metodą wielokrotnych kroków ścinania Djaković i wsp. [16] najpierw niszczyli próbki przy maksymalnej szybkości ścinania, a następnie poddawali je na przemian ścinaniu z różnymi szybkościami, przy zastosowaniu stałych odstępów czasowych pomiędzy poszczególnymi etapami ścinania. Metoda ta pozwoliła autorom na obliczenie współczynników q i b z równania $\Delta\tau = qt^b$, w którym $\Delta\tau$ oznacza przyrost naprężenia ścinającego, q – parametr obrazujący szybkość odbudowy struktury żelu [$\text{Pa}\cdot\text{min}^{-b}$], natomiast b ($0 < b < 1$) – współczynnik określający miarę intensywności odbudowy struktury żelowej. Przyjęli oni, że im bliższy jedności był współczynnik b , tym proces odbudowy struktury był dłuższy. Na podstawie tego założenia oraz otrzymanych wyników stwierdzili, że żel skrobiowy o stężeniu 6 %, w temp. 94 °C, charakteryzował się bardzo intensywną odbudową struktury w krótkim czasie (10 - 20 min).

Nguyen i wsp. [30] scharakteryzowali kleiki SKN i skrobi kukurydzianej woskowej (SKW) w zależności od stężenia, temperatury oraz warunków ścinania za pomocą trzech metod reologicznych, a mianowicie: krzywych płynięcia, pomiaru zależności lepkości od czasu ścinania (przy stałej szybkości ścinania) oraz testu trzech kroków ścinania. Stwierdzili, że badane kleiki miały silnie tiksotropowy charakter, a ich lepkość zmniejszała się wraz ze wzrostem szybkości ścinania. Na podstawie pętli histerezy, otrzymanych poprzez zastosowanie wzrastającej i malejącej szybkości ścinania w trzech cyklach, autorzy wykazali, że 6-procentowy kleik SKN, badany w temp. 30 °C, był płynem nieniuetonowskim, rozrzedzanym ścinaniem i tiksotropowym. Wielkości pól powierzchni pętli histerezy zależały od czasu trwania jednego cyklu ścinania oraz od historii ścinania.

Ci sami autorzy skleikowali SKN w temp. 85 °C, a SKW – w 75 °C, następnie schłodzili otrzymane kleiki do 25 °C i pozostawili je na 2 h przed wykonaniem pomiarów reologicznych. Wpływ temperatury na właściwości reologiczne mierzyli w 25, 35 oraz 50 °C. W teście o ustalonej szybkości ścinania lepkość gwałtownie malała w ciągu 10 min ścinania, a po około 1 h zbliżała się do stałej wartości, odpowiadającej stanowi równowagi. Szybkość i stopień redukcji lepkości pozornej zależały od rodzaju i stęże-

nia skrobi, a także od stosowanej szybkości ścinania. W tym samym stężeniu (6 % m/m) i w temp. 25 °C SKN tworzyła bardziej lepkie żele, które ulegały zniszczeniu szybciej niż żele SKW. Różnice te tłumaczono zróżnicowanymi strukturami żeli, powstałymi po ochłodzeniu. Zwiększenie stężenia mieszanin z 6 do 7 % (m/m) oraz temp z 25 do 35 °C spowodowało znaczne zmiany właściwości żeli. Nawet tak niewielka zmiana zawartości skrobi prowadziła do zwiększenia lepkości pozornej. Jednak nie wpływała ona znacząco na zachowanie tiksotropowe próbek. Natomiast wzrost temperatury powodował istotne zmiany lepkości oraz właściwości tiksotropowych układów obydwu skrobi kukurydzianych.

Nguyen i wsp. [30] za pomocą metody trzech kroków ścinania stwierdzili, że proces niszczenia struktury kleików skrobiowych był nieodwracalny, a jej odbudowa zachodziła bardzo wolno lub była niezauważalna.

Na podstawie modelu kinetycznego Nguyen i wsp. [30] uznali, że kleiki SKN w porównaniu z otrzymanymi ze SKW miały bardziej wrażliwą naturę tiksotropową. Autorzy wyliczyli to, analizując współczynnik k obrazujący szybkość rozpadu struktury tiksotropowej oraz iloraz η_0/η_∞ (η_0 – lepkość początkowa w czasie $t = 0$, tzw. „stan struktury nienaruszonej”; η_∞ – lepkość końcowa lub równowagowa w $t \rightarrow \infty$, tzw. „stan równowagi strukturalnej”), który uznali za względną miarę tiksotropii, czyli funkcję zależną od typu i stężenia skrobi, a także od temperatury i szybkości ścinania. Zauważyli oni, że współczynnik k badanych skrobi wzrastał wraz ze wzrostem szybkości ścinania, temperatury oraz stężenia, co było charakterystyczne w odniesieniu do płynów tiksotropowych.

Według wielu autorów [2, 3, 11, 15, 33, 35, 37, 38] mieszaniny skrobi kukurydzianej woskowej wykazują zarówno właściwości tiksotropowe, jak i antytiksotropowe.

Tattiyakul i Rao [35] badali usieciowaną skrobię kukurydzianą woskową (u-SKW). Właściwości tikso- lub antytiksotropowe określali na podstawie kierunku przebiegu krzywych płynięcia, wyznaczonych w zakresie szybkości ścinania 0,1 – 500 s⁻¹. Kleiki u-SKW o stężeniu 5 %, badane w temp. 20, 40, 60 i 80 °C miały pętle histerezy przebiegające zgodnie (przy wyższych szybkościach ścinania) lub przeciwnie (przy niższych szybkościach ścinania) do kierunku ruchu wskazówek zegara. Zachowanie antytiksotropowe stwierdzono niezależnie od temperatury pomiaru, w zakresie naprężeń ścinających mniejszych niż 120 Pa. Charakter antytiksotropowy kleików wzrastał wraz ze wzrostem temperatury pomiaru. Największym polem powierzchni pętli histerezy antytiksotropii charakteryzowała się próbka badana w temp. 80 °C. Zachowanie takie było spowodowane wzrostem temperatury, który prowadził do spadku naprężenia przyłożonego do próbki, co skutkowało zachowaniem antytiksotropowym. Ponadto wzrost temperatury przyczynił się do pęknięcia granул skrobiowych i wymywa-

nia z nich amylopektyny, co sprzyjało tworzeniu charakterystycznej struktury wywołanej ścinaniem (*shear-induced structure formation*).

Ci sami autorzy wykonali badania przebiegów pętli histerezy w zakresach szybkości ścinania 0,1 - 40 - 0,1 oraz 0,1 - 125 - 0,1 s⁻¹ i porównali właściwości tiksotropowe zawiesin u-SKW o stężeniach: 5, 6, 7 i 8 %. Zauważyli, że w zakresie szybkości ścinania 0,1 - 40 - 0,1 s⁻¹ zawiesina zawierająca 5 % skrobi nie miała pętli histerezy, zawiesina o stężeniu 6 % wykazywała charakter antytiksotropowy, natomiast zawiesiny o stężeniach 7 i 8 % miały charakter tiksotropowy. Z kolei w zakresie szybkości ścinania 0,1 - 125 - 0,1 s⁻¹ zawiesina o stężeniu 5 % odznaczała się zachowaniem antytiksotropowym, a zawiesiny o większej zawartości skrobi – tiksotropowym. Tattiyakul i Rao [35] tłumaczyli otrzymane wyniki zmniejszaniem absorpcji wody przez granule skrobiowe wraz ze zwiększaniem się stężenia skrobi w mieszaninie. W efekcie ziarenka skrobiowe zachowywały swoją twardość, a przez to ulegały mniejszemu rozpadowi.

Achayuthakan i Suphantharika [2] wykazali występowanie właściwości antytiksotropowych 6-procentowej (m/m) SKW przy małych szybkościach ścinania ($\dot{\gamma} < 50 \text{ s}^{-1}$) i właściwości tiksotropowych przy wyższych szybkościach ścinania ($\dot{\gamma} > 50 \text{ s}^{-1}$). Pętla histerezy wykreślona przeciwie do kierunku ruchu wskazówek zegara miała bardzo małe pole powierzchni, a pętla histerezy obrazująca tiksotropię – duże pole. Według wymienionych autorów SKW charakteryzowała się dużą zawartością amylopektyny, która odpowiadała za wzrost lepkości mieszaniny wraz ze wzrostem szybkości ścinania oraz za formowanie się nowej struktury, tzn. antytiksotropię obrazowaną przez pętlę histerezy przebiegającą przeciwie do kierunku ruchu wskazówek zegara. Natomiast krzywą biegnącą zgodnie z kierunkiem ruchu wskazówek zegara Achayuthakan i Suphantharika [2] zinterpretowali jako wynik niszczenia struktury, czyli zachowanie tiksotropowe.

Wang i wsp. [37] badali wpływ warunków kleikowania na właściwości reologiczne 5-procentowych kleików skrobi kukurydzianej woskowej (SKW). Zastosowali trzy metody kleikowania:

- 1) ogrzewanie w układzie pomiarowym reometru do temp. 50 °C przez 1 min, następnie ogrzewanie do 95 °C z szybkością 12 °C/min i przetrzymywanie w tej temperaturze przez 2 min, chłodzenie do 50 °C (z szybkością 12 °C/min) i przetrzymywanie w tej temperaturze przez 1 min. Wszystkie procesy termiczne wykonywano przy stałej szybkości ścinania (200 s⁻¹),
- 2) intensywne mieszanie zawiesiny skrobi w kolbie stożkowej i jej ogrzewanie w łaźni wodnej w temp. 95 °C, w ciągu 6 min, ze stałą prędkością obrotów mieszadła (200 obr./min), następnie chłodzenie do 40 °C przez 1 h,
- 3) intensywne mieszanie zawiesiny skrobi w kolbie stożkowej i jej ogrzewanie w łaźni wodnej w temp. 95 °C, w ciągu 40 min, ze stałą liczbą obrotów mieszadła (200 obr./min), następnie chłodzenie do 40 °C przez 1 h.

W przypadku tak sporządzonych próbek autorzy [37] mierzyli krzywe płynięcia, w zakresie szybkości ścinania 0 - 300 s⁻¹ oraz, w celu potwierdzenia ich właściwości tiksotropowych lub antytiksotropowych, zastosowali metodę trzech kroków ścinania w temp. 25 °C.

Próbka przygotowana wg sposobu (1) miała pętlę histerezy zgodną z kierunkiem ruchu wskazówek zegara, co wskazywało na zachowanie tiksotropowe. Próbka sporządzona wg sposobu (2) charakteryzowała się występowaniem 2 pętli histerezy (wykres w kształcie ósemki), przy czym pętla w zakresie szybkości ścinania 0-50 s⁻¹ miała charakter antytiksotropowy, a pętla otrzymana przy wyższych szybkościach ścinania – charakter tiksotropowy. Próbka przygotowana wg sposobu (3) miała 1 pętlę histerezy o charakterze antytiksotropowym. Odmienne zachowanie krzywych płynięcia Wang i wsp. [37] tłumaczyli zróżnicowanym czasem mieszania próbek SKW. Stwierdzili także, że właściwości antytiksotropowe stawały się tym bardziej widoczne, im dłuższy był czas prowadzenia procesu ogrzewania (przy intensywnym mieszananiu) zawieszin SKW. Faza ciągła w SKW, którą stanowiła amylopektyna, rozpuszczała się podczas pęcznienia granul. Autorzy [37] uznali badane mieszaniny za systemy dwufazowe, tzn. zdegradowane granule skrobiowe osadzone w ciągłej matrycy amylopektyny. Stan taki determinował właściwości reologiczne SKW. Zaobserwowaną pętlę histerezy, zgodną z kierunkiem ruchu wskazówek zegara, Wang i wsp. [37] wyjaśniali zniszczeniem struktury próbki w określonym zakresie ścinania i utworzeniem się nowej struktury w malejącym zakresie szybkości ścinania. Mieszanina skrobi ogrzewana w łaźni wodnej przez 40 min zawierała więcej cząsteczek amylopektyny rozpuszczonych w fazie ciągłej. Stwierdzono, że zwiększona ilość amylopektyny w fazie ciągłej warunkowała właściwości antytiksotropowe kleików.

Badanie mieszanin SKW metodą trzech kroków ścinania pozwoliło Wangowi i wsp. [37] na określenie wartości liczbowych odbudowy struktury próbek, otrzymanych według podanych powyżej metod. W pierwszym etapie pomiaru próbka (1), w porównaniu z próbkami (2) i (3), odznaczała się o wiele większą lepkością. Z kolei wartości liczbowe odbudowy struktury próbek (2) i (3) ogrzewanych w łaźni wodnej w ciągu 6 i 40 min były wyższe niż w przypadku próbki (1). Wartości lepkości pozornej mieszanin (2) i (3) w kroku trzecim były kilkakrotnie większe od odpowiadających im wartości lepkości z kroku pierwszego, co potwierdziło jednoznacznie charakter antytiksotropowy tych próbek, zasugerowany uprzednio na podstawie wyników pomiarów krzywych płynięcia. Zachowanie antytiksotropowe Wang i wsp. [37] przypisywali cząsteczkom amylopektyny rozpuszczonym w wodzie. Amylopektyna w próbce kleikowanej najdłużej (40 min) rozpuściła się w większym stopniu, co doprowadziło do zwiększenia właściwości antytiksotropowych tego kleiku.

W innej pracy Wang i wsp. [38] badali wpływ temperatury, szybkości ścinania oraz warunków przygotowywania na właściwości antytiksotropowe dyspersji SKW.

W celu zrozumienia tego zjawiska przygotowali 5-procentowe (m/m) zawiesiny SKW: (a) zawiesinę ogrzewaną w łaźni wodnej przez 6 min, w temp. 95 °C, z kontrolowaną liczbą obrotów mieszadła – 200 obr./min, (b) zawiesinę ogrzewaną w łaźni wodnej przez 40 min, w temp. 95 °C, z kontrolowaną liczbą obrotów mieszadła – 200 obr./min, (c) zawiesinę ogrzewaną w łaźni wodnej przez 40 min, w temp. 95 °C, z kontrolowaną liczbą obrotów mieszadła – 400 obr./min, a także (d) zawiesinę SKN ogrzewaną w łaźni wodnej przez 40 min, w temp. 95 °C, z kontrolowaną liczbą obrotów mieszadła – 400 obr./min, którą potraktowali jako próbkę odniesienia. Następnie kleiki sporządzone według schematów (a), (b) i (c) schłodzili w przeciągu 2 h do temp. 25 °C. Natomiast kleik SKN schłodzili do temp. 40 °C (również w ciągu 2 h), aby zapobiec wytworzeniu się żelu. W celu zbadania właściwości antytiksotropowych próbek, Wang i wsp. [38] wykonali pomiary pętli histerezy, zastosowali metodę trzech kroków ścinania oraz standardowy test na określenie antytiksotropii, polegający na wyznaczeniu krzywych lepkości przy kilku (5 - 8) różnych szybkościach ścinania.

W teście pętli histerezy i w metodzie trzech kroków ścinania układy SKW wykazały właściwości tiksotropowe i antytiksotropowe, które zależały zarówno od warunków termicznych, jak i sposobu przygotowania mieszanin.

W teście pętli histerezy próbka sporządzona wg metody (a) wykazywała właściwości tiksotropowe w badanych temp. (25, 50 i 75 °C), przy czym pole powierzchni pętli histerezy zmniejszało się wraz ze wzrostem temperatury. Próbka (b) badana w temp. 25 °C miała dużą pętlę histerezy (tikso- i antytiksotropia), która występowała podczas pomiaru w wyższych szybkościach ścinania (50 - 300 s⁻¹), i relatywnie małą pętlę histerezy (antytiksotropia) przy małych szybkościach ścinania (0 - 50 s⁻¹). W trakcie pomiaru w temp. 50 °C Wang i wsp. [38] zaobserwowali występowanie antytiksotropii w zakresie szybkości ścinania 0 - 100 s⁻¹ i tiksotropii – w zakresie 100 - 300 s⁻¹. Natomiast w czasie pomiaru w temp. 75 °C pętla tiksotropii prawie całkowicie zanikała, a pole powierzchni antytiksotropii było znacząco wyższe aniżeli odpowiednie pola zmierzone w niższych temperaturach. Próbka (c), którą kleikowano najbardziej intensywnie (40 min, 400 obr./min) wykazywała charakter antytiksotropowy, bardziej widoczny w wyższych temp. (75 i 50 °C) oraz w szerszym zakresie szybkości ścinania niż w przypadku próbek przygotowanych według metody (a) oraz (b). Ta sama próbka badana w temp. 25 °C charakteryzowała się występowaniem zarówno właściwości tiksotro- i antytiksotropowych. Podsumowując, mieszanina SKW, którą mieszano intensywniej przed pomiarem, miała lepiej rozpuszczone granule w fazie ciągłej, co przełożyło się na bardziej uwidocznione właściwości antytiksotropowe. Według Wang i wsp. [38] antytiksotropowy charakter próbek można przypisać amylopektynie rozpuszczonej w fazie ciągłej, a ścinanie ułatwia tworzenie się wiązań pomiędzy cząsteczkami amylopektyny, co powoduje powstawanie bardziej złożonej struktury.

Próbka odniesienia SKN prawie nie wykazywała pętli histerezy. Podczas kleikowania SKN amyloza została wypłukana z ziarenek skrobiowych, co w rezultacie zmieniło strukturę mieszaniny tej skrobi.

W metodzie trzech kroków ścinania, przed rozpoczęciem pomiaru Wang i wsp. [38] ścinali próbkę z szybkością 100 s^{-1} przez 30 s, a następnie dokonywali jej relaksacji w temp. pomiarów (25, 50 i $75 \text{ }^\circ\text{C}$) przez 5 min. Zastosowali następujące szybkości ścinania: (1) 1 s^{-1} przez 120 s, (2) 300 s^{-1} w ciągu 60 s oraz (3) 1 s^{-1} w ciągu 180 s. Odbudowę struktury wewnętrznej pod wpływem sił ścinających autorzy [38] obliczyli jako iloraz średniej lepkości pozornej (η_{a3}) uzyskanej podczas pierwszych 120 s ścinania w trzecim kroku do średniej lepkości pozornej (η_{a1}) określonej w kroku pierwszym.

Na podstawie przeprowadzonego pomiaru Wang i wsp. [38] stwierdzili, że w każdej z zastosowanych temp. (25, 50 i $75 \text{ }^\circ\text{C}$) mieszaniny SKW przygotowane według sposobu (b) i (c) miały większą lepkość w kroku trzecim niż w kroku pierwszym. Zauważyli także, że bardziej intensywne mieszanie w dłuższym czasie mogło przyczynić się po ścinaniu do lepszej odbudowy struktury, którą determinowała faza ciągła mieszaniny SKW.

W temp. $25 \text{ }^\circ\text{C}$ próbka sporządzona według sposobu (a) charakteryzowała się mniejszą lepkością w kroku trzecim aniżeli w kroku pierwszym. Oznacza to, że jej początkowa struktura została zniszczona podczas ścinania z szybkością 300 s^{-1} (krok drugi), a nowo powstała struktura przy ścinaniu z szybkością 1 s^{-1} (krok trzeci) była już mniej odporna na siły ścinające w porównaniu z próbkami przygotowanymi wg metod (b) i (c). Natomiast w temp. 50 i $75 \text{ }^\circ\text{C}$ lepkość, po zastosowaniu dużej szybkości ścinania (300 s^{-1}), w kroku trzecim była wyższa niż w kroku pierwszym, co świadczyło o właściwościach antytiksotropowych badanych próbek. Interpretując te badania, autorzy sugerowali, że wzrost temperatury powodował bardziej intensywne wypływanie cząsteczek amylopektyny z ziarenek skrobiowych, co przyczyniło się do powstawania bardziej stabilnej struktury kleiku w czasie ścinania z wysoką szybkością i występowania zjawiska antytiksotropii. Jednak wartość współczynnika odbudowy struktury próbki SKW, przygotowanej według schematu (c) (mieszanej najdłużej i najszybciej), po zwiększeniu temp. pomiaru z 50 do $75 \text{ }^\circ\text{C}$, zmniejszyła się z 3,14 do 2,59, co świadczyło o tym, że odbudowa struktury nie jest prostą funkcją temperatury.

Przy użyciu metody trzech kroków ścinania Wang i wsp. [38] zbadali również mieszaninę SKN jako próbkę odniesienia. W temp. $25 \text{ }^\circ\text{C}$ lepkość pozorna tej próbki w kroku trzecim była dużo mniejsza niż w kroku pierwszym, co wskazywało na jej tiksotropowy charakter. Natomiast w temp. 50 i $75 \text{ }^\circ\text{C}$ autorzy nie zaobserwowali znaczących różnic lepkości w kroku pierwszym i trzecim.

W teście standardowym próbki SKW przygotowane według metody (a) oraz (b) wykazywały charakter antytiksotropowy tylko przy określonych szybkościach ścinania. W próbkach otrzymanych zgodnie ze schematem (a) zaobserwowano wyraźną

antytikotropię przy szybkościach ścinania 1 oraz 10 s^{-1} , a przy wyższych szybkościach ścinania ($50, 100$ i 150 s^{-1}) próbki miały charakter tiksotropowy. W próbkach przygotowanych według metody (b) charakter tiksotropowy stwierdzono przy 10 i 50 s^{-1} . W przypadku próbek sporządzonych według metody (c), najdłużej i najintensywniej mieszanych, zauważono wyraźną antytikotropię przy szybkościach 10 i 50 s^{-1} . Z kolei przy szybkościach ścinania 100 i 150 s^{-1} charakter antytikotropowy próbek obserwowano w początkowych 60 s pomiaru, po czym ustalała się stała wartość lepkości. Przy szybkościach ścinania $200, 300$ i 400 s^{-1} próbki charakteryzowały się zmniejszaniem lepkości w czasie, co świadczyło o ich właściwościach tiksotropowych.

Natomiast krzywe lepkości mieszanin SKN utrzymywały się na stałym poziomie przy zastosowanych szybkościach ścinania ($1, 10, 50, 100, 150$ oraz 300 s^{-1}), potwierdzając, że podczas ścinania nie było zmian w mikrostrukturze badanych kleików.

Właściwości tiksotropowe innych skrobi zbożowych

Doublier [17] prowadził badania kleików skrobi pszennej (SP). Kleiki do badań przygotowywał przez ogrzewanie zawiesin skrobi do $96 \text{ }^\circ\text{C}$ i przetrzymywanie próbek o stężeniach $0,3 - 8,0 \%$ w tej temperaturze przez 30 min przy mieszaniu z szybkością 750 obr./min . W pracy przedstawił on między innymi wyniki zależności krzywych płynięcia od temperatury $2,6$ -procentowego kleiku SP. W temp. $50, 60$ i $70 \text{ }^\circ\text{C}$ nie zaobserwował tiksotropii, natomiast w przypadku kleiku badanego w $25 \text{ }^\circ\text{C}$ stwierdził występowanie niewielkiej tiksotropii. Zbadał on również wpływ warunków przygotowania mieszanin skrobiowych na właściwości tiksotropowe kleików. W tym celu sporządził $5,2$ -procentowe próbki, stosując następujące warunki przygotowania: a) liczba obrotów mieszadła 750 obr./min i szybkie ogrzewanie, b) liczba obrotów mieszadła 200 obr./min i szybkie ogrzewanie, a także c) liczba obrotów mieszadła 750 obr./min i wolne ogrzewanie: $1 \text{ }^\circ\text{C/min}$. Pomiar prowadził w temp. $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Zachowanie tiksotropowe (pętla histerezy) zaobserwował tylko w przypadku kleików otrzymanych według procedur b) i c).

Na podstawie krzywych płynięcia Doublier i wsp. [19] badali właściwości tiksotropowe skrobi owsianej, w zależności od stężenia i szybkości ogrzewania. Porównali także wielkość pętli histerezy kleików skrobi owsianej (SO) z odpowiednimi pętlami kleików skrobi kukurydzianej (SK) i pszennej (SP). Skrobie kleikowali w temp. $85 \text{ }^\circ\text{C}$ i natychmiast przenosili do układu pomiarowego wiskozymetru. Właściwości kleików skrobi owsianej w zależności od stężenia ($2,2, 3,02, 3,25, 3,71$ oraz $4,34 \%$) badali w temp. $70 \text{ }^\circ\text{C}$, w warunkach szybkiego ogrzewania ($6 \text{ }^\circ\text{C/min}$) i małej liczby obrotów mieszadła (200 obr./min). Powyżej stężenia 2% obserwowali oni silne zachowanie tiksotropowe, które zwiększało się wraz ze wzrostem stężenia skrobi w mieszaninie. Górna krzywa płynięcia wykazywała obecność zjawiska *stress-overshoot* (gwałtownego wzrostu naprężenia ścinającego przy określonej wartości szybkości ścinania) i gra-

nicy płynięcia. Zjawiska *stress-overshoot* nie stwierdzono natomiast w przebiegu krzywych płynięcia żadnej badanej próbki po przekroczeniu szybkości ścinania $175 - 200 \text{ s}^{-1}$.

Doublier i wsp. [19] przeprowadzili badania porównawcze skrobi owsianej oraz skrobi kukurydzianej i pszennej, analizując próbki o stężeniu 3,4 %, które przygotowali w takich samych warunkach, jak próbki skrobi owsianej o różnych stężeniach. Kształty otrzymanych pętli histerezy kleików poszczególnych skrobi różniły się między sobą, co było oczywiste. Kleiki SK oraz SP wykazywały właściwości pseudoplastyczne, chociaż zaobserwowano także niewielką tiksotropię. W odniesieniu do każdej ze skrobi wykreślono krzywe płynięcia w dwóch cyklach. Skrobie kukurydziana i pszena wykazywały niewielką różnicę pomiędzy pierwszym a drugim cyklem, a także nie miały granic płynięcia. Natomiast kleiki skrobi owsianej odznaczały się występowaniem granicy płynięcia przy obydwu pętlach histerezy. Pomiar tiksotropii w kontrolowanych warunkach był drugim sposobem szacowania struktury wewnętrznej badanych próbek. Porównanie trzech mieszanin skrobi w tym zakresie wykazało, że sieć strukturalna gorącego kleiku skrobi owsianej była mocniejsza niż sieci strukturalne skrobi kukurydzianej i pszennej, gdy oceniano je w tych samych warunkach.

Al-Malah i wsp. [5] badali wpływ stężenia glukozy na właściwości reologiczne mieszanin skrobi pszennej. W tym celu sporządzali mieszaniny zawierające 5 % (m/v) skrobi z glukozą w następujących stężeniach: 0, 1, 3 i 6 % (m/v). Mieszaniny te podgrzewali do $80 \text{ }^\circ\text{C}$ i przetrzymywali w tej temp. przez 0, 10, 20 i 30 min. Lepkość mierzyli jako funkcję szybkości ścinania, a także jako funkcję czasu przy stałej, określonej szybkości ścinania (106 s^{-1}). W badaniu lepkości w funkcji czasu najbardziej widocznym zachowaniem antytiksotropowym charakteryzowała się próbka z 6-procentowym dodatkiem glukozy, mieszana w temp. $80 \text{ }^\circ\text{C}$ w ciągu 30 min, w przypadku której zaobserwowano znaczny wzrost lepkości w czasie ścinania. W celu potwierdzenia otrzymanych wyników Al-Malah i wsp. [5] wykonali pomiar lepkości w funkcji szybkości ścinania, wykreślając dwie krzywe – z rosnącą i malejącą szybkością ścinania. Pomiar prowadzili bez i z dodatkiem 6 % (m/v) glukozy, a także bez ogrzewania i z 20-minutowym ogrzewaniem. Wykreślone zależności wykazały, że w drugim cyklu ścinania (przy malejącej szybkości ścinania) lepkość pozorna była większa niż w cyklu pierwszym, co wskazywało na antytiksotropowe zachowanie próbek. Wzrost lepkości pozornej podczas ścinania autorzy tłumaczyli przegrupowaniem ziarenek skrobiowych i tworzeniem przez nie klastrów.

Abu-Jdayil i wsp. [1] przedstawili kontynuację opisanych powyżej badań, związanych z dodatkiem glukozy do mieszaniny skrobi pszennej, uwzględniających czas przechowywania otrzymanych układów. Próbki sporządzone w temp. $80 \text{ }^\circ\text{C}$ przechowywali w $8 \text{ }^\circ\text{C}$ przez 1, 2, 3 i 4 dni, po czym mierzyli ich lepkość w $25 \text{ }^\circ\text{C}$, jako funkcję szybkości i czasu ścinania. Badanie lepkości w funkcji czasu wykazało, że układy

skrobi pszennej oraz mieszaniny tej skrobi z glukozą mają właściwości tiksotropowe. W kleikach skrobi pszennej bez dodatku glukozy zwiększenie czasu przechowywania próbek powodowało wzrost naprężenia stycznego. Natomiast w przypadku mieszanin z dodatkiem 6 % (m/v) glukozy czas przechowywania nie wpływał na ich właściwości tiksotropowe. Abu-Jdayil i wsp. [1] stwierdzili ponadto, że w układach bez dodatku glukozy, w trakcie przechowywania, mieszanina skrobi zmieniała swoje właściwości z cieczy Binghama na cechy cieczy rozrzedzanej ścinaniem.

Gambuś i wsp. [23] badali 5-procentowe kleiki skrobi zbożowych: pszennej, żytniej oraz jęczmiennej. Skrobie kleikowali w temp. 96 °C przez 20 min, a następnie obniżali temp. do 70 °C. Pomiar krzywych płynięcia wykonywali w temp. 50 °C w zakresie szybkości ścinania od 0 do 600 s⁻¹. Kleiki wszystkich trzech skrobi wykazywały charakter tiksotropowy, o czym miały świadczyć otrzymane pętle histerezy. Pod uwagę brano głównie dojrzałość zbóż, z których wyizolowano skrobie. Skrobie z niedojrzałych zbóż miały większe pola powierzchni pętli histerezy niż z dojrzałych, a zatem odznaczały się większymi właściwościami tiksotropowymi. Ponadto były one bardziej podatne na działanie sił ścinających.

Berski i wsp. [9] opisali właściwości reologiczne skrobi owsianej, poddanej modyfikacjom chemicznym (acetylowaniu, utlenianiu oraz fosforylacji). Sporządzali 4-procentowe (m/m) mieszaniny skrobi modyfikowanych w ciągu 30 min, w temperaturze otoczenia, a następnie kleikowali je w ciągu 30 min, w temp. 98 °C. Autorzy [9] wykonali test pętli histerezy i stwierdzili, że badane próbki miały charakter tiksotropowy. Ponadto przebieg krzywych płynięcia był różny, co tłumaczyli zależnością lepkości od szybkości i czasu ścinania. Berski i wsp. [9] wykreślili także zależności lepkości pozornej od czasu ścinania. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzili, że mieszaniny natywnej skrobi owsianej oraz skrobi modyfikowanych były systemami zagęszczanymi ścinaniem, zarówno w temp. 20, jak i 50 °C. Stwierdzili również, że przy szybkościach ścinania 100 i 500 s⁻¹ próbki wykazywały zjawisko tiksotropii. Interesującym zachowaniem odznaczała się skleikowana skrobia owsiana fosforylowana, której lepkość oscylowała w czasie. Autorzy tłumaczyli takie zachowanie poprzez relaksację naprężeń. W kleiku SO natywnej wzrost temp. pomiaru z 20 do 50 °C powodował zmniejszenie właściwości tiksotropowych. Berski i wsp. [9] wyjaśniali to zjawisko w kontekście wzrostu mobilności łańcuchów skrobi na skutek osłabienia interakcji pomiędzy nimi. W rezultacie ścinania kleik nie był w stanie zgromadzić potrzebnej energii, co przejawiało się osiągnięciem stanu równowagi w krótszym czasie. Poza tym, w wyższej temperaturze następowało szybsze osiągnięcie stałej wartości lepkości.

Banchathanakij i Suphantharika [6] zajmowali się badaniem właściwości skrobi ryżowej. W celu określenia właściwości tiksotropowych wykonali test pętli histerezy (w zakresie szybkości ścinania od 0 do 300 s⁻¹) 3,5-procentowych (m/m) żeli skrobio-

wych bezpośrednio po ich przygotowaniu, a także po 7, 21 i 63 dniach przechowywania w temp. 4 °C. Stwierdzili, że wszystkie badane próbki wykazywały zachowanie tiksotropowe, przy czym największym polem powierzchni pętli histerezy odznaczał się żel przechowywany najdłużej (przez 63 dni), czyli ten, w którym najbardziej widoczne było zjawisko retrogradacji.

Badania skrobi innego pochodzenia botanicznego

Badania skrobi ziemniaczanej prowadzili m.in. Ptaszek i Grzesik [32], Fortuna i wsp. [22], Orczykowska i wsp. [31], Zhang i wsp. [39]; tapiokowej – Chen i Ramaswamy [12]; natomiast sago – Sopade i Kiaka [34].

Badania tych skrobi odnosiły się jedynie do interpretacji niestabilności ich kleików na podstawie pól powierzchni pętli histerezy oraz krzywych lepkości.

Podsumowanie

W pracy przedstawiono przegląd literaturowy, dotyczący badań właściwości tiksotropowych skrobi różnego pochodzenia botanicznego, zarówno w sensie ilościowym, jak i jakościowym.

Jedną z najbardziej powszechnych metod określania właściwości tiksotropowych było wykreślanie pętli histerezy i określanie wielkości pola znajdującego się pomiędzy krzywymi. Test ten stosowano jedynie do identyfikacji tiksotropii oraz antytiksotropii. Pętle histerezy, których krzywe biegły zgodnie z kierunkiem ruchu wskazówek zegara, interpretowano jako wynik niszczenia struktury, czyli zachowanie tiksotropowe, a pętle histerezy przebiegające przeciwnie do kierunku tego ruchu – jako formowanie się nowej struktury, tzn. antytiksotropię. Na kształt pętli histerezy, a także wartość pola powierzchni ograniczonego krzywymi wpływały warunki przygotowywania kleików, takie jak szybkość mieszania i temperatura, w której prowadzono proces kleikowania. Stwierdzono, że pola powierzchni pętli histerezy były związane z czasem trwania jednego cyklu ścinania oraz zależały od historii ścinania. Ponadto niewielki wzrost zawartości skrobi w zawieszynie lub roztworze prowadził do wzrostu lepkości pozornej, ale nie wpływał znacząco na zachowanie tiksotropowe próbek. Natomiast zmiana temperatury wywierała istotny wpływ zarówno na lepkość, jak i właściwości tiksotropowe układów SKN oraz SKW.

W badaniu ilościowym zjawiska tiksotropii pomocny był test trzech kroków ścinania, w którym określano liczbowo odbudowę struktury próbki zniszczonej podczas ścinania. Badanie za pomocą tej metody wykazało, że niszczenie struktury kleików skrobiowych miało charakter nieodwracalny, a jej odbudowa była bardzo wolna lub niezauważalna. Iloraz średniej lepkości pozornej, oznaczonej w kroku trzecim, do jej wartości z kroku pierwszego wyższy od jedności świadczył o właściwościach antytiksotropowych, natomiast niższy od 1,0 wskazywał na charakter tiksotropowy.

Nguyen i wsp. [30] na podstawie modelu kinetycznego wyliczyli współczynnik tiksotropii k . Współczynnik ten uznali za względną miarę tiksotropii, czyli funkcję zależną od typu i stężenia skrobi oraz temperatury i szybkości ścinania. Tattiyakul i Rao [35] stwierdzili, że wzrost temperatury skutkował zachowaniem antytiksotropowym w odniesieniu do SKW, co przejawiało się pękaniem granul skrobiowych i wymywaniem z nich amylopektyny, a także tworzeniem charakterystycznej struktury wywołanej ścinaniem (*shear induced structure formation*). Z kolei Wang i wsp. [37, 38] zaobserwowali, że 5-procentowe (m/m) kleiki SKW wykazywały zarówno właściwości tiksotro- jak i antytiksotropowe w testach pętli histerezy i trzech kroków ścinania. Gdy skrobia była dostatecznie skleikowana, wykazywała właściwości antytiksotropowe, które przejawiały się znacząco w wyższych temp. pomiaru. Ponadto, przeprowadzony przez autorów pomiar lepkości w czasie przy stałej szybkości ścinania wykazał, że właściwości antytiksotropowe SKW występowały jedynie przy pewnych szybkościach ścinania. Bardziej efektywne kleikowanie mieszanin skrobi sprawiało, że zachowanie antytiksotropowe obserwowano przy wyższych szybkościach ścinania i w szerszym zakresie tych szybkości. Autorzy opisywali właściwości antytiksotropowe SKW jako przegrupowanie cząsteczek amylopektyny z zastosowaniem odpowiedniej szybkości ścinania. Wang i wsp. [37, 38] badali również SKN. Stwierdzili, że kleiki tej skrobi nie wykazywały właściwości antytiksotropowych, co tłumaczyli odmienną mikrostrukturą, uformowaną przez amylozę w fazie ciągłej. Al-Malah i wsp. [5] oraz Abu Jdayil i wsp. [1] wykonali pomiary lepkości pozornej w czasie ścinania ze stałą szybkością kleików skrobi pszennej. Zachowanie antytiksotropowe przypisywali oni zmniejszaniu lepkości mierzonej w czasie, a tiksotropowe – wzrostowi lepkości. Właściwości tiksotropowe objaśniali niszczeniem struktury bądź orientacji łańcuchów polimerowych, zaś właściwości antytiksotropowe – tworzeniem się nowej struktury lub uwikłaniem łańcuchów polimerów. Wykreślając pętle histerezy (lepkość w funkcji szybkości ścinania), autorzy stwierdzili, że wraz z zastosowanymi cyklami ścinania kleiki skrobiowe stawały się bardziej lepkie, co wskazywało na ich zachowanie antytiksotropowe. Zachowanie to tłumaczono formowaniem się klastrów granul skrobiowych powodujących wzrost lepkości. Berski i wsp. [9] na podstawie zależności lepkości pozornej w funkcji czasu zauważyli, że mieszaniny skrobi owsianej natywnej i modyfikowanej były systemami zagęszczanymi ścinaniem. Natomiast Doublier [17] stwierdził, że wyniki pomiarów za pomocą krzywych płynięcia przy niskich szybkościach ścinania były zdeterminowane agregacją napęczniałych ziarenek skrobi pszennej, a przy wyższych szybkościach ścinania – przez frakcję objętościową tych granul. Agregacja następowała tylko wtedy, gdy ilość drobno rozproszonych cząsteczek, powstających w wyniku zniszczenia napęczniałych granul i wypłukania amylozy, była niewielka. Frakcja cząstek tworząca się pod wpływem odpowiednich warunków mie-

szania minimalizowała interakcje pomiędzy ziarenkami skrobiowymi, czego rezultatem był zanik tiksotropii.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/03/B/NZ9/00152.

Literatura

- [1] Abu-Jdayil B., Azzam M.O.J., Al-Malah K.I.M.: Effect of glucose and storage time on the viscosity of wheat starch dispersion. *Carboh. Polym.*, 2001, **46**, 207-215.
- [2] Achayuthakan P., Supphantharika M.: Pasting and rheological properties of waxy corn starch as affected by guar gum and xanthan gum. *Carboh. Polym.*, 2008, **31**, 9-17.
- [3] Acquarone V.M., Rao M.A.: Influence of sucrose on the rheology and granule size of cross-linked waxy maize starch dispersions heated at two temperatures. *Carboh. Polym.*, 2003, **51**, 451-458.
- [4] Adamczyk G., Sikora M., Krystyan M.: Metody pomiaru właściwości tiksotropowych produktów żywnościowych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2012, 3 (**82**) 19-34.
- [5] Al-Malah K.I., Azaam M.O.J., Abu-Jdayil B.: Effect of glucose concentration on the rheological properties of wheat-starch dispersions. *Food Hydrocoll.*, 2000, **14**, 491-496.
- [6] Banchathanakij R., Supphantharika M.: Effect of different β -glucans on the gelatinization and retrogradation of rice starch. *Food Chem.*, 2009, **114**, 5-14.
- [7] Barnes A.H.: Thixotropy – a review. *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, 1997, **70**, 1-33.
- [8] Bauer W.H., Collins E.A.: Thixotropy and dilatancy. In: *Rheology*. IV ed. by F. Erich, Academic Press, New York 1967, pp. 423-457.
- [9] Berski W., Ptaszek A., Ptaszek P., Ziobro R., Kowalski G., Grzesik M., Achremowicz B.: Pasting and rheological properties of oat starch and its derivatives. *Carboh. Polym.*, 2011, **83**, 665-671.
- [10] Bird R.B., Marsh B.D.: Viscoelastic hysteresis. Part I. Model predictions. *J. Rheol.*, 1968, **12**, 479.
- [11] Carriere C.J.: Network development during shear-thickening in semidilute solutions of gently solubilized starches. *J. Polym. Phys.*, 1998, **36**, 2085-2093.
- [12] Chen C.R., Ramaswamy H.S.: Rheology of tapioca starch. *Food Res. Int.*, 1999, **32**, 319-325.
- [13] Dewar R., Joyce M.J.: The thixotropic and rheopectic behavior of maize starch and maltodextrin thickeners used in dysphagia therapy. *Carboh. Polym.*, 2006, **65**, 296-305.
- [14] Dintzis F.R., Bagley E.B.: Shear-thickening and transient flow effects in starch solutions. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, **56**, 637-640.
- [15] Dintzis F.R., Bagley E.B.: Shear-thickening and flow induced structure in a system of DMSO containing waxy maize starch. *J. Rheol.*, 1995, **39**, 1399-1409.
- [16] Djaković L.J., Soviljii V., Milosevic S.: Rheological behavior of thixotropic starch and gelatin gels. *Starch/Stärke*, 1990, **42**, 380-385.
- [17] Doublier J.L.: Rheological studies on starch – flow behaviour of wheat starch pastes. *Starch/Stärke*, 1981, (**33**), 415-420.
- [18] Doublier J.L.: A rheological comparison of wheat, maize, faba bean and smooth pea starches. *J. Cereal Sci.*, 1987, **5**, 247-262.
- [19] Doublier J.L., Llamas G., Paton A.: A rheological investigation of oat starch pastes. *Cereal Chem.*, 1987, **64**, 21-26.
- [20] Dziubiński M., Kiljański T., Sęk J.: *Podstawy reologii i reometrii płynów*. Wyd. PŁ, Łódź 2009, ss. 200-207.
- [21] Ferguson J., Kembłowski Z.: *Reologia stosowana płynów*. Wyd. Marcus, Łódź 1995, ss. 40-46.

- [22] Fortuna T., Gałkowska D., Juszcak L.: Porównanie właściwości reologicznych wybranych preparatów skrobi modyfikowanej. *Acta Sci. Pol. Technol. Alimen.*, 2004, **3 (1)**, 21-32.
- [23] Gambuś H., Gumul D., Juszcak L.: Rheological properties of pastes obtained from starches derived from immature cereal kernels. *Starch/Stärke*, 2004, **56**, 225-231.
- [24] Groen J., Eklund D.: Influence of starch modification on coating color and coated layer properties. *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 1998, **126 (18)**, 897-884.
- [25] Harrod M.: Time-dependent flow behavior of starch pastes, with food process applications. *J. Food Proc. Eng.*, 1989, **1**, 297-309.
- [26] Keetels C.J.A.M., van Vliet T., Walstra P.: Gelation and retrogradation of concentrated starch system: Parts 1.2 and 3. *Food Hydrocoll.*, 1996, **10**, 343-368.
- [27] Kulicke W.M., Eidam D., Kath F., Kix M., Kull A.H.: Hydrocolloids and rheology: Regulation of visco-elastic characteristics of waxy rice starch in mixtures with galactomannans. *Starch/Stärke*, 1996, **48**, 105-114.
- [28] Mewis J., Wagner N.J.: Thixotropy. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2009, **147-148**, 214-227.
- [29] Mezger T.G.: *The Rheology Handbook*. Vincentz Verlag, Hannover 2002, pp. 60-68.
- [30] Nguyen Q.D., Jensen C.T.B., Kristensen P.G.: Experimental and modelling studies of the flow properties of maize and waxy maize starch pastes. *Chem. Eng. J.*, 1998, **70**, 165-171.
- [31] Orczykowska M., Dziubiński M., Budzyński B.: Wpływ temperatury na stabilność skrobiowych kleików tiksotropowych w obecności środka zagęszczającego. *Acta Agrophys.*, 2010, **16 (2)**, 401-411.
- [32] Ptaszek A., Grzesik M.: Matematyczne modelowanie zjawisk tiksotropowych w modelowym układzie wodnego roztworu skrobi ziemniaczanej. *Acta Agrophys.*, 2003, **2 (3)**, 619-626.
- [33] Rao M.A., Okechukwu P.E., Da Silva P.M., Oliveira J.C.: Rheological behaviour of heated starch dispersions in excess water. Role of starch granule. *Carboh. Polym.*, 1997, **33**, 273-283.
- [34] Sopade P.A., Kiaka K.: Rheology and microstructure of sago starch from Papua New Guinea. *J. Food Eng.*, 2001, **50**, 47-57.
- [35] Tattiyakul J., Rao M.A.: Rheological behaviour of cross-linked waxy maize starch dispersions during and after heating. *Carboh. Polym.*, 2000, **43**, 215-222.
- [36] Tisher P.C.S.F., Noseda M.D., Freitas R.A., Sierakowski M.R., Duarte M.E.R.: Effects of iota-carrageenan on the rheological properties of starches. *Carboh. Polym.*, 2006, **65**, 49-57.
- [37] Wang B., Wang Li-J., Li D., Özkan N., Li S-J., Mao Z-H.: Rheological properties of waxy maize starch and xanthan gum mixtures in the presence of sucrose. *Carboh. Polym.*, 2009, **77**, 472-481.
- [38] Wang B., Wang Li-J., Li D., Özkan N.: Anti-thixotropic properties of waxy maize starch dispersions with different pasting conditions. *Carboh. Polym.*, 2010, **79**, 1130-1139.
- [39] Zhang Y., Gu Z., Hong Y., Li Z., Cheng L.: Pasting and rheologic properties of potato starch and maize starch mixtures. *Starch/Stärke*, 2011, **63**, 11-16.

THIXOTROPIC PROPERTIES OF STARCH

Summary

In the paper, thixotropic properties were described of starch gels and pastes obtained from starches of various botanical origins (natural corn, waxy corn, wheat, rye, barley, oat, and rice starch). The phenomenon of thixotropy is studied by means of hysteresis loops, three stepped shear flow test, and by measuring the viscosity at a constant rate of shear. The quantitative determination of the thixotropy phenomenon was described using a three stepped shear flow test. This test made it possible to numerically determine the recovery of a structure of the sample destroyed during shearing. The thixotropic properties of starches

were affected, in the first place, by the conditions of preparing starch pastes and gels, among other things by: time, temperature and blending speed of samples while pasting, botanical origin of starch, amylose to amylopectin ratio, as well as starch concentration. The study of thixotropic properties was carried out mainly on corn starches. A higher temperature of pasting caused the amylopectin to leach from starch granules; this was the condition for a more stable structure of waxy corn starch pastes/gels to form and for antithixotropic properties to occur. In the case of natural corn starch, such properties were not reported. Based on the measurements of viscosity vs. time at a constant rate of shear, it was found that the waxy corn starch showed antithixotropic properties only at some definite rates of shear, and the proof thereof was the increase in the apparent viscosity of the systems of the starch studied.

Key words: starch gels and pastes, thixotropy, rheological properties, method of studying thixotropy ☒