

IWONA SITKIEWICZ, SYLWIA DENOCH

## WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE ORAZ RETROGRADACJA WYBRANYCH SKROBI MODYFIKOWANYCH KUKURYDZY WOSKOWEJ

### Streszczenie

Zbadano właściwości reologiczne kleików skrobi modyfikowanych z kukurydzy woskowej i porównano z właściwościami skrobi natywnej. Wykreślono krzywe lepkości za pomocą wiskozymetru rotacyjnego Brookfield DV-III V 3.3 RV. Przeanalizowano zmiany parametrów reologicznych zachodzące w trakcie przechowywania badanych kleików, jak również odporność kleików na cykle zamrażania-rozmrażania. Zmierzono także za pomocą aparatu Turbiscan Lab Expert intensywność transmisji światła w trakcie przechowywania kleików. W badanym zakresie szybkości ścinania kleiki skrobiowe były płynami nieniutonowskimi, rozrzedzanymi ścinaniem, wykazującymi zjawisko tiksotropii. Kleiki skrobi modyfikowanych charakteryzowały się większą stabilnością parametrów reologicznych podczas przechowywania, jak również odpornością na cykle zamrażanie – rozmrażanie niż kleik skrobi natywnej kukurydzy woskowej. Kleiki skrobi modyfikowanych charakteryzowały się mniejszą przejrzystością niż kleik skrobi natywnej, ale nie zmieniała się ona w trakcie przechowywania.

**Słowa kluczowe:** skrobia kukurydzy woskowej, skrobia modyfikowana chemicznie, stabilność w trakcie przechowywania, odporność na zamrażanie, retrogradacja

### Wprowadzenie

Skrobia jest wszechstronnym i użytecznym polimerem nie tylko dlatego, że jest naturalnym i tanim surowcem, ale także dlatego, że ze względu na budowę oraz jej właściwości można łatwo dokonać fizycznej, chemicznej lub enzymatycznej modyfikacji. Modyfikacje skrobi mają na celu nadanie jej nowych właściwości fizykochemicznych i funkcjonalnych, których skrobie natywne nie mają [12]. Podczas modyfikacji skrobi zmianom jej właściwości towarzyszą bardzo małe zmiany budowy jej cząsteczek, a struktura ziarenek nie ulega zniszczeniu [4, 9]. Najczęściej obserwowanym efektem modyfikacji fizykochemicznych skrobi są zmiany

właściwości reologicznych kleików skrobiowych. Spośród wielu metod modyfikacji najważniejszymi rodzajami są: usieciowanie i stabilizowanie. Podczas sieciowania ulegają wzmocnieniu już istniejące mostki wodorowe pomiędzy łańcuchami polimerów skrobiowych poprzez wprowadzenie dodatkowych usztywniających wiązań poprzecznych. Powstałe kleiki skrobiowe są bardziej odporne na temperaturę i siły ścinające. Zastosowanie takiej skrobi w procesie technologicznym jest uzasadnione, gdyż w podobnych warunkach skrobia natywna traci swoje właściwości i „rozpada się”. Proces stabilizacji polega na wprowadzeniu do cząsteczki skrobi różnorodnych grup, które uniemożliwiają równoległe i bliskie ustawienie się łańcuchów skrobiowych. Dzięki temu ogranicza się proces retrogradacji i wynikającą z niego synerezę. W wyniku procesu stabilizacji można uzyskać stabilne w czasie przechowywania produkty, nawet jeśli zawierają one duże ilości wody [6]. Właściwości kleików skrobiowych zależą od pochodzenia botanicznego skrobi. Skrobia kukurydzy woskowej nie zawiera praktycznie amylozy i z tego względu charakteryzuje ją mała podatność na retrogradację [3, 11].

Celem pracy było określenie zmian odporności na naprężenia ścinające podczas przechowywania i zamrażania-rozmrażania oraz retrogradacji wybranych skrobi modyfikowanych kukurydzy woskowej.

### **Materiał i metody badań**

Materiał do badań stanowiły następujące handlowe preparaty skrobi kukurydzianej woskowej (National Starch&Chemical): natywna skrobia kukurydziana woskowa - Amioca Powder TF, fosforan diskrobiowy - Clearjel A (E 1412), acetylowany adypinian diskrobiowy - Colflo 67 (E 1422), hydroksypropylofosforan diskrobiowy - National 465 (E 1442).

Skrobia Clearjel A należy do skrobi usieciowanych, a skrobie Colflo 67 i National 465 są stabilizowane po usieciowaniu.

Sporządzono kleiki ze wszystkich badanych skrobi, ogrzewając 4% (m/m) zawiesiny wodne skrobi w temp. 95°C przez 30 min, mieszając je z prędkością 500 obr./min, po czym pozostawiano do schłodzenia do temp. 25°C. Pomiarów właściwości reologicznych kleików skrobiowych wykonywano w reometrze rotacyjnym Brookfield DV-III V3.3 RV, stosując wrzeciono 27. Dokonywano pomiarów lepkości pozornej przy szybkościach ścinania w zakresie  $1\div 70\text{ s}^{-1}$ . Naprężenia ścinające oraz lepkość pozorną rejestrowano przy rosnącej i malejącej prędkości ścinania. Przygotowane kleiki skrobiowe zbadano w dniu ich sporządzenia, a następnie w 3., 4. i 5. dniu przechowywania w temp. 25°C.

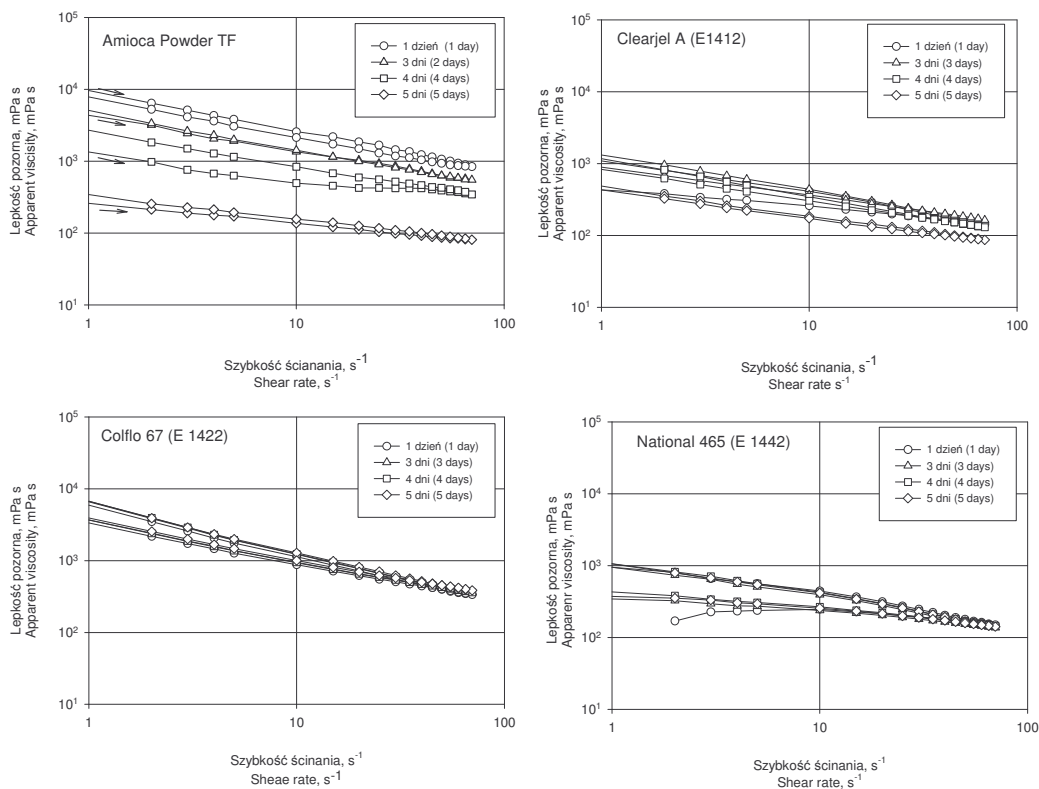
Wykonywano również pomiary właściwości reologicznych kleików skrobiowych po 3 cyklach zamrażanie-rozmrażanie. Jeden cykl obejmował zamrożenie kleików

w temp.  $-18^{\circ}\text{C}$ , przechowywanie w tej temperaturze przez 1 dobę, a następnie rozmrażanie w temp.  $25^{\circ}\text{C}$  przez 3 godz.

Zmiany podatności badanych skrobi na retrogradację określano na podstawie zmian transmitancji badanych kleików skrobiowych podczas przechowywania. Pomiaru dokonywano w aparacie Turbiscan LAb firmy Formulation (Francja) przy długości fali 880 nm. Pomiaru wykonywano pierwszego, trzeciego, piątego, siódmego i dziewiątego dnia. Badane kleiki o stężeniu 4% przechowywano w temp.  $4^{\circ}\text{C}$ . Pomiar transmitancji dokonywano w temp.  $25^{\circ}\text{C}$ .

## Wyniki i dyskusja

Na rys. 1. przedstawiono krzywe lepkości badanych kleików skrobiowych wyznaczone bezpośrednio po ich przygotowaniu oraz po 2, 3, 4 dobach przechowywania w temp.  $25^{\circ}\text{C}$ .



Rys. 1. Krzywe lepkości pozornej badanych kleików skrobiowych w czasie ich przechowywania w temperaturze  $25^{\circ}\text{C}$ .

Fig. 1. apparent viscosity curves of starch pastel during their storage at  $25^{\circ}\text{C}$ .

Przebieg krzywych lepkości, jak również parametry reologiczne zastosowanego modelu potęgowego wskazują, że w zakresie badanych szybkości ścinania świeżo przygotowane kleiki analizowanych skrobi są cieczami nieniutonowskimi rozrzedzanymi ścinaniem. Najwyższe wartości lepkości pozornej wykazał kleik skrobi natywnej Amioca Powder TF. Przy wzroście szybkości ścinania od 1 do 70 s<sup>-1</sup> lepkość pozorna zmniejszała się przeszło 11-krotnie: od 9700 do 840 mPa·s. Przy malejącej szybkości ścinania osiągnano niższe wartości lepkości, zgodnie z tiksotropowym charakterem badanego kleiku. Lepkość pozorna kleiku skrobi Coflo 67 (E 1422), w porównaniu z kleikiem skrobi natywnej, malała szybciej przy wzrastającej szybkości ścinania – stwierdzono aż 18-krotne zmniejszenie lepkości pozornej, od 5950 do 335 mPa·s. Kleiki skrobi Clearjel A (E 1412) i National 465 (E 1442) charakteryzowały się podobnymi wartościami lepkości pozornej oraz tempem ich zmniejszania przy wzroście szybkości ścinania od 1 do 70 s<sup>-1</sup>. Z kolei lepkość pozorna kleiku skrobi Clearjel A zmniejszyła się około 7,7-krotnie (od 1090 do 142 mPa·s), a w przypadku kleiku skrobi National 465, obniżenie było 6,4-krotne (od 950 do 149 mPa·s).

Tabela 1

Parametry reologiczne modelu potęgowego opisującego krzywe lepkości pozornej badanych preparatów skrobiowych (bezpośrednio po przygotowaniu).

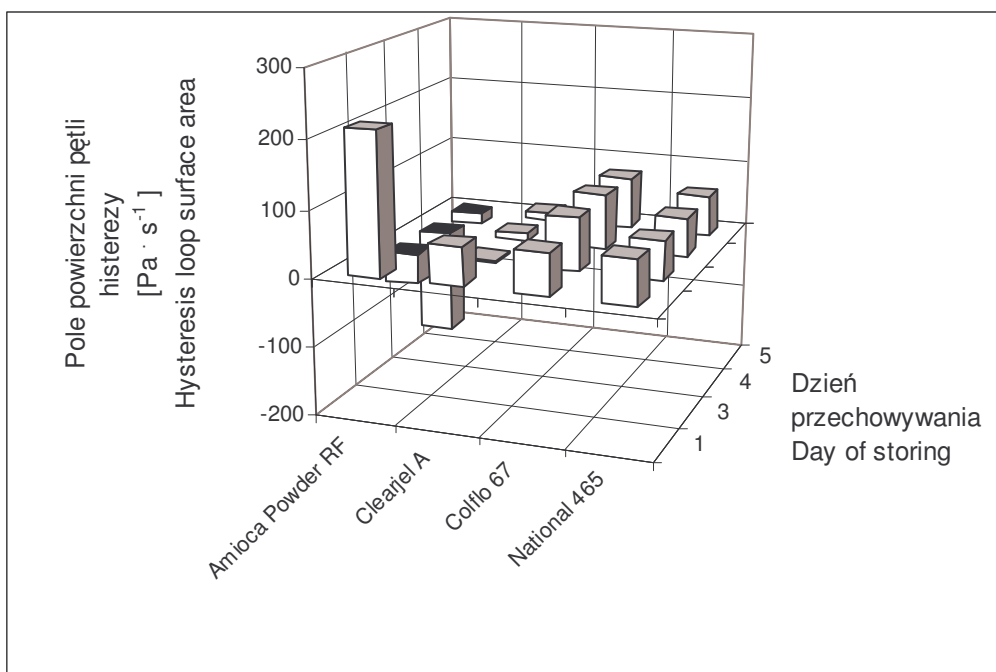
Rheological parameters of a power law model describing the apparent viscosity of starch pastes investigated (immediately after they have been prepared).

Skrobia Starch	Szybkość ścinania, s <sup>-1</sup> Shear rate, s <sup>-1</sup>	K, Pa·s <sup>n</sup>	n	R <sup>2</sup>
Amioca Powder TF	1→70	7,90	0,42	0,996
	70→1	5,68	0,48	0,998
Clearjel A	1→70	1,34	0,47	0,996
	70→1	0,51	0,70	0,999
Coflo 67	1→70	5,08	0,35	0,995
	70→1	2,84	0,50	0,999
National 465	1→70	1,01	0,52	0,995
	70→1	0,43	0,73	0,999

Przechowywanie badanych kleików w temp. pokojowej przez okres do 5 dni powodowało zmniejszenie ich lepkości pozornej w kolejnych dniach. Największe, w porównaniu ze świeżo przygotowanym kleikiem, zmniejszenie lepkości pozornej wykazał kleik skrobi natywnej Amioca Powder TF - w trzecim dniu przechowywania było ono około 1,5-krotne przy szybkości ścinania 70 s<sup>-1</sup>. Podobne zmniejszenie lepkości pozornej występowało między 3. i 4. dniem przechowywania, ale już w piątym dniu spadek ten był przeszło 4-krotny w porównaniu z dniem poprzednim. Mniejsze tempo obniżania lepkości pozornej podczas przechowywania stwierdzono w

przypadku kleiku skrobi Clearjel A (E 1412) zaś najmniejsze w kleikach skrobi Colflo 67 (E 1422) oraz National 465 (E 1442).

Świeżo przygotowane kleiki skrobi kukurydzy woskowej wykazywały zjawisko tiksotropii. Największym polem powierzchni pętli histerezy (obliczonym na podstawie krzywych płynięcia badanych kleików skrobiowych niezamieszczonych w tej pracy) charakteryzował się kleik skrobi natywnej Amioca Powder TF ( $212 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ ) (rys. 2). W trzecim dniu przechowywania kleik ten wykazał zjawisko przeciwne do tiksotropii, czyli antytiksotropię i efekt ten utrzymał się do 5. dnia przechowywania. Wartości pola powierzchni pętli histerezy przyjmowały od 3. dnia wartości ujemne odpowiednio:  $-45$ ,  $-153$  oraz  $-17 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ . Pole powierzchni pętli histerezy pozostałych badanych kleików w dniu ich przygotowania wyniosło około  $60 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ .



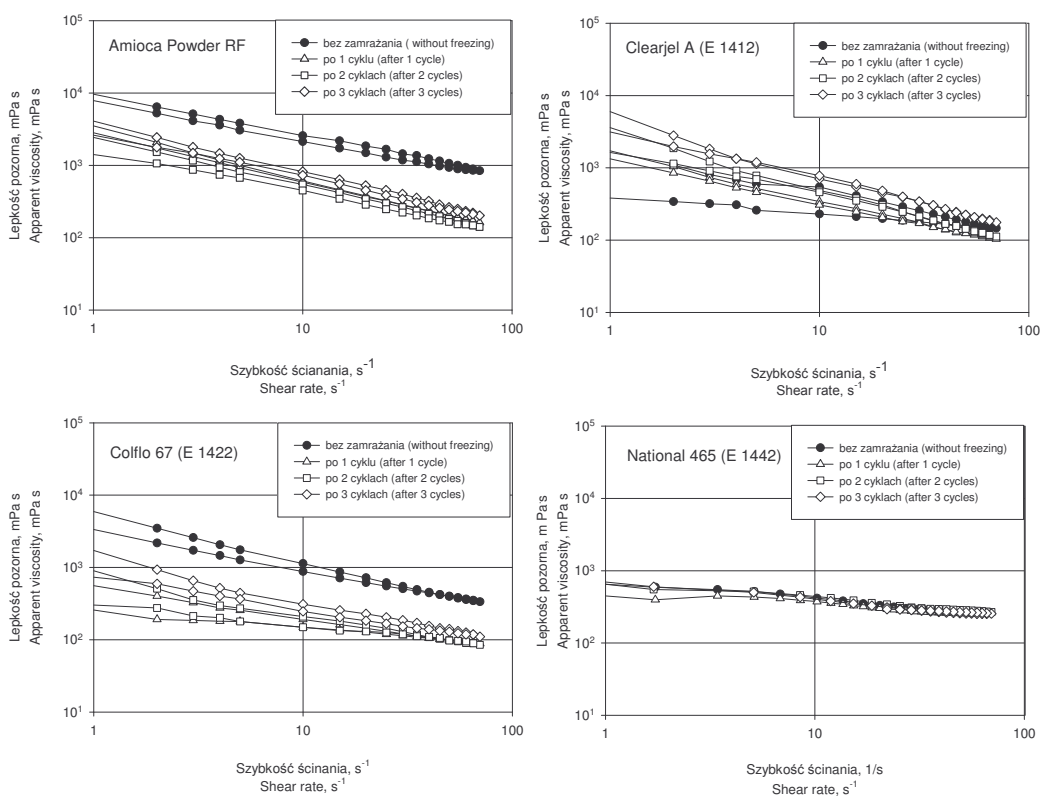
Rys. 2. Wielkość powierzchni pól pętli histerezy badanych kleików skrobiowych w czasie ich przechowywania w temp.  $25^{\circ}\text{C}$ .

Fig. 2. Hysteresis loop surface areas of starches investigated during their storage at  $25^{\circ}\text{C}$ .

W przypadku kleików Colflo 67 (E1422) oraz National 465 (E 1442), tiksotropowy charakter został zachowany do końca badanego okresu przechowywania, a niewielkie różnice pól powierzchni pętli histerezy występujące w kolejnych dniach przechowywania były statystycznie nieistotne. Kleik skrobi Clearjel A (E 1412) pomiędzy 1. a 3. dniem przechowywania wykazywał przeszło 6-krotne zmniejszenie

wartości pola powierzchni pętli histerezy. W kolejnych dniach stwierdzano niewielki, lecz statystycznie istotny wzrost pola powierzchni pętli histerezy.

Antytiksotropowy charakter podczas ścinania jest zjawiskiem występującym często w kleikach skrobiowych. Stwierdzili je w kleikach skrobi ziemniaczanej (natywnej i modyfikowanej) Fortuna i wsp. [2], a w usieciowanej skrobi kukurydzy woskowej Tattiyakul i Rao [10]. Występowanie tego zjawiska zależy przede wszystkim od zakresu szybkości ścinania oraz naprężeń ścinających, stężenia kleików oraz ilości cykli ścinających, jakim poddano próbkę [1]. Ponieważ antytiksotropowe właściwości ujawniają się, gdy badane kleiki poddaje się więcej niż jednemu cyklowi ścinania (wzrastająca i malejąca szybkość ścinania) można przypuszczać, że przyłożenie naprężeń ścinających indukuje powstawanie struktury wewnętrznej.



Rys. 3. Krzywe lepkości pozornej badanych kleików skrobiowych po kolejnych cyklach zamrażanie-rozmrażanie.

Fig. 3. Apparent viscosity curves of starch pastel investigated after the ensuring freezing-thawing cycles.

Na rys. 3. przedstawiono krzywe lepkości badanych kleików skrobiowych poddanych kolejno trzem cyklom zamrażanie – rozmrażanie. W badanych kleikach

skrobiowych, z wyjątkiem kleiku skrobi National 465 (E 1442), już po pierwszym cyklu zamrażanie – rozmrażanie nastąpiło zmniejszenie lepkości, przy czym w największym stopniu wystąpiło w przypadku kleiku skrobi natywnej Amioca Powder RF. Lepkość pozorna przy szybkości ścinania  $70 \text{ s}^{-1}$  była 5,2 razy mniejsza od lepkości pozornej świeżo przygotowanego kleiku. Poddanie kleiku kolejnemu cyklowi zamrażanie-rozmrażanie spowodowało dalsze, niewielkie już zmiany lepkości pozornej, przy czym po trzech cyklach lepkość nieznacznie wzrosła w porównaniu z drugim cyklem. Kleik skrobi Colflo 67 (E 1422) zachowywał się w trakcie kolejnych cykli zamrażanie - rozmrażanie podobnie jak Amioca Powder RF, zarówno pod względem zakresu zmian, jak i szybkości zmniejszania lepkości pozornej. Kleik skrobi National 465 (E 1442) praktycznie nie wykazał zmian lepkości pozornej podczas trzech cykli zamrażanie - rozmrażanie.

Kleik skrobi Clearjel A (E 1412) przejawiał inne tendencje zmian lepkości przy zamrażaniu i rozmrażaniu. Po trzech cyklach następował wzrost lepkości pozornej – przy szybkości ścinania  $70 \text{ s}^{-1}$  lepkość pozorna wzrosła o 25% w stosunku do lepkości pozornej kleiku świeżo przygotowanego.

W tab. 2. przedstawiono wartość transmitancji światła badanych 4% kleików skrobiowych w trakcie 9-dniowego przechowywania.

Tabela 2

Wartości transmitancji światła badanych kleików skrobiowych w trakcie przechowywania.  
Light transmittance values of starch pastes investigated whilst storing them.

Skrobia Starch	Transmitancja [%] / Transmittance [%]				
	1. dzień 1 <sup>st</sup> day	3. dzień 3 <sup>rd</sup> day	5. dzień 5 <sup>th</sup> day	7. dzień 7 <sup>th</sup> day	9. dzień 9 <sup>th</sup> day
Amioca Powder TF	4,37±0,77	3,63±0,16	3,00±0,26	2,58±0,01	2,20±0,00
Clearjel A (E 1412)	0,14±0,01	0,14±0,01	0,12±0,01	0,10±0,01	0,08±0,00
Colflo 67 (E 1422)	0,20±0,01	0,20±0,01	0,20±0,01	0,20±0,01	0,20±0,01
National 465 (E 1442)	0,21±0,00	0,21±0,00	0,21±0,00	0,21±0,00	0,21±0,00

Kleik skrobi natywnej Amioca Powder TF wykazał najwyższą wartość transmitancji, a w trakcie 9-dniowego przechowywania malała ona od 4,37 do 2,20%. Pozostałe kleiki charakteryzowały się znacznie niższymi wartościami transmitancji (0,1-0,2%), przy czym w przypadku kleików skrobi Colflo 67 (E 1422) i National 465 (E 1442) w trakcie ich przechowywania nie stwierdzono zmian wartości transmitancji. Wartość transmitancji kleiku skrobi Clearjel A (E 1412) już w piątym dniu przechowywania obniżyła się o około 17%, a po dziewięciu dniach o 75% w stosunku do wartości wyjściowej. Wyniki te wskazują na fakt większej przejrzystości kleików



skrobi natywnej niż kleików skrobi modyfikowanych chemicznie. Podobne wyniki uzyskali Liu i wsp. [5], stwierdzając większą przejrzystość kleiku natywnej skrobi kukurydzy woskowej niż poddanych procesowi acetylacji, oraz Reddy i Seib [8] w przypadku skrobi kukurydzy woskowej natywnej oraz acetylowanej i hydroksypropylowanej.

Retrogradacja kleików skrobi natywnej oraz skrobi Colflo 67 (E 1422) w trakcie dziewięciodniowego przechowywania była niewielka, natomiast kleiki skrobi Clearjel A (E 1412) i National 465 (E 1442) nie wykazały retrogradacji w badanym okresie przechowywania. Stwierdzony poziom retrogradacji skrobi kukurydzy woskowej w postaci natywnej był zbliżony do wyników otrzymanych przez Pietrzyka i Fortunę [7].

## Wnioski

1. Poddanie skrobi natywnej kukurydzy woskowej modyfikacjom chemicznym w różnym stopniu zmieniło lepkość kleików, stabilność reologiczną podczas przechowywania oraz odporność na cykle zamrażanie – rozmrażanie. Usieciowanie skrobi natywnej do fosforanu diskrobiowego (skrobia Clearjel A, E 1412) spowodowało obniżenie lepkości otrzymanego kleiku, poprawę stabilności reologicznej podczas przechowywania oraz nieznacznie zwiększyło odporność na cykle zamrażanie – rozmrażanie. Usieciowanie skrobi, a następnie stabilizowanie grupami acetylowymi do acetylowanego adypinianu diskrobiowego (skrobia Colflo 76, E 1422) lub hydroksypropylowymi do hydroksypropylofosforan diskrobiowego (skrobia National 465, E 1442) w większym stopniu poprawiło stabilność kleików podczas przechowywania. Skrobia stabilizowana po usieciowaniu, National 465, charakteryzowała się dużą stabilnością parametrów reologicznych w cyklach zamrażanie - rozmrażanie.
2. Kleiki skrobi natywnej (Amioca Powder RF) charakteryzowały się największą przejrzystością spośród wszystkich badanych kleików, a w trakcie ich 9-dniowego przechowywania, w wyniku retrogradacji, przejrzystość zmniejszyła się o połowę. Podobny poziom retrogradacji stwierdzono w kleiku fosforanu diskrobiowego (Clearjel A, E 1412). Kleiki acetylowanego adypinianu diskrobiowego (Colflo 67, E 1422) oraz hydroksypropylowanego fosforanu diskrobiowego (National 465, E 1442) nie wykazały retrogradacji.

## Literatura

- [1] Chamberlain E.K., Rao M.A., Cohen C.: Shear thinning and anithixotropic behavior of a heated cross-linked waxy maize starch dispersion. *Int. J. Food Proper.*, 1999, **2**, 63-77.



- [2] Fortuna T., Gałkowska D., Juszcak L.: Porównanie właściwości reologicznych wybranych preparatów skrobi modyfikowanej. *Acta Scientiarum Polonorum, Technologia Alimentaria*, 2004, **3**, 21-32.
- [3] Leszczyński W.: Skrobia oporna i jej znaczenie. *Przegl. Piek. Cuk.*, 2004, **5**, 49-51.
- [4] Lewandowicz G., Walkowski A., Gawęcki J.: Fosforany skrobiowe – charakterystyka, funkcje technologiczne i żywieniowe. *Przem. Spoż.*, 1999, **53**, 34-36.
- [5] Liu H., Ramsden L., Corke H.: Physical properties and enzymatic digestibility of acetylated ae, wx, and normal maize starch. *Carbohydrate Polymers*, 1998, **34**, 283-289.
- [6] Nadison J.: Skrobia modyfikowana. Rodzaje, właściwości, zastosowanie produktu. *Przem. Spoż.*, 1995, **49**, 209-212.
- [7] Pietrzyk S., Fortuna T.: Wpływ rodzaju skrobi i warunków jej utleniania na retrogradację. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2005, **2**, (43), 23-32.
- [8] Reddy I., Seib P.A.: Modified waxy wheat starch compared with modified waxy corn starch. *J. Cereal Sci.*, 2000, **31**, 25-39.
- [9] Rutkowski A., Gwiazda S., Dąbrowski K.: Dodatki funkcjonalne do żywności. *Wyd. Agro & Food Technology, Katowice* 1993, s. 127-134.
- [10] Tattiyakul J., Rao M.A.: Rheological behavior of cross-linked waxy maize starch dispersions during and after heating. *Carbohydrate Polymers*, 2000, **43**, 215-222.
- [11] Walkowski A., Lewandowicz G.: Właściwości użytkowe krajowych spożywczych skrobi modyfikowanych. *Przem. Spoż.*, 1993, **5**, 127-128.
- [12] Walkowski A., Olesienkiewicz A.: Kryteria doboru skrobi modyfikowanych w przetwórstwie żywności. *Przem. Spoż.*, 2005, **8**, 54-57.

#### RHEOLOGICAL PROPERTIES AND RETROGRADATION OF SOME SELECTED MODIFIED WAXY MAIZE STARCHES

##### S u m m a r y

The rheological properties of pastes made of modified waxy maize were investigated and compared with the properties of native starch. Apparent viscosity curves were plotted using a rotational viscosimeter type Brookfield DV-III V 3.3 RV. Changes in rheological parameters occurring whilst storing the pastes investigated were analysed as was the resistance of the pastes to the freezing-thawing cycles. Furthermore, during the storage of pastes, the light transmission intensity was assessed using a Turbiscan Lab apparatus. Within the investigated range of shear rates, the starch pastes appeared to be non-Newtonian and shear-thinned fluids showing a thixotrophy phenomenon. The modified starch pastes were characterized by a higher stability of their rheological parameters during their storage, as well as by a certain resistance to the freezing-thawing cycles compared to the native starch paste of waxy maize. The modified starch pastes were less transparent than the native starch paste; however, their transparency did not change during the storage.

**Key words:** waxy maize starch, chemically modified starch, stability during storage, freezing-thawing stability, retrogradation 