

ZUZANNA MAŁYSZEK, AGNIESZKA MAKOWSKA, JĘDRZEJ SMENTEK,  
PIOTR KUBIAK, JOANNA LE THANH-BLICHAZ,  
GRAŻYNA LEWANDOWICZ

## OCENA CZYNNIKÓW DECYDUJĄCYCH O PRAWIDŁOWOŚCI POMIARU WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH SKROBI MODYFIKOWANYCH

### Streszczenie

Celem pracy było określenie, w jakim stopniu warunki przebiegu procesu kleikowania skrobi modyfikowanych determinują wyniki pomiarów reologicznych. Ponadto poddano weryfikacji tezę, że wiskograf RVA może być używany do wyznaczania absolutnych wartości lepkości kleików skrobiowych.

Sześć handlowych skrobi modyfikowanych chemicznie: bieloną, utlenioną, acetylowaną, fosforan diskrobiowy, acetylowany fosforan diskrobiowy oraz acetylowany adypinian diskrobiowy poddawano kleikowaniu w wiskografach RVA i Brabendera, rejestrując wartości temperatury i lepkości. Bezpośrednio po pomiarze przebiegu kleikowania, kleik skrobiowy umieszczano w cylindrze pomiarowym reometru Haake i oznaczano lepkość w trybie CR w zakresie szybkości ścinania 5 - 600 s<sup>-1</sup>.

Stwierdzono, że przebieg procesu kleikowania skrobi modyfikowanych zależy przede wszystkim od profilu zmian temperatury w toku analizy. Na uzyskane wyniki wpływa również ( $\tau$  w mniejszym stopniu) geometria układu pomiarowego. Właściwości reologiczne kleików badane za pomocą aparatu o zdefiniowanej szybkości ścinania (reometr Haake) zależą od sposobu przygotowania kleiku, przy czym szczególnie istotna jest szybkość kleikowania. Zbyt krótki czas przyrządzania roztworu skrobiowego, jaki ma miejsce przy zastosowaniu klasycznego, krótkiego cyklu kleikowania w aparacie RVA, przyczynia się do niepełnego rozpuszczenia tego polimeru. W konsekwencji obserwuje się zniżenie wartości lepkości oraz zwiększenie rozrzutu wyników pomiarów. Wpływ czasu kleikowania na uzyskane wyniki jest najsilniejszy w przypadku skrobi sieciowanych. Pomiary za pomocą wiskografu RVA nie odbywają się w zdefiniowanej szybkości ścinania i nie powinny być podawane w jednostkach absolutnych (mPa·s), a jedynie w jednostkach umownych RVA (Rapid Visco Analyser Unit).

**Słowa kluczowe:** skrobia modyfikowana, kleikowanie, lepkość, wiskograf, reometr

---

*Mgr Z. Małyszek, dr inż. J. Le Thanh-Blicharz, Oddział Koncentratów Spożywczych i Produktów Skrobiowych w Poznaniu, Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego w Warszawie, ul. Starołęcka 40, 61-361 Poznań, dr inż. A. Makowska, Zakład Technologii Zbóż, mgr inż. J. Smentek, mgr inż. P. Kubiak, prof. dr hab. G. Lewandowicz, Katedra Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności, Wydz. Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 48, 60-627 Poznań. Kontakt: zchemz@gmail.com*

## Wprowadzenie

Analiza przebiegu kleikowania za pomocą wiskografów jest źródłem cennych informacji w ocenie przydatności skrobi modyfikowanych do konkretnych zastosowań technologicznych, dlatego wiskografy są powszechnie stosowane w laboratoriach przemysłowych. Do wyznaczania przebiegu kleikowania próbowano stosować inne aparaty, takie jak wiskozymetr rotacyjny Rheotest [1, 9] czy też reometr Haake [16]. Stosowanie wiskozymetrów rotacyjnych do takich badań wiąże się z ryzykiem błędu spowodowanego osiadaniem granulek skrobi w początkowej fazie oznaczenia, przebiegającej w temperaturach niższych od temperatury kleikowania. W europejskim standardzie badania przebiegu kleikowania stosowano wiskograf Brabendera, podczas gdy na kontynencie amerykańskim używano aparatu Rapid Visco Analyser (RVA). W Polsce wiskografy RVA zaczynają się upowszechniać, głównie z uwagi na to, że umożliwiają przeprowadzenie analizy na mniejszej próbce [2]. Ponadto użycie aparatu RVA umożliwia bardziej elastyczne programowanie jej przebiegu. Wskutek tego badanie przebiegu kleikowania za pomocą RVA może trwać tylko 15 min, a w wiskografie Brabendera – aż 110 min. Użycie RVA wydaje się korzystne również ze względu na możliwość zarejestrowania wyników nie tylko w postaci jednostek umownych (RVA unit RVU), tak jak to ma miejsce w przypadku aparatu Brabendera (Brabender Unit BU), ale również w postaci jednostek fizycznych – cP czyli mPa·s [15]. Należy podkreślić, że w ostatnich latach firma Brabender wprowadziła na rynek Micro Visco-Amylo-Graph, aparat o podobnej charakterystyce jak wiskograf RVA, dotąd jednak posiadają go tylko nieliczne laboratoria [3]. Rekomendację dotyczącą możliwości zarejestrowania wyniku w jednostkach fizycznych producent wiskografu RVA wywodzi z pracy Lai i wsp. [4], w której oszacowano – na podstawie badań roztworów gumy guar oraz metylocelulozy – średnią szybkość ścinania w naczyniu pomiarowym aparatu Rapid Visco Analyser. Jak podają autorzy, wynosi ona 20,1 rps (*revolution per second*), co budzi wątpliwości, ponieważ w obrotach na minutę podaje się prędkość obrotową będącą parametrem aparatu, a nie szybkość ścinania, odnoszącą się do samego pomiaru i wymiarowaną jako  $[s^{-1}]$ . Autorzy niniejszej pracy [5] wykazali, że porównywanie wartości lepkości kleików skrobiowych zmierzonych za pomocą różnych aparatów wymaga precyzyjnego określenia szybkości ścinania [5]. W przypadku wyników otrzymanych za pomocą wiskozymetrów (np. Brookfielda), które pozwalają na zadanie wyłącznie określonej szybkości obrotowej, jest to niemożliwe. Ponadto, z uwagi na możliwość przeprowadzenia badania według różnych standardów powstaje pytanie, czy rejestrowane wyniki zależą od użytego aparatu oraz od czasu trwania analizy. Kontynuując powyższy wątek, w niniejszej pracy podjęto reologiczne badania porównawcze z zastosowaniem różnych aparatów oraz różnych standardów pomiarowych.

Celem pracy było określenie, w jakim stopniu warunki przebiegu procesu kleikowania skrobi modyfikowanych determinują wyniki pomiarów reologicznych. Ponadto poddano weryfikacji tezę, że wiskograf RVA może być używany do wyznaczania absolutnych wartości lepkości kleików skrobiowych.

### **Material i metody badań**

Materiał doświadczalny stanowiły handlowe skrobie modyfikowane: skrobia bielona (INS 1403), skrobia utleniona (INS 1404), fosforan diskrobiowy (INS 1412), acetylowany fosforan diskrobiowy (INS 1414), skrobia acetylowana (INS 1420) i acetylowany adypinian diskrobiowy (INS 1422) wyprodukowane przez Wielkopolskie Przedsiębiorstwo Przemysłu Ziemniaczanego w Luboniu. Stopień podstawienia grupami karboksylowymi oznaczano metodą alkacymetryczną, zgodnie z normą PN-EN ISO 11214 [8]. Zawartość fosforu oznaczano za pomocą dwóch spektrometrów firmy Varian: emisyjnego (ICP-OES) i masowego (ICP-MS) z indukcyjnie sprzężoną plazmą. Próbkę do analizy zawartości fosforu mineralizowano kwasowo w piecu mikrofalowym MARS 5 firmy CEM.

Badanie przebiegu kleikowania prowadzono za pomocą dwóch wiskografów: Brabendera (firmy Brabender® GmbH & Co. KG, Niemcy) oraz Rapid Visco Analyser (RVA) typu TecMaster (Perten Instruments, Hägersten, Szwecja). Analizy prowadzono w 3,3-procentowych (m/m) zawiesinach skrobiowych, jedynie skrobię bieloną i utlenioną badano w stężeniach: odpowiednio 4 i 7 % (m/m). W przypadku każdego z wiskografów zastosowano dwa różne tryby pomiarowe. Przy użyciu aparatu Brabendera zastosowano puszkę pomiarową – 700 Nm oraz następujące warunki pomiarów:

- Tryb B1 – temperatura początkowa 25 °C, ogrzewanie z szybkością 1,5 °C/min, termostatowanie 20 min, chłodzenie z szybkością 1,5 °C/min, temperatura końcowa 25 °C;
- Tryb B2 – temperatura początkowa 25 °C, ogrzewanie z szybkością 1,5 °C/min, chłodzenie z szybkością 1,5 °C/min, temperatura końcowa 25 °C.

W przypadku wiskografu RVA zastosowano następujące warunki pomiarów:

- Tryb RVA1 – temperatura początkowa 25 °C, ogrzewanie z szybkością 1,5 °C/min, termostatowanie 20 min, chłodzenie z szybkością 1,5 °C/min, temperatura końcowa 25 °C;
- Tryb RVA2 – temperatura początkowa 25 °C, ogrzewanie z szybkością 11,0 °C/min, termostatowanie 2,5 min, chłodzenie z szybkością 11,0 °C/min, temperatura końcowa 25 °C.

Oznaczano: temperaturę początku kleikowania, temperaturę w pikę lepkości, czas termostatowania potrzebny do osiągnięcia piku lepkości, lepkość w pikę, lepkość na starcie procesu termostatowania, lepkość na końcu procesu termostatowania, lepkość

końcową, zmniejszenie lepkości w czasie kleikowania (ang. *breakdown*), wzrost lepkości podczas chłodzenia (ang. *setback*).

Kleiki powstałe podczas badania przebiegu kleikowania w aparacie Brabendera przenoszono bezpośrednio po pomiarze do reometru Roto Visco 1 (firmy Haake, Niemcy), a kleiki powstałe w wiskografie RVA przenoszono bezpośrednio po pomiarze do reometru RheoStres1 (firmy Haake, Niemcy). W obydwu reometrach wyznaczano krzywe płynięcia w temp. 22 °C przy użyciu reometru z zastosowaniem rotora Z20 DIN Ti w ciągu 120 s z kontrolowaną szybkością ścinania w zakresie 5 - 600 s<sup>-1</sup>. Rejestracji wyników oraz obliczeń dokonywano przy użyciu programu RheoWin 3.40. Otrzymane krzywe opisano modelem matematycznym Ostwalda de Waele'a:

$$\tau = K * \dot{\gamma}^n$$

gdzie:

$\dot{\gamma}$  - szybkość ścinania [1/s],

$\tau$  - naprężenie ścinające [Pa],

$K$  - współczynnik konsystencji [Pa·s<sup>n</sup>],

$n$  - wielkość wskazująca na zbieżność z przepływem newtonowskim.

Prawidłowość wskazań wartości lepkości przez użyte przyrządy pomiarowe zweryfikowano przez pomiary lepkości wzorców o lepkości 120, 990 oraz 4800 mPa·s. Wszystkie zastosowane w badaniach aparaty podawały wyniki pomiaru w granicach dopuszczalnego błędu.

Wyniki poddano analizie wariancji (ANOVA). Istotność różnic między wartościami średnimi zweryfikowano testem Tukeya ( $p = 0,05$ ). Zastosowano dwuczynnikową analizę wariancji (lepkość kleików przy szybkości ścinania 600 s<sup>-1</sup> uzyskanych w różnych urządzeniach i różnych profilach temperatury) oraz jednoczynnikową analizę wariancji (szybkość ścinania, dla której reometrem Haake zarejestrowano lepkość podaną przez wiskograf RVA, w zależności od profilu temperaturowego pomiaru w RVA). Obliczenia wykonano w programie GraphPadInStat 3.

## Wyniki i dyskusja

Badane skrobie należą do najpowszechniejszych na polskim rynku skrobi modyfikowanych chemicznie. Otrzymano je w wyniku reakcji utleniania i estryfikacji. Ich podstawową charakterystykę przedstawiono w tab.1.

Zawartość grup modyfikujących w badanych skrobiach była dość mała, nie tylko spełniająca rekomendacje JECFA [8], ale również świadcząca o niezwykle subtelnej zmianie w pierwszorzędowej strukturze makrocząsteczek skrobiowych. W przypadku skrobi INS 1403 utlenieniu uległa tylko jedna grupa hydroksylowa na tysiąc pierścieni anhydroglukozy, a w INS 1404 – cztery grupy. Jeszcze niższe stopnie podstawienia stwierdzono w przypadku skrobi usieciowanych, w których jedna grupa tworząca wią-

zanie sieciujące (fosforanowa lub adypinowa) przypadła na dziesięć tysięcy pierścieni anhydroglukozy. Nieznacznie wyższe stopnie podstawienia zaobserwowano jedynie w przypadku skrobi modyfikowanych metodą acetylacji. Skrobie sieciowane i acetylowane (INS 1414 i INS 1422) zawierały trzy grupy acetylowe na sto pierścieni anhydroglukozy, natomiast skrobia acetylowana – sześć.

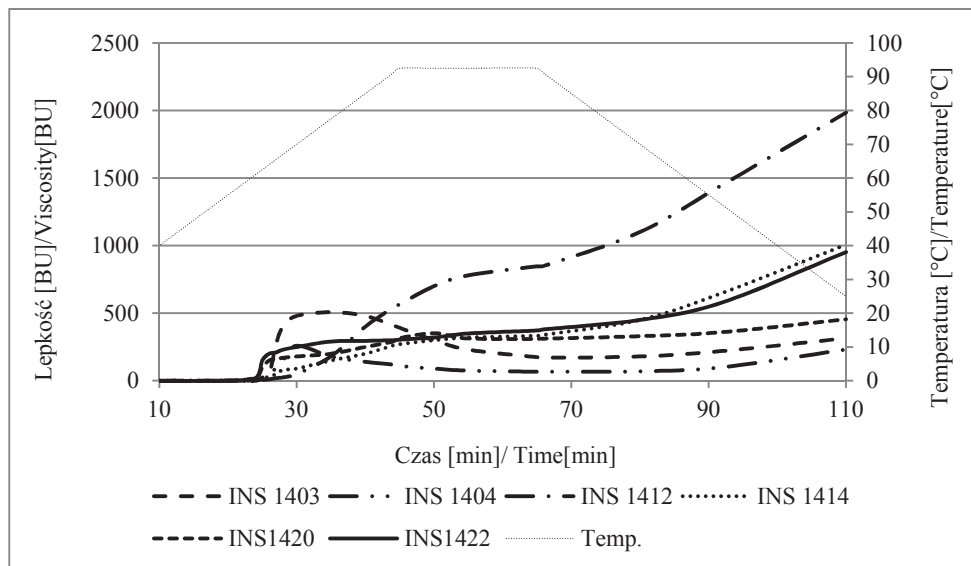
Tabela 1. Zawartość grup modyfikujących w badanych skrobiach modyfikowanych  
Table 1. Content of modifying groups in modified starches analyzed

Skrobia modyfikowana Modified starch	Zawartość grup acetylowych Content of acetylated groups [%]	Zawartość grup karboksylowych Content of carboxyl groups [%]	Zawartość fosforu Phosphorus content [%]	Zawartość grup adypinowych Content of adypinian groups [%]
INS 1403	-	0,039 ± 0,003	0,0569 ± 0,0001	-
INS 1404	-	0,110 ± 0,020	0,0569 ± 0,0001	-
INS 1412	-	-	0,0575 ± 0,0004	-
INS 1414	0,73 ± 0.10	-	0,0575 ± 0,0004	-
INS 1420	1,29 ± 0.20	-	0,0569 ± 0,0001	-
INS 1422	0,99 ± 0.20	-	0,0569 ± 0,0001	0,013 ± 0,002

Objaśnienia: /Explanatory notes:

W tabeli przedstawiono wartości średnie ± odchylenia standardowe; n=3 / Table shows mean values and standard deviations.

Tak minimalne zmiany strukturalne spowodowały istotne zmiany właściwości reologicznych. Były one tak silne, że wiązały się z koniecznością modyfikacji warunków pomiaru w przypadku skrobi modyfikowanych chloranem(I) sodu. W badaniu przebiegu kleikowania w Polsce oraz w Europie standardowo stosuje się pomiar z użyciem wiskografu Brabendera, przy czym skrobi ziemniaczanej używa się w stężeniu 3,3 % (m/m). Takie stężenie zastosowano w niniejszej pracy do badania skrobi zmodyfikowanych w drodze estryfikacji. W przypadku pochodnych otrzymanych w wyniku modyfikacji chloranem(I) sodu przyjęto stężenia 4 i 7 % (m/m) odpowiednio: skrobi modyfikowanej INS 1403 i INS 1404. Było to konieczne, ponieważ obróbka chloranem sodu(I) powoduje nie tylko utlenienie makrocząsteczki skrobiowej, ale również istotne zmniejszenie lepkości wywołane towarzyszącym tej modyfikacji obniżeniem masy cząsteczkowej skrobi [6].



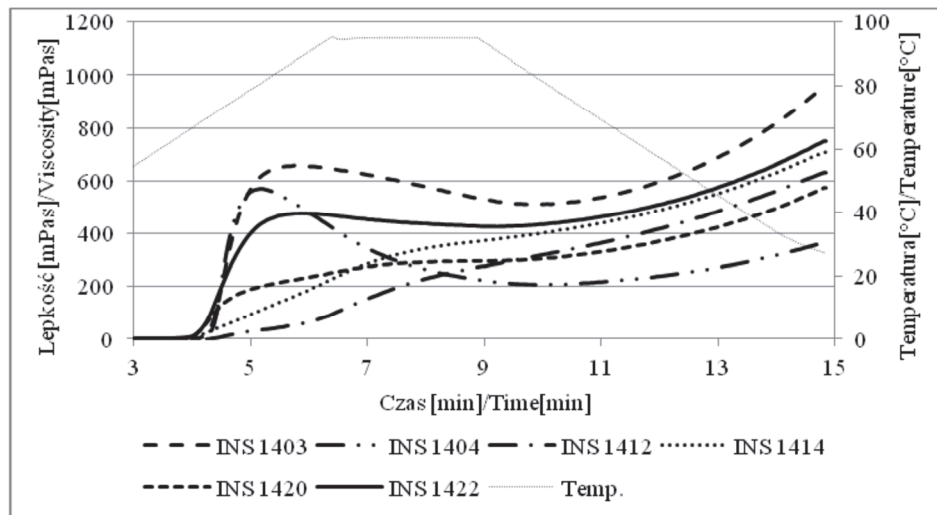
Rys. 1. Przebieg kleikowania skrobi modyfikowanych w aparacie Brabendera. Klasyczny tryb zmian temperatury (tryb B1)

Fig. 1. Pasting process of modified starches performed in Brabender viscosograph. Classic profile of temperature changes (B1 mode)

Na rys. 1. przedstawiono przebieg kleikowania skrobi modyfikowanych chemicznie, zbadany w klasycznym cyklu, stosowanym najczęściej w Polsce i w Europie do badania skrobi ziemniaczanej. Skrobie zmodyfikowane chemicznie charakteryzowały się zróżnicowanym przebiegiem kleikowania. Najbardziej wyróżniającą się krzywą jest linia przebiegu kleikowania fosforanu diskrobiowego INS 1412. Próbką ta charakteryzowała się znacząco podwyższoną temperaturą kleikowania i najwyższą wartością lepkości końcowej. Dwie pozostałe skrobie sieciowane, poddane dodatkowo estryfikacji bezwodnikiem octowym, czyli acetylowany fosforan diskrobiowy INS 1414 i acetylowany adypinian diskrobiowy INS 1422, wykazywały niższą niż INS 1412, ale wyższą niż pozostałe skrobie lepkość końcową. Drugą istotną obserwacją jest występowanie na krzywych kleikowania skrobi utlenionych piku lepkości. Występował on w przypadku skrobi INS 1403 w temp. 75 °C, a skrobi INS1404 – w temp. 70 °C. Obniżenie temperatury kleikowania skrobi wskutek utleniania bądź acetylacji oraz jej wzrost wskutek sieciowania są zjawiskami znanymi i opisanymi w literaturze [7].

Zupełnie inne zależności zaobserwowano w przypadku pomiarów wykonanych za pomocą wiskografu RVA (rys. 2). Najwyższą wartość lepkości końcowej w tym trybie (RVA2) pomiarowym wykazywała skrobia bielona INS 1403, następnie kolejno: acetylowany adypinian diskrobiowy INS 1422, acetylowany fosforan diskrobiowy INS

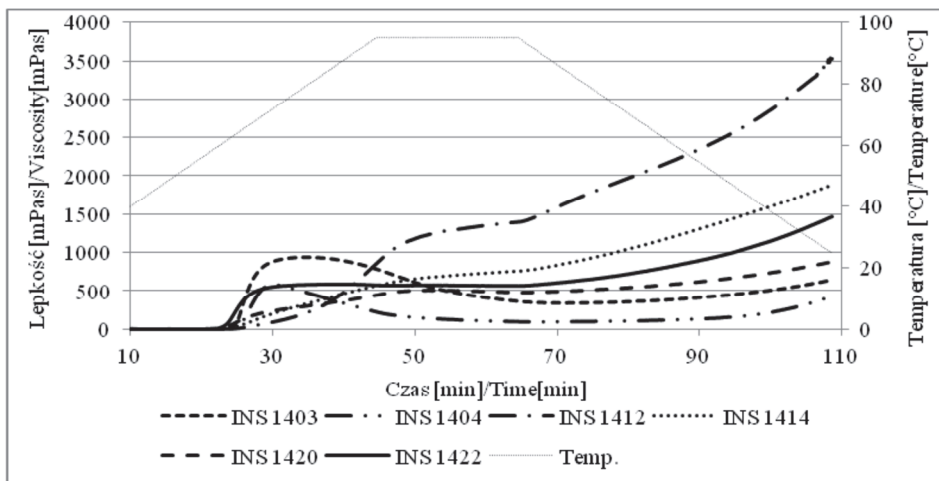
1414 i jako czwarty z kolei – fosforan diskrobiowy INS 1412. Najmniejszą lepkość końcową wykazała skrobia utleniona INS 1404.



Rys. 2. Przebieg kleikowania skrobi modyfikowanych w aparacie Rapid Visco Analyser. Klasyczny tryb zmian temperatury (tryb RVA2)

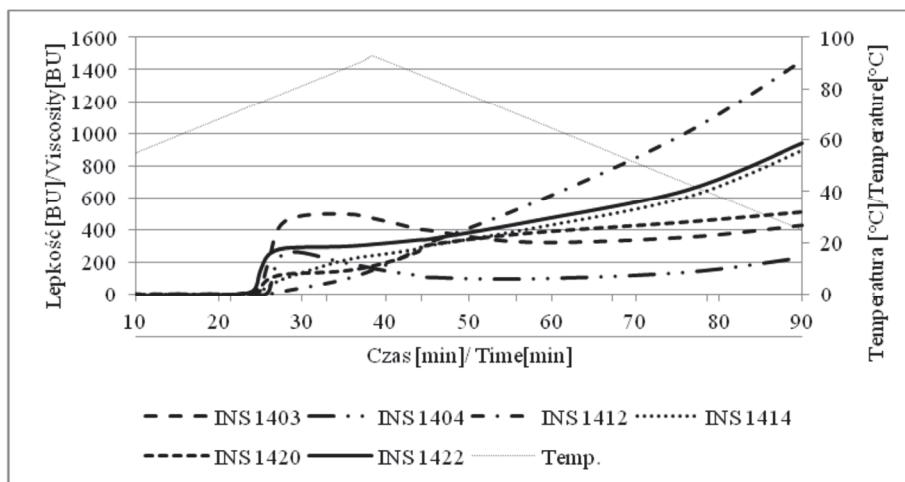
Fig. 2. Pasting process of modified starches performed in Rapid Visco Analyser viscograph. Classic profile of temperature changes (RVA2 mode)

Tak odmienny, od rezultatów badań w wiskografie Brabendera, wynik uzyskany w wiskografie RVA skłania do pytania o przyczynę tych różnic. Czy są one spowodowane różną geometrią układu pomiarowego, czy też znacznie krótszym czasem pomiaru. Wiskograf RVA umożliwia praktycznie dowolne profilowanie zmian temperatury, stąd przeprowadzono pomiary w identycznym trybie jak w przypadku wiskografu Brabendera (rys. 3). Wyniki wskazują na podstawową, ale nie jedyną przyczynę różnic w wynikach pomiarów, czyli na różny czas pomiaru. Szybkie zmiany temperatury w klasycznym, krótkim cyklu RVA nie pozwoliły na pełne skleikowanie skrobi. Wydłużenie czasu analizy powodowało, że charakter zmian lepkości w obydwu aparatach różnił się w znacznie mniejszym stopniu. Podobnie jak w przypadku klasycznego oznaczenia za pomocą aparatu Brabendera (rys. 1), największą lepkość końcową wykazywała skrobia INS 1412, jednak przewaga nad kolejną skrobią INS 1414 nie była już tak duża. Lepkość pozostałych skrobi modyfikowanych malała również w tym samym szeregu, kolejno: INS 1422 > INS 1420 > INS 1403 > INS 1404.



Rys. 3. Przebieg kleikowania skrobi modyfikowanych w aparacie Rapid Visco Analyser. Tryb zmian temperatury odpowiadający klasycznemu profilowi Brabendera (tryb RVA1)

Fig. 3. Pasting process of modified starches performed in Rapid Visco Analyser viscograph. Profile of temperature changes corresponding to classic Brabender profile (RVA1 mode)



Rys. 4. Przebieg kleikowania skrobi modyfikowanych w aparacie Brabendera. Pomiar bez termostowania w temperaturze 92,5 °C (tryb B2)

Fig. 4. Pasting process of modified starches performed in Brabender viscograph. Measurements without thermostating at 92.5 °C (B2 mode)

Aparat Brabendera nie pozwala na tak elastyczne profilowanie zmian temperatury jak wiskograf RVA. Niekiedy jednak stosuje się skrócenie analizy lub też manipuluje się długością czasu termostatowania. W celu wyjaśnienia, w jaki sposób na uzyskane

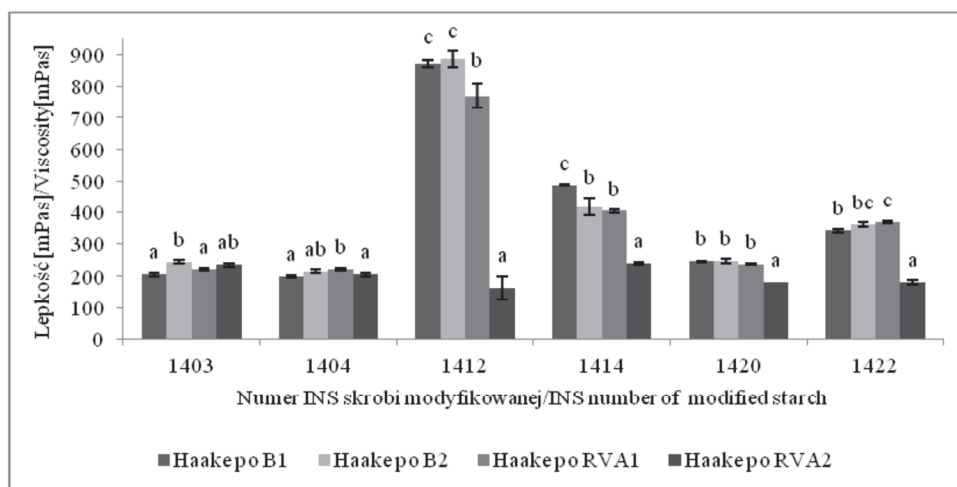


rezultaty wpływa termostatowanie kleiku w temp. 92,5 °C, przeprowadzono dodatkowe badania za pomocą aparatu Brabendera, eliminując ten etap z pomiaru.

Charakter krzywych przedstawionych na rys. 4. przypomina wyniki uzyskane w aparacie Brabendera w klasycznym trybie pomiaru. Jedyną różnicą było zarejestrowanie wyższej lepkości końcowej acetylowanego adypinianu diskrobiowego INS 1422 niż acetylowanego fosforanu diskrobiowego INS 1414, inaczej niż to było w pomiarze w trybie klasycznym (z termostatowaniem).

Podsumowując powyżej uzyskane wyniki można stwierdzić, że niepełne skleikowanie skrobi relatywnie łatwo ulegających rozpuszczeniu, tj. utlenionych i acetylowanych, powodowało wzrost ich lepkości końcowej. Trudno ulegające rozpuszczeniu fosforany diskrobiowe przy zastosowaniu dłuższego procesu kleikowania zwiększały swoją lepkość po ochłodzeniu.

W celu określenia, na ile różne warunki procesu kleikowania wpływają na lepkość roztworu skrobiowego, przeprowadzono analizę lepkości kleików powstałych po badaniach przebiegu kleikowania w różnych warunkach za pomocą reometru Haake. Wyniki przedstawiono na rys. 5. oraz w tab. 2. i 3.



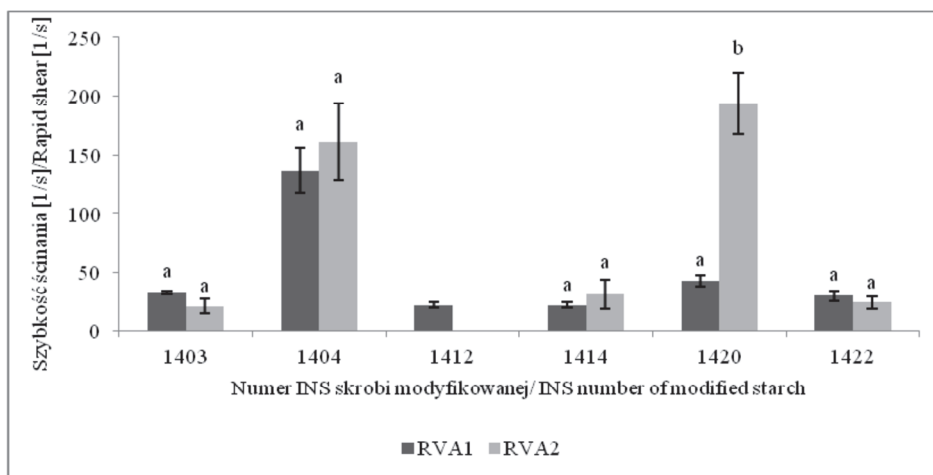
Objaśnienia: / Explanatory notes:

a, b, c – wartości średnie (przedstawione w postaci słupków) oznaczone różnymi literami w obrębie INS różnią się statystycznie istotnie ( $p \leq 0,05$ ) / mean values (in the form of bars) denoted by different letters differ statistically significantly ( $p \leq 0.05$ ).

Rys. 5. Lepkość kleików skrobiowych mierzona w aparacie Rapid Visco Analyser, w różnych warunkach przy szybkości ścinania  $600 \text{ s}^{-1}$

Fig. 5. Viscosity of starch pastes measured using Rapid Visco Analyser viscosgraph under various conditions, at shear rate of  $600 \text{ s}^{-1}$

Jak wynika z danych przedstawionych na rys. 5., w wyniku procesu kleikowania w różnych warunkach w aparacie Brabendera (Haake po B1 i Haake po B2) uzyskano kleiki o lepkości różniącej się w niewielkim stopniu lub wręcz nie różniące się w sposób statystycznie istotny ( $p \leq 0,05$ ). Większe zróżnicowanie wykazywały wartości lepkości powstałych podczas kleikowania w wiskografie RVA (Haake po RVA1 i Haake po RVA2). Szczególnie spektakularną różnicę zaobserwowano w przypadku fosforanu diskrobiowego INS 1412 kleikowanego w klasycznym, krótkim cyklu RVA1. Charakteryzował się on wartością lepkości najmniejszą ze wszystkich zarejestrowanych, a przecież skrobia ta jest produkowana i stosowana jako środek zagęszczająco-stabilizujący o szczególnie dużej lepkości. We wszystkich pozostałych pomiarach przeprowadzonych w innych warunkach uzyskano znacznie wyższe wartości lepkości. Świadczy to o tym, że krótki czas kleikowania w trybie RVA1 nie pozwala na dostateczne rozpuszczenie tej skrobi, której zmodyfikowana struktura powstała poprzez usieciowanie makrocząsteczek skrobiowych. Tak krótki czas kleikowania nie odpowiada praktyce technologicznej, co dowodzi, że w wyniku skróconego czasu kleikowania otrzymuje się wyniki nieprzydatne do oceny funkcjonalności skrobi sieciowanych w kształtowaniu tekstury produktów spożywczych. Kolejną obserwacją, jaką można uczynić w toku analizy danych z rys. 5., jest większy rozrzut wyników pomiarów lepkości przy zastosowaniu skróconego czasu kleikowania, nawet przy zachowaniu podobnych średnich wartości lepkości.



Objaśnienia jak pod rys. 5. / Explanatory notes as in Fig. 5.

Rys. 6. Szybkość ścinania kleików mierzona w aparacie Haake, a utworzonych w wiskografie Rapid Visco Analyser

Fig. 6. Shear rate of pastes measured using Haake rheometer; pastes are formed in Rapid Visco Analyser viscograph.

Wyniki analiz wykonanych za pomocą wiskografu RVA można przedstawić, podobnie jak w przypadku wiskografu Brabendera, w postaci jednostek umownych, odpowiednio RVU (Rapid Visco Unit) i BU (Brabender Unit). W przypadku aparatu RVA możliwe jest również przeliczenie RVU na  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ . Przeprowadzone pomiary lepkości wzorców potwierdziły zasadność takiego postępowania. Problem pojawia się jednak w momencie porównywania wyników pomiarów lepkości wykonanych za pomocą wiskografu RVA z innymi aparatami, do czego konieczne jest zdefiniowanie wartości szybkości ścinania. Zgodnie z deklaracją producenta, szybkość ścinania w naczyniu pomiarowym aparatu RVA wynosi 20,1 obr./s (w oryginale 20.1 rps (*revolution per second*)). Wartość ta w istocie nie definiuje szybkości ścinania, a jedynie szybkość obrotową. Wyniki przedstawione na rys. 5. istotnie różnią się od końcowych wartości lepkości zmierzonych podczas badania przebiegu kleikowania w wiskografie RVA. Przyczyną tych zakłóceń może być niewłaściwie dobrana (zbyt wysoka) wartość szybkości ścinania, za pomocą której uzyskano wyniki przedstawione na rys. 5. W celu weryfikacji powyższej tezy odczytano, przy jakiej szybkości ścinania w reometrze Haake zarejestrowano wartość lepkości odpowiadającą lepkości końcowej zmierzonej w wiskografie RVA, a wyniki przedstawiono na rys. 6. Zaobserwowano bardzo duże zróżnicowanie wartości szybkości ścinania. Dla części skrobi mieściły się one w zakresie poniżej  $50 \text{ s}^{-1}$ , jednak w przypadku skrobi utlenionej oraz acetylowanej zaobserwowano znacznie wyższe wartości.

Otrzymane w reometrze Haake krzywe płynięcia opisano za pomocą równania Ostwalda de Waele'a. Dopasowanie tego równania reologicznego do uzyskanych danych doświadczalnych jest bardzo dobre (tab. 2). Podobnie doskonałe dopasowanie (do krzywych płynięcia) zaobserwowano w przypadku badania właściwości reologicznych skrobi kukurydzianej woskowej [13]. Tym niemniej jednoznaczna interpretacja sensu fizycznego współczynników  $K$  i  $n$  równania reologicznego, w odniesieniu do właściwości skrobi, jest trudna. Przede wszystkim w większości przypadków wartości współczynników konsystencji skrobi skleikowanych w różnych warunkach różnią się między sobą. Jedynie w przypadku skrobi zawierających grupy acetylowe na odpowiednio wysokim poziomie, czyli INS 1420 oraz INS 1422 stwierdzono wartości współczynników konsystencji nieróżniące się pomiędzy sobą w sposób statystycznie istotny ( $p \leq 0,05$ ) – tab. 2. Szczególnie duże zróżnicowanie współczynników konsystencji (od 0,84 do 16,9) zaobserwowano w przypadku fosforanu diskrobiowego INS 1412 oraz skrobi modyfikowanej chloranem(I) sodu INS 1403 (od 2,54 do 16,9). Podobne wątpliwości opisano w pracy dotyczącej ketchupów [14], co sugeruje, że na wartość współczynników równań reologicznych wpływają również inne czynniki, na które nie zwraca się uwagi w praktyce technologicznej.

Tabela. 2. Parametry równania Ostwalda de Waele'a

Table. 2. Parameters of Ostwald deWaele's model

Skrobia Starch	Współczynnik równania Coefficient equation	Tryb kleikowania / Pasting Mode			
		B1	B2	RVA 1	RVA 2
INS 1403	K [Pa·s <sup>n</sup> ]	2,54 <sup>a</sup> ± 0,04	3,66 <sup>b</sup> ± 0,28	2,62 <sup>a</sup> ± 0,27	16,9 <sup>c</sup> ± 2,1
	n [-]	0,607 <sup>c</sup> ± 0,008	0,578 <sup>b</sup> ± 0,015	0,591 <sup>bc</sup> ± 0,011	0,390 <sup>a</sup> ± 0,017
	R <sup>2</sup>	0,9975	0,9958	0,9980	0,9898
INS 1404	K [Pa·s <sup>n</sup> ]	4,22 <sup>a</sup> ± 0,01	2,52 <sup>b</sup> ± 0,01	7,99 <sup>c</sup> ± 0,42	5,83 <sup>a</sup> ± 0,99
	n [-]	0,542 <sup>c</sup> ± 0,01	0,616 <sup>d</sup> ± 0,009	0,434 <sup>a</sup> ± 0,007	0,541 <sup>b</sup> ± 0,022
	R <sup>2</sup>	0,9975	0,9980	0,9991	0,9988
INS 1412	K [Pa·s <sup>n</sup> ]	16,9 <sup>c</sup> ± 2,1	12,16 <sup>c</sup> ± 4,5	1,98 <sup>b</sup> ± 0,10	0,84 <sup>a</sup> ± 0,31
	n [-]	0,551 <sup>a</sup> ± 0,024	0,542 <sup>a</sup> ± 0,074	0,777 <sup>b</sup> ± 0,008	0,745 <sup>b</sup> ± 0,084
	R <sup>2</sup>	0,9931	0,9737	0,9930	0,9787
INS 1414	K [Pa·s <sup>n</sup> ]	7,39 <sup>c</sup> ± 0,06	6,27 <sup>bc</sup> ± 0,93	4,43 <sup>b</sup> ± 1,65	1,24 <sup>a</sup> ± 0,23
	n [-]	0,589 <sup>a</sup> ± 0,026	0,576 <sup>a</sup> ± 0,0087	0,614 <sup>a</sup> ± 0,028	0,748 <sup>b</sup> ± 0,028
	R <sup>2</sup>	0,9993	0,9968	0,9966	0,9992
INS 1420	K [Pa·s <sup>n</sup> ]	3,90 <sup>a</sup> ± 0,46	5,22 <sup>a</sup> ± 0,25	5,57 <sup>a</sup> ± 1,67	6,81 <sup>a</sup> ± 0,61
	n [-]	0,566 <sup>b</sup> ± 0,016	0,528 <sup>ab</sup> ± 0,001	0,486 <sup>a</sup> ± 0,006	0,435 <sup>a</sup> ± 0,015
	R <sup>2</sup>	0,9966	0,9946	0,9995	0,9983
INS 1422	K [Pa·s <sup>n</sup> ]	4,62 <sup>a</sup> ± 0,07	6,35 <sup>a</sup> ± 0,04	5,96 <sup>a</sup> ± 2,22	3,33 <sup>a</sup> ± 0,15
	n [-]	0,583 <sup>a</sup> ± 0,002	0,556 <sup>a</sup> ± 0,020	0,557 <sup>a</sup> ± 0,036	0,551 <sup>a</sup> ± 0,007
	R <sup>2</sup>	0,9973	0,9962	0,9991	0,9990

Objaśnienia: / Explanatory notes:

W tabeli przedstawiono wartości średnie ± odchylenia standardowe / Table shows mean values and standard deviations;

a, b, c – różne litery w indeksach górnych oznaczają, że wartości średnie w wierszach różnią się statystycznie istotnie ( $p \leq 0,05$  / different letters in superscripts indicate that the mean results in lines differ statistically significantly ( $p \leq 0.05$ ).

W ocenie funkcjonalności kleików skrobiowych duże znaczenie przypisuje się wartości energii tiksotropii. Zjawisko to uzależnione jest od czasu i szybkości ścinania, a także od zjawisk mechanicznych, którym podlega materiał. Uważa się, że tiksotropia jest zjawiskiem niekorzystnym, świadczącym o niestabilności struktury [10]. Aby temu przeciwdziałać, stosuje się różnego rodzaju modyfikacje skrobi – fizyczne, chemiczne, biochemiczne oraz ich kombinacje, a także próbuje się ustabilizować żele skrobiowe poprzez dodatki do nich nieskrobiowych hydrokoloidów polisacharydowych [11, 12]. Najniższą energią tiksotropii charakteryzowała się skrobia utleniona (INS 1404) (tab. 3). Jednak uwagę zwraca przede wszystkim duże zróżnicowanie otrzymanych wyników. Może się ono wydawać zaskakujące wobec niewielkich zmian wartości lepkości

zarejestrowanej przy szybkości ścinania  $600 \text{ s}^{-1}$  (rys. 5). Szczególnie duże różnice pod względem wartości tiksotropii w kolejnych pomiarach zarejestrowano w odniesieniu do fosforanu diskrobiowego INS 1412, skleikowanego w wiskografie RVA. Zróżnicowanie to było tak duże, że kleiki w poszczególnych pomiarach wykazywały właściwości tiksotropowe lub antytiksotropowe. Zjawisko antytiksotropii kleików skrobi modyfikowanej jest relatywnie rzadko opisywane, jednak było obserwowane np. w układach dwuskładnikowych skrobia-guma ksantanowa [12]. Znacznie większy rozrzut wartości tiksotropii zaobserwowano w przypadku skrobi kleikowanych w wiskografie RVA niż Brabendera. Biorąc pod uwagę, że tiksotropia jest miarą niestabilności struktury kleików, można wnioskować, że proces kleikowania w wiskografie RVA skutkuje wytworzeniem kleiku o mniejszej stabilności. Podobnie skrócenie czasu kleikowania nie sprzyja stabilności wytworzonego kleiku. Wartość tiksotropii ma odniesienie nie tylko do sposobu przygotowania kleiku, ale również do rodzaju modyfikacji skrobi. Najwyższymi wartościami tiksotropii charakteryzował się fosforan diskrobiowy (INS 1412), czyli skrobia modyfikowana wyłącznie w procesie sieciowania. Dodatkowy proces acetylowania niezbędny do otrzymania acetylowanego fosforanu diskrobiowego (INS1414) spowodował zwiększenie stabilności, jednak do znacznie niższego poziomu niż w przypadku drugiej ze skrobi podwójnie modyfikowanych, czyli acetylowanego adypnianu diskrobiowego (INS 1422). Większa stabilność reologiczna INS 1422 jest związana prawdopodobnie z wprowadzeniem dość długiego (przynajmniej w porównaniu z rozmiarami sieciującej grupy fosforanowej), czterowęglowego łańcucha węglowodorowego oddzielającego grupy karboksylowe adypnianu. Taka struktura pierwszorzędowa tej skrobi sieciowanej nie unieruchamia wzajemnie makrocząsteczek polisacharydu i nie usztywnia struktury kleiku oraz zapobiega tendencji do żelowania.

W przypadku skrobi acetylowanej INS 1420, inaczej niż we wszystkich pozostałych próbkach, stwierdzono, że wartości energii tiksotropii kleików przygotowanych w różnych warunkach nie różniły się statystycznie istotnie ( $p \leq 0,05$ ) pomiędzy sobą (tab. 3). Jest to zgodne z obserwacją poczynioną w przypadku współczynnika konsystencji (tab. 2) i potwierdza, że obecność grup acetylowych zmniejsza wpływ warunków przygotowania kleiku na wyniki pomiarów reologicznych. Może to być związane z obecnością relatywnie hydrofobowych grup acetylowanych w makrocząsteczce skrobiowej, utrudniających asocjację molekuł tego polisacharydu w roztworze [6].

Pomimo zaobserwowanej wyżej korelacji wartości energii tiksotropii ze strukturą pierwszorzędową preparatów skrobiowych, stwierdzono znaczne zróżnicowanie analizowanych wartości energii tiksotropii i współczynników równania Ostwalda de Waele'a poszczególnych skrobi modyfikowanych spowodowanych różnymi warunkami pomiarowymi. Należy zatem sądzić, że zarówno na wartość energii tiksotropii, jak i współczynników równania Ostwalda de Waele'a wpływają jeszcze inne dodatkowe czynniki, nieuwzględnione w schemacie opisanego eksperymentu. Sugeruje to celo-

wość dalszych badań reologicznych skrobi oraz wskazuje, że ze względu na praktykę technologiczną najbardziej przydatne są badania przebiegu kleikowania oraz pomiar lepkości przy stałej, założonej szybkości ścinania. Dla prawidłowości tych ostatnich niezbędne jest stosowanie standardowych warunków pomiaru.

Tabela 3. Tikotropia kleików powstałych w różnych warunkach

Table 3. Thixotropy of pastes formed under different conditions

Skrobia Starch	Energia tiksotropii / Thixotropic energy [Pas·s <sup>-1</sup> ]			
	B1	B2	RVA 1	RVA 2
INS 1403	2563 <sup>a</sup> ± 388	4779 <sup>b</sup> ± 347	2126 <sup>a</sup> ± 480	15490 <sup>c</sup> ± 509
INS 1404	871 <sup>a</sup> ± 234	3236 <sup>b</sup> ± 158	5174 <sup>c</sup> ± 570	4351 <sup>d</sup> ± 658
INS 1412	31835 <sup>c</sup> ± 2863	27015 <sup>c</sup> ± 1351	-7544 <sup>b</sup> ± 566	-20225 <sup>a</sup> ± 7856
INS 1414	10395 <sup>c</sup> ± 1305	3251 <sup>bc</sup> ± 32	-379 <sup>b</sup> ± 3173	-8020 <sup>a</sup> ± 825
INS 1420	3949 <sup>a</sup> ± 197	2853 <sup>a</sup> ± 238	2623 <sup>a</sup> ± 1736	5505 <sup>a</sup> ± 798
INS 1422	1663 <sup>a</sup> ± 228	5246 <sup>b</sup> ± 173	6479 <sup>b</sup> ± 1394	2063 <sup>a</sup> ± 572

Oznaczenia jak pod tab. 2. / Explanatory notes as in Tab. 2.

## Wnioski

1. Wyniki badań reologicznych skrobi modyfikowanych są bardzo silnie uzależnione od zastosowanych warunków analizy. Dotyczy to zarówno badania przebiegu kleikowania, jak i pomiarów właściwości reologicznych za pomocą reometrów.
2. W odniesieniu do badania przebiegu kleikowania wykazano, że kształt krzywej przebiegu procesu kleikowania skrobi modyfikowanych zależy przede wszystkim od profilu zmian temperatury. Na uzyskane wyniki wpływa również (jednak w mniejszym stopniu) geometria układu pomiarowego.
3. W odniesieniu do badania właściwości reologicznych wykonanych za pomocą reometru wykazano, że uzyskane wyniki zależą od sposobu przygotowania kleiku, przy czym szczególnie istotna jest szybkość kleikowania:
  - zbyt krótki czas przyrządzania roztworu skrobiowego, jaki ma miejsce przy zastosowaniu klasycznego, krótkiego, cyklu kleikowania w aparacie RVA, przyczynia się do niepełnego rozpuszczenia tego polimeru. W konsekwencji obserwuje się zniżenie wartości lepkości oraz zwiększenie rozrzutu wyników pomiarów. Wpływ czasu kleikowania skrobi zmodyfikowanych z zastosowaniem różnych reakcji chemicznych na uzyskane wyniki jest różny:
    - najsilniej zakłócone jest badanie fosforanu diskrobiowego INS 1412, czyli skrobi modyfikowanej wyłącznie w procesie sieciowania,
    - duże zmiany występują również w rezultatach analiz skrobi podwójnie modyfikowanych – usieciowanych i acetylowanych INS 1414 oraz INS 1422, jak również skrobi acetylowanej INS 1420,

- praktycznie nie ma znaczenia w badaniu skrobi modyfikowanych chlora-  
nem(I) sodu (INS 1403 i INS 1404);
  - wyznaczone parametry równania reologicznego Ostwalda de Waele'a wykazują  
bardzo dobre dopasowanie statystyczne do otrzymanych w wyniku pomiarów  
krzywych płynięcia kleików skrobi modyfikowanych. Policzone wartości  
współczynników równania nie wykazują jednak dużej przydatności do opisu  
właściwości użytkowych skrobi modyfikowanych;
  - policzone wartości tiksotropii wykazują bardzo duże zróżnicowanie w kolejnych  
pomiarach. Szczególnie duży rozrzut tych wartości występuje w przypadku klei-  
ków powstałych w wiskografii RVA, zwłaszcza w klasycznym krótkim cyklu  
kleikowania.
4. Przeprowadzone badania pozwoliły na negatywną weryfikację tezy o możliwości  
oznaczenia bezwzględnych wartości lepkości za pomocą wiskografu RVA:
- wartości lepkości końcowej uzyskane z pomiaru wiskografem RVA w puli wy-  
ników pomiarów reometrem Haake występują przy różnych szybkościach ścina-  
nia. Zatem, wbrew deklaracji firmy Perten Instruments, producenta wiskografu  
RVA, pomiary za pomocą tego aparatu nie odbywają się w zdefiniowanej szyb-  
kości ścinania i nie powinny być podawane w jednostkach absolutnych (mPa·s),  
a jedynie w jednostkach umownych RVA (Rapid Visco Analyser Unit).

### Literatura

- [1] Fortuna T., Gałkowska D., Juszcak L.: Comparison of rheological properties of selected preparations of modified starches. *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.*, 2004, **3 (1)**, 21-32.
- [2] Gałkowska D., Długosz M., Juszcak L.: Effect of high methoxyl pectin and sucrose on pasting, rheological, and textural properties of modified starch systems. *Starch/Stärke* 2013, **65**, 499-508.
- [3] Krysińska P., Gałkowska D., Fortuna T.: Charakterystyka układów skrobi modyfikowanych uzyskanych z kukurydzy woskowej. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, **5 (60)**, 9-23.
- [4] Lai L.S., Tung J., Lin P.S.: Solution properties of hsian-tsao (*Mesonaprocumbens* Hemsl) leaf gum. *Food Hydrocoll.*, 2000, **14**, 287-294.
- [5] Le Thanh-Blicharz J., Lubiewski Z., Voelkel E., Lewandowicz G.: Ocena właściwości reologicznych handlowych skrobi naturalnych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, **3 (76)**, 53-65.
- [6] Lewandowicz G., Walkowski A., Gawęcki J.: Fosforany skrobiowe – ich charakterystyka, funkcje technologiczne i rola żywieniowa. *Przem. Spoż.*, 1999, 3 (53), 34-36, 40.
- [7] Le Thanh J., Błaszczak W., Lewandowicz G.: Digestibility vs. structure of food grade modified starches, *EJPAU*, 2007. 10(3), #10. Available Online: <http://www.ejpau.media.pl/volume10/issue3/art-10.html>
- [8] PN-EN ISO 11214:2001: Skrobia zmodyfikowana. Oznaczanie grup karboksylowych w skrobiach utlenionych.
- [9] Pietrzyk S., Fortuna T., Sowa M.: Wpływ katalizatorów na efektywność procesu utleniania skrobi i jej właściwości fizykochemiczne. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2006, **2 (47)**, 69-81.
- [10] Sikora M., Adamczyk G., Krystyan M.: Tiksotropia miarą niestabilności ciekłych produktów żywnościowych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, **1 (74)**, 5-14.

- [11] Sikora M., Kowalski S., Tomasik P., Sady M.: Rheological and sensory properties of dessert sauces thickened by starch-xanthan gum combinations. *J. Food Eng.*, 2007, **79**, 1144-1151.
- [12] Sikora M., Kowalski S., Tomasik P.: Binary hydrocolloids from starches and xanthan gum. *Food Hydrocoll.*, 2008, **22**, 943-952.
- [13] Sitkiewicz I., Dnoch S.: Właściwości reologiczne oraz retrogradacja wybranych skrobi modyfikowanych kukurydzy woskowej. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2006, **1**, (46) Supl., 143-151.
- [14] Śmigielska H., Lewandowicz J., Le Thanh-Blicharz J.: Wpływ skrobi odpornej typu RS4 na barwę i właściwości reologiczne ketchupu. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2013, **2** (87) 137-149.
- [15] *The RVA handbook*. Ed. G.B. Crosbiei A.S. Ross. Eds. AACC International, St. Paul, Minnesota, USA, 2007.
- [16] Tur W.: Analiza przebiegu procesu kleikowania skrobi przy pomocy wiskografu Brabendera i reometru Haake'a. Praca magisterska. Akademia Rolnicza im. A. Cieszkowskiego w Poznaniu 2004.

#### ASSESSMENT OF FACTORS DETERMINING ACCURACY IN MEASURING RHEOLOGICAL PROPERTIES OF MODIFIED STARCHES

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

The objective of the research study was to assess to what extent the processing conditions of modified starches pasting process determined the rheological measurements. Moreover, a conjecture was verified that RVA, a Rapide Visco Analyzer, could be used to determine absolute viscosity values of starch pastes.

Six commercially available and chemically modified starches: bleached, oxidized, acetylated, di-starch phosphate, acetylated di-starch phosphate, and acetylated di-starch adipate were pasted in the RVA and Brabender viscographs, and the values of temperature and viscosity were recorded. Immediately after measuring the pasting process parameters, the starch paste was placed in a measuring cylinder of Haake rheometer and the viscosity was measured pursuant to a CR mode at shear rate values ranging from 5 to 600 s<sup>-1</sup>.

It was found that the process of pasting modified starch depended, primarily, on the profile of temperature changes during the analysis. Additionally, the geometry of measuring system impacts the results ([ $\tau$ ] to a lesser extent). The rheological properties examined with the use of a device with a defined shear rate (Haake rheometer) depend on the method of preparing the paste, and the gelatinization rate is, here, particularly important. Where a classic, short pasting cycle, like the one in the RVA instrument, is applied, the time duration of preparing a starch solution is too short it contributes to incomplete dissolution of that polymer. Consequently, the viscosity values measured are reported to be underestimated and the variation among the measurements taken to increase. In the case of cross-linked starches, the effect of pasting time on the results obtained is the highest. The measurements taken using the RVA viscograph are not performed under a defined shear rate and they should not be expressed in absolute units (mPa·s) but in conventional RPA units only (Rapide Visco Analyser Units).

**Key words:** modified starch, pasting, viscosity, viscograph, rheometer 