

## **PORÓWNANIE WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH WYBRANYCH PREPARATÓW SKROBI MODYFIKOWANEJ**

Teresa Fortuna, Dorota Gałkowska, Lesław Juszcak  
Akademia Rolnicza w Krakowie

**Streszczenie.** Przebadano handlowe rodzaje skrobi modyfikowanej porównując je z niemodyfikowaną skrobią ziemniaczaną. Charakterystykę kleikowania badanych preparatów określono w wiskozymetrze rotacyjnym Rheotest 2, natomiast ich właściwości reologiczne badano w reometrze rotacyjnym Rheolab MC1. Stwierdzono, że handlowe rodzaje skrobi modyfikowanej mają różne charakterystyki kleikowania. Preparaty skrobi modyfikowanej charakteryzowały się obniżoną wartością lepkości maksymalnej i, z wyjątkiem mączki budyniowej (E 1404), lepkości końcowej w temperaturze 50°C w stosunku do wartości tych parametrów naturalnej skrobi ziemniaczanej. Analiza parametrów reologicznych pozwoliła zakwalifikować kleiki badanych preparatów do cieczy rozrzedzanych ścinaniem. Preparaty skrobi modyfikowanej odznaczały się większą odpornością na warunki ścinania oraz zwiększoną stabilnością reologiczną niż skrobia ziemniaczana niemodyfikowana.

**Słowa kluczowe:** skrobia ziemniaczana, skrobia modyfikowana chemicznie, właściwości reologiczne

### **WSTĘP**

Skrobia jest jednym z najbardziej wielofunkcyjnych surowców stosowanych w przemyśle spożywczym [Fortuna i in. 2000, Walkowski i Lewandowicz 1993]. W Polsce skrobię produkuje się głównie z ziemniaków [Golachowski 1998, Seremak-Bulge 2002]. Przemysł spożywczy wykorzystuje zarówno skrobię naturalną, jak i otrzymane z niej hydrolizaty skrobiowe oraz niektóre modyfikaty [Golachowski 1998]. Modyfikacje skrobi mają na celu polepszenie określonych jej właściwości funkcjonalnych lub nadanie nowych, specyficznych dla danego preparatu właściwości wymaganych w danym zastosowaniu [Golachowski 1998, Nadison 1995, Röper 2002, Swinkels 1985, Wiesenborn i in. 1994]. Skrobię modyfikuje się metodami chemicznymi, fizycznymi,

---

Adres do korespondencji – Corresponding author: prof. dr hab. Teresa Fortuna, Katedra Analizy i Oceny Jakości Żywności Akademii Rolniczej w Krakowie, ul. Balicka 122, 30-149 Kraków, e-mail: rrfortun@cyf-kr.edu.pl

enzymatycznymi, bądź też kombinacjami tych metod, przy czym najczęściej stosowane są metody chemiczne. Skrobia, dzięki swej specyficznej strukturze chemicznej, może wchodzić w reakcje z różnymi związkami chemicznymi [Golachowski 1998, Tomasik 2000]. Uzyskane w wyniku modyfikacji preparaty skrobiowe odznaczają się różnymi właściwościami w zależności od zastosowanego reagenta i zachodzącej reakcji [Röper 2002, Tomasik 2000]. Nowoczesne technologie modyfikacji skrobi (np. ekstruzja, naświetlanie, stosowanie wysokich ciśnień, modyfikacje biochemiczne), a być może w przyszłości także inżynieria genetyczna stwarzają nowe perspektywy wykorzystania modyfikatorów skrobiowych oraz skrobi o unikalnych właściwościach [BeMiller 1997, Golachowski 1998, Wiesenborn i in. 1994]. Skrobia modyfikowana będąca oficjalnym dodatkiem do żywności jest stale doskonalona i dostosowywana do wymogów współczesnych sposobów produkcji artykułów spożywczych i zasad racjonalnego żywienia [Golachowski 1998]. Pełni rolę środków zagęszczających, teksturotwórczych, wypełniających, stabilizujących oraz żelujących [Fortuna 1995, Tomasik 2000]. W Polsce obowiązującym obecnie aktem prawnym regulującym stosowanie skrobi modyfikowanej do produkcji żywności jest Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 17 marca 2003 r. W niniejszej pracy było scharakteryzowanie i porównanie wybranych krajowych preparatów skrobiowych pod względem ich właściwości reologicznych.

## MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Materiał badawczy stanowiły następujące preparaty skrobi ziemniaczanej modyfikowanej oraz niemodyfikowanej, produkowane w Wielkopolskim Przedsiębiorstwie Przemysłu Ziemniaczanego S.A. w Luboniu: skrobia ziemniaczana superior standard, mączka budyniowa – skrobia utleniona (E 1404), Lubostat – fosforan diskrobiowy (E 1412), Lubostat S – acetylowany fosforan diskrobiowy (E 1414), zagęstnik skrobiowy AC – skrobia acetylowana (E 1420), zagęstnik skrobiowy AD – acetylowany adypinian diskrobiowy (E 1422).

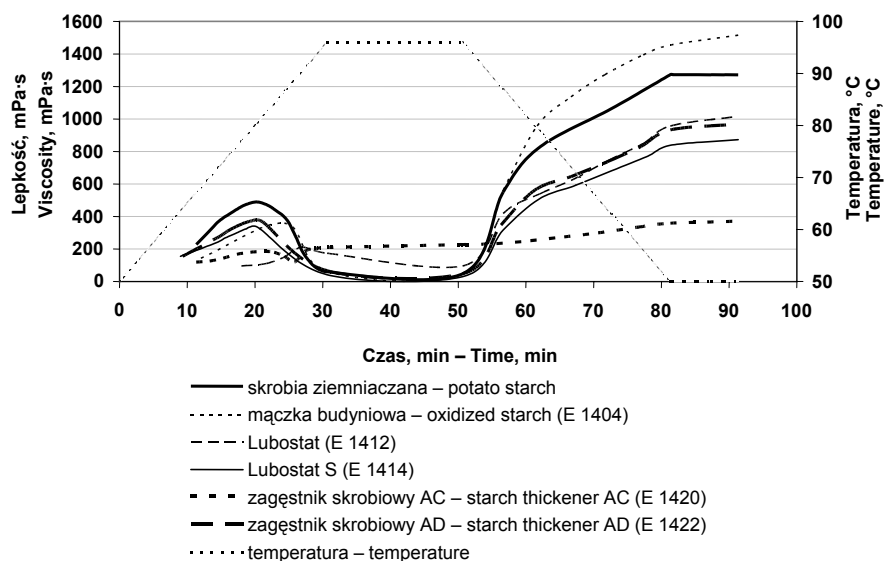
Charakterystykę kleikowania wodnych dyspersji skrobiowych wykonano w wiskozymetrze rotacyjnym Rheotest 2 (VEB MLW Prüfgeräte-Werk Medingen, Niemcy) według zmodyfikowanej metody Winklera [Winkler i in. 1971]. Do oznaczeń sporządzono 3,2-procentowe zawiesiny wodne badanych preparatów. Suspensję skrobi mieszano używając mieszadła z zagiętymi końcami z szybkością 243 obr/min przy stałym wzroście temperatury, równym 1,5°C/min, od temperatury 25°C do temperatury kleikowania. Po jej osiągnięciu, próbkę mieszano, używając walca pomiarowego S2, ze stałą szybkością wynoszącą 27 obr/min, przy ciągłym ogrzewaniu do 96°C. Po osiągnięciu temperatury 96°C próbkę zostawiono w tej temperaturze przez 20 minut, a następnie chłodzono do 50°C przy programowanym spadku temperatury wynoszącym 1,5°C/min. W temperaturze 50°C próbkę przetrzymywano przez 10 minut. Podczas całego pomiaru charakterystyki kleikowania odczytywano następujące parametry: temperaturę kleikowania  $t_k$ , °C; maksimum lepkości  $\eta_{max}$ , mPa·s; temperaturę przy maksimum lepkości  $t_{\eta_{max}}$ , °C; lepkość w temperaturze 96°C  $\eta_{96^\circ C}$ , mPa·s; lepkość po 20 minutach przetrzymywania w temperaturze 96°C  $\eta_{96^\circ C/20}$ , mPa·s; lepkość po ochłodzeniu do temperatury 50°C  $\eta_{50^\circ C}$ , mPa·s; lepkość po 10 minutach przetrzymywania w temperaturze 50°C  $\eta_{50^\circ C/10}$ , mPa·s.

Pomiary właściwości reologicznych kleików skrobiowych wykonano w reometrze rotacyjnym Rheolab MC1 (Physica Meßtechnik GmbH, Niemcy), stosując współosiowe cylindry jako system pomiarowy. Kleiki skrobiowe przygotowano ogrzewając 5-procentowe (w/w) zawiesiny wodne skrobi w temperaturze 95°C przez 30 minut, mieszane w tym czasie z szybkością 600 obr/min. Kleiki umieszczano w elemencie pomiarowym reometru, który stanowił układ współosiowych cylindrów (średnica wewnętrzna – 25 mm, średnica zewnętrzna – 27,12 mm) i chłodzono do temperatury pomiaru wynoszącej 50°C ± 1°C. Napężenie ścinające rejestrowano w rosnącej i malejącej szybkości ścinania w zakresie 1-300 s<sup>-1</sup>. Wyznaczono również krzywe zależności lepkości pozornej od czasu ścinania, przy stałej szybkości ścinania wynoszącej 50 s<sup>-1</sup> w czasie 900 s.

## WYNIKI I DYSKUSJA

Przebiegi krzywych kleikowania badanych preparatów skrobiowych przedstawiono na rysunku 1, a podstawowe parametry charakterystyki kleikowania zestawiono w tabeli 1.

Analizując przedstawione na rysunku 1 i w tabeli 1 dane stwierdzono występowanie różnic we właściwościach reologicznych pomiędzy badanymi preparatami, przy czym najbardziej odmienny przebieg krzywej kleikowania zaobserwowano dla zagęstnika skrobiowego AC (E 1420). Preparaty acetylowanych skrobi sieciowanych – Lubostat S (E 1414) oraz zagęstnika skrobiowego AD (E 1422) wykazały podobny kształt krzywych kleikowania, co jest wykorzystywane w pełnieniu przez te preparaty podobnych funkcji technologicznych [Oferta... 2003, Lewandowicz i in. 1999].



Rys. 1. Krzywe kleikowania 3,2-procentowych wodnych dyspersji naturalnej skrobi ziemniaczanej oraz preparatów skrobi modyfikowanej

Fig. 1. Pasting curves of 3.2% water dispersions of native potato starch and modified starches

Tabela 1. Parametry charakterystyki kleikowania naturalnej skrobi ziemniaczanej oraz preparatów skrobi modyfikowanej

Table 1. Parameters of pasting characteristics of native potato starch and modified starch preparations

Nazwa preparatu Name of starch preparation	$t_k$ °C	$\eta_{max}$ mPa·s	$t_{\eta_{max}}$ °C	$\eta_{96^\circ C}$ mPa·s	$\eta_{96^\circ C/20'}$ mPa·s	$\eta_{50^\circ C}$ mPa·s	$\eta_{50^\circ C/10'}$ mPa·s
Skrobia ziemniaczana Potato starch	67	490	80,5	60	48	1 273	1 273
Mączka budyniowa (E 1404) Oxidized starch (E 1404)	68	359	86,5	60	48	1 455	1 515
Lubostat (E 1412) Lubostat (E 1412)	77	209	90	173	96	957	1 017
Lubostat S (E 1414) Lubostat S (E 1414)	63,5	335	80,5	42	30	837	873
Zagęstnik skrobiowy AC (E 1420) Starch thickener AC (E 1420)	67	185	82	209	227	359	371
Zagęstnik skrobiowy AD (E 1422) Starch thickener AD (E 1422)	64	371	79	66	48	933	969
NIR <sub>0,05</sub> LSD <sub>0,05</sub>	0,7	76	1,9	38	25	112	111

$t_k$  – temperatura kleikowania;  $\eta_{max}$  – maksimum lepkości;  $t_{\eta_{max}}$  – temperatura przy maksimum lepkości;  $\eta_{96^\circ C}$  – lepkość w temperaturze 96°C;  $\eta_{96^\circ C/20'}$  – lepkość po 20 minutach przetrzymywania w temperaturze 96°C;  $\eta_{50^\circ C}$  – lepkość po ochłodzeniu do temperatury 50°C;  $\eta_{50^\circ C/10'}$  – lepkość po 10 minutach przetrzymywania w temperaturze 50°C.

$t_k$  – pasting temperature;  $\eta_{max}$  – maximum viscosity;  $t_{\eta_{max}}$  – temperature at maximum viscosity;  $\eta_{96^\circ C}$  – viscosity at 96°C;  $\eta_{96^\circ C/20'}$  – viscosity after 20-minute storing at 96°C;  $\eta_{50^\circ C}$  – viscosity after cooling to 50°C;  $\eta_{50^\circ C/10'}$  – viscosity after 10-minute storing at 50°C.

Lubostat S (E 1414) oraz zagęstnik skrobiowy AD (E 1422) kleikowały w najniższych temperaturach (odpowiednio w temperaturze 63,5 i 64°C), natomiast najwyższą temperaturą kleikowania odznaczał się preparat Lubostat (E 1412) (77°C). Temperatury kleikowania naturalnej skrobi ziemniaczanej, zagęstnika skrobiowego AC (E 1420) oraz mączki budyniowej (E 1404) były zbliżone do siebie i wynosiły 67-68°C. Uzyskana temperatura kleikowania niemodyfikowanej skrobi ziemniaczanej (67°C) mieści się w zakresach temperatur podawanych w literaturze [Fortuna 1998, Pałasiński 1994]. W przeciwieństwie do wyników badań Fortuny [1998] wykazano istotną różnicę w temperaturach kleikowania pomiędzy skrobią ziemniaczaną niemodyfikowaną i fosforanem diskrobiowym (E 1412). Natomiast w wypadku skrobi acetylowanej (E 1420) nie zaobserwowano obniżenia początkowej temperatury kleikowania w stosunku do temperatury kleikowania skrobi niemodyfikowanej, czego należałoby się spodziewać ze względu na osłabienie struktury ziaren skrobi, wywołane obecnością octanowych grup podstawnikowych w łańcuchach skrobiowych [Golachowski 1998, González i Pérez 2002, Liu i in. 1999].

Kleiki zagęstnika skrobiowego AD (E 1422), skrobi ziemniaczanej niemodyfikowanej oraz Lubostatu S (E 1414) uzyskiwały maksimum lepkości w niższych temperaturach, tj. w temperaturach z zakresu 79-80,5°C. Pozostałe preparaty charakteryzowały się wyższymi wartościami temperatury przy maksimum lepkości, przy czym kleik Lu-

bostatu (E 1412) maksimum lepkości osiągnął w stosunkowo najwyższej temperaturze – 90°C. Należy jednak zauważyć, iż w wypadku preparatu Lubostat (E 1412) oraz skrobi ziemniaczanej niemodyfikowanej wzrost lepkości w trakcie ogrzewania od temperatury kleikowania do temperatury, w której osiągnęły lepkość maksymalną nastąpił w najkrótszym czasie. Przyrost lepkości, w omawianym przedziale temperatur, preparatu mączki budyniowej (E 1404) następował w dłuższym czasie, co świadczy o tym, że przemiany właściwości reologicznych układu mączka budyniowa–woda zachodziły najwolniej.

Najwyższą wartość lepkości maksymalnej (490 mPa·s) miał kleik niemodyfikowanej skrobi superior standard, natomiast preparaty Lubostat (E 1412) i zagęstnik skrobiowy AC (E 1420) charakteryzowały się najniższymi wartościami tego parametru – odpowiednio 209 i 185 mPa·s. Duża lepkość maksymalna skrobi ziemniaczanej superior standard może wynikać z luźnej struktury ziaren skrobiowych i obecności w nich grup fosforanowych [Swinkels 1985] zwiększających zdolność ich pęcznienia. Z kolei mniejszą lepkość maksymalną kleiku fosforanu diskrobiowego (E 1412), w odniesieniu do lepkości maksymalnej skrobi niemodyfikowanej, można tłumaczyć ograniczonym pęcznieniem molekuł skrobi z powodu występowania w ich strukturze wiązań poprzecznych, wzmacniających połączenia między łańcuchami glukozy polimerów skrobiowych [Fortuna 1998, Liu i in. 1999]. Natomiast osiągnięcie przez kleik mączki budyniowej (E 1404) lepkości maksymalnej mniejszej niż lepkość maksymalna skrobi ziemniaczanej niemodyfikowanej może potwierdzać częściową depolimeryzację skrobi, zachodzącą podczas produkcji tego preparatu [Kuakpetoon i Wang 2001].

Największą lepkością w temperaturze 96°C charakteryzowały się kleiki zagęstnika skrobiowego AC (E 1420) (209 mPa·s) oraz Lubostatu (E 1412) (173 mPa·s). Pozostałe kleiki osiągnęły dużo niższe wartości tego parametru, przy czym najmniejszą lepkość miał kleik preparatu Lubostat S (E 1414) (41,86 mPa·s). Zagęstnik skrobiowy AC (E 1420) osiągnął w temperaturze 96°C lepkość ponad trzykrotnie większą niż naturalna skrobia ziemniaczana, co można tłumaczyć zarówno zwiększoną absorpcją wody, rozpuszczalnością oraz siłą pęcznienia ziarenek skrobiowych, jak i osłabieniem sił asocjacyjnych w amorficznych obszarach ziarenek z powodu obecności w ich strukturze grup acetylowych [González i Pérez 2002]. Warto zauważyć, iż stosunkowo największy spadek wartości lepkości, w odniesieniu do lepkości maksymalnej, stwierdzono w wypadku skrobi ziemniaczanej niemodyfikowanej, a najmniejszy – dla Lubostatu (E 1412). Wyniki te świadczą o zwiększonej, w stosunku do skrobi niemodyfikowanej, stabilności termicznej modyfikatów, zwłaszcza preparatu fosforanu diskrobiowego (E 1412), co potwierdza też Golachowski [1998]. Odmiennie zachowywał się kleik zagęstnika skrobiowego AC (E 1420), lepkość tego kleiku w temperaturze 96°C nieznacznie przekroczyła wartość jego lepkości maksymalnej.

Przetrzywanie wszystkich badanych kleików w temperaturze 96°C przez 20 minut spowodowało zmniejszenie ich lepkości, co może świadczyć o małej stabilności i odporności kleików sporządzonych z tych preparatów na działanie podwyższonej temperatury oraz sił mechanicznych. Kleiki skrobi ziemniaczanej niemodyfikowanej, mączki budyniowej (E 1404) oraz Lubostatu S (E 1414) wykazywały zbliżony i stosunkowo najmniejszy spadek wartości lepkości. Nieco większy spadek wartości lepkości zaobserwowano dla kleiku zagęstnika skrobiowego AD (E 1422). Natomiast lepkość kleiku sporządzonego z Lubostatu (E 1412) zmniejszyła się najbardziej, co oznacza, iż preparat ten – fosforan diskrobiowy – charakteryzuje się mniejszą odpornością na od-

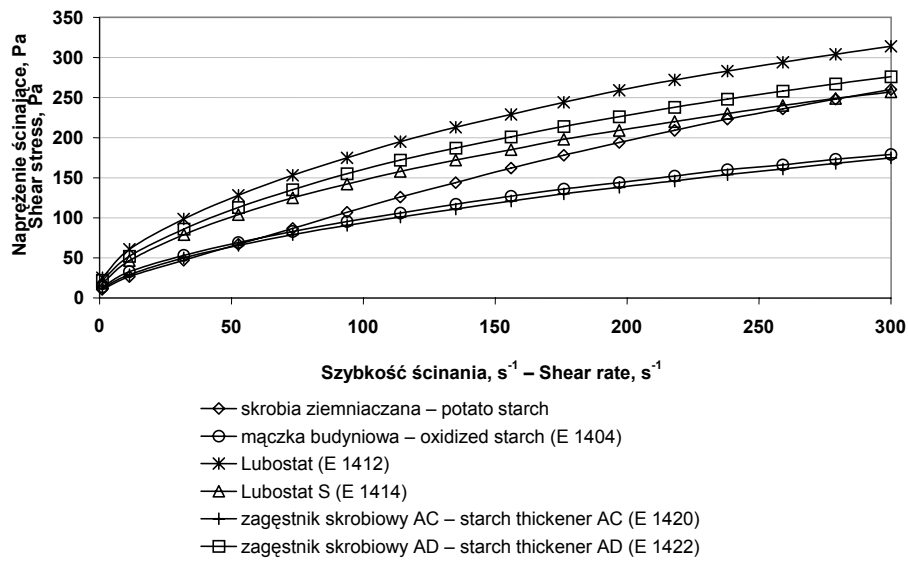
działywania mechaniczne w 96°C niż pozostałe preparaty. Wyniki te potwierdzają badania Fortuny i in. [2000]. Natomiast wzrost wartości lepkości zaobserwowano w wypadku kleiku zagęstnika skrobiowego AC (E 1420). Zatem, z wyjątkiem preparatu skrobi acetylowanej (E 1420), przetrzymywanie badanych kleików skrobiowych w temperaturze 96°C oraz działanie sił ścinających przyczynia się do spadku ich lepkości, przy czym spadek ten jest najbardziej wyraźny dla fosforanu diskrobiowego (E 1412). Może to oznaczać, iż istnieją pewne ograniczenia dotyczące zastosowań badanych preparatów w procesach technologicznych przebiegających zarówno w podwyższonych temperaturach, jak i z udziałem oddziaływań mechanicznych.

Ochłodzenie badanych kleików do temperatury 50°C spowodowało zwiększenie ich lepkości. Stosunkowo największy wzrost wartości lepkości w stosunku do lepkości po 20 minutach przetrzymywania w temperaturze 96°C zaobserwowano w wypadku mączki budyniowej (E 1404) i skrobi ziemniaczanej niemodyfikowanej. Mniej wzrosła wartość lepkości pozostałych kleików, z wyjątkiem kleiku zagęstnika skrobiowego AC (E 1420), dla którego zmiana lepkości była nieznaczna. Wielkość wzrostu wartości lepkości kleików skrobiowych podczas chłodzenia ich do temperatury 50°C może być parametrem wskazującym na tendencję skrobi do retrogradacji [González i Pérez 2002]. Uzyskane wyniki potwierdzają więc ograniczoną skłonność skrobi acetylowanej (E 1420) do retrogradacji, co można tłumaczyć utrudnioną – przez obecność w jej strukturze grup acetylowych – orientacją łańcuchów amylozy i tworzeniem wiązań pomiędzy makromolekułami [González i Pérez 2002]. Warto zauważyć, iż wartości lepkości wszystkich preparatów w temperaturze 50°C znacznie przekroczyły wartości odpowiednich lepkości maksymalnych stwierdzonych podczas fazy ogrzewania. Największy – ponad czterokrotny – przyrost wartości lepkości zaobserwowano dla kleiku preparatu Lubostat (E 1412) oraz kleiku mączki budyniowej (E 1404), natomiast wartość lepkości w temperaturze 50°C kleiku zagęstnika skrobiowego AC (E 1420) wzrosła prawie dwukrotnie w stosunku do wartości lepkości maksymalnej. Wyniki te pozwalają sądzić, iż działanie wysokiej temperatury (96°C) i sił mechanicznych nie spowodowały nieodwracalnych zmian w strukturze tych kleików.

Przetrzymywanie kleików skrobiowych w temperaturze 50°C przez 10 minut w większości wypadków spowodowało dalszy wzrost wartości ich lepkości, przy czym stosunkowo najmniej zwiększyła się lepkość kleiku zagęstnika skrobiowego AC (E 1420). Stabilność lepkości stwierdzono natomiast w wypadku kleiku skrobi ziemniaczanej niemodyfikowanej. Przebieg krzywej kleikowania mączki budyniowej (E 1404) (rys. 1) wskazuje na jej najwyższą, spośród badanych preparatów, wartość lepkości kleiku w fazie chłodzenia w zakresie temperatur od ok. 88°C do 50°C, a także po okresie dziesięciominutowego przetrzymywania w temperaturze 50°C. Lewandowicz i in. [2003] w swoich badaniach wykazali, iż mimo oznaczonego niskiego stopnia podstawienia preparatu skrobi budyniowej wykazuje on znaczący przyrost lepkości w niższych temperaturach, w porównaniu z kleikami skrobi ziemniaczanej niemodyfikowanej, co wskazuje na wzmocnienie właściwości żelujących skrobi.

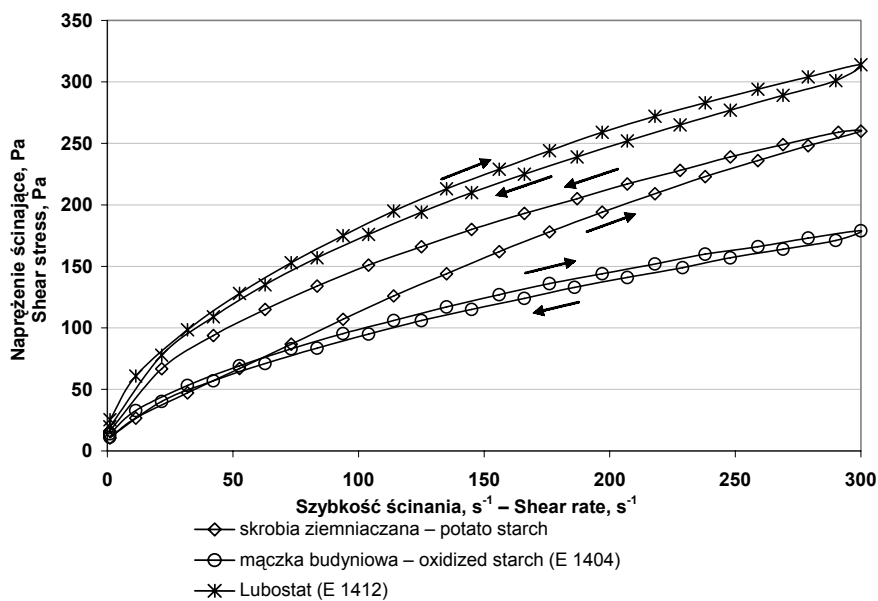
Wyniki przeprowadzonych badań reologicznych – krzywe płynięcia (rys. 2 i 3), parametry zastosowanych modeli reologicznych (tab. 2) oraz wykresy zmian lepkości pozornej w funkcji czasu (rys. 5) – świadczą o istnieniu różnic między właściwościami reologicznymi badanych preparatów skrobiowych.

Kleiki wszystkich badanych preparatów skrobiowych wykazywały przepływ nienewtonowski pseudoplastyczny z granicą płynięcia oraz zjawisko tiksotropii (rys. 2 i 3).



Rys. 2. Krzywe płynięcia 5-procentowych kleików naturalnej skrobi ziemniaczanej oraz preparatów skrobi modyfikowanej

Fig. 2. Flow curves of 5% pastes of native potato starch and modified starches



Rys. 3. Krzywe płynięcia z pętlami histerezy tiksotropii 5-procentowych kleików naturalnej skrobi ziemniaczanej oraz wybranych preparatów skrobi modyfikowanej

Fig. 3. Flow curves with thixotropy hysteresis loops of 5% pastes of native potato starch and selected modified starches

Tabela 2. Parametry modeli reologicznych opisujących krzywe płynięcia kleików skrobi natywnej oraz preparatów modyfikowanych

Table 2. Parameters of rheological models for flow curves of native starch and modified starch pastes

Nazwa preparatu Name of starch preparation	Model Herschel-Bulkleya Herschel-Bulkley model				Model Ostwalda de Waele'a Ostwald de Waele model		
	$\tau_0$ , Pa	K, Pa·s <sup>n</sup>	n	R <sup>2</sup>	K, Pa·s <sup>n</sup>	n	R <sup>2</sup>
Skrobia ziemniaczana Potato starch	8,44	2,23	0,84	0,9992	6,66	0,63	0,9859
Mączka budyniowa (E 1404) Oxidized starch (E 1404)	8,04	5,79	0,60	0,9997	11,09	0,48	0,9952
Lubostat (E 1412) Lubostat (E 1412)	12,49	12,47	0,57	0,9993	20,93	0,47	0,9975
Lubostat S (E 1414) Lubostat S (E 1414)	7,80	10,26	0,56	0,9995	15,59	0,49	0,9986
Zagęstnik skrobiowy AC (E 1420) Starch thickener AC (E 1420)	6,99	5,20	0,62	0,9999	9,76	0,50	0,9954
Zagęstnik skrobiowy AD (E 1422) Starch thickener AD (E 1422)	11,08	10,72	0,57	0,9992	18,23	0,47	0,9976
NIR <sub>0,05</sub> LSD <sub>0,05</sub>	1,80	1,23	0,04	–	1,12	0,02	–

$\tau_0$  – granica płynięcia; K – współczynnik konsystencji; n – wskaźnik płynięcia, R<sup>2</sup> – współczynnik determinacji.

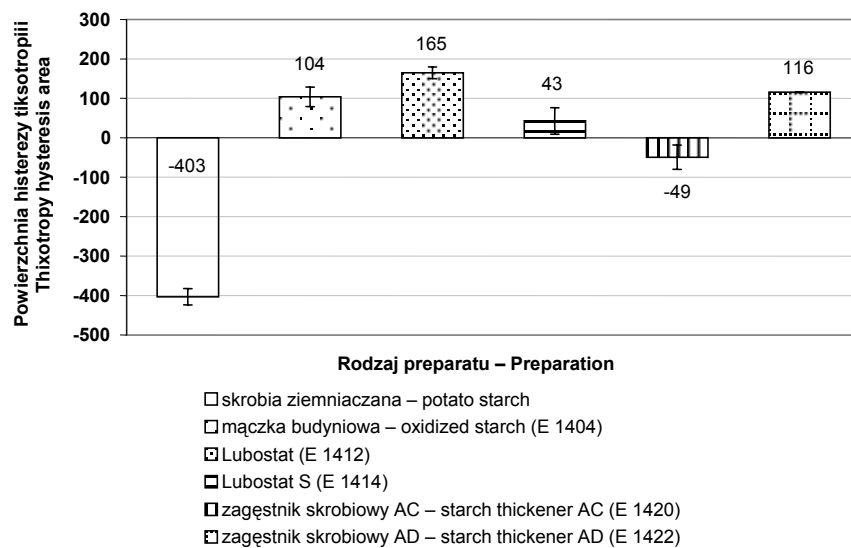
$\tau_0$  – yield stress; K – consistency coefficient; n – flow behaviour index, R<sup>2</sup> – determination coefficient.

Rozrzedzany ścinaniem, charakter przepływu kleików skrobiowych jest zgodny z danymi literaturowymi [Brzeziński i in. 1999, Eliasson 1986, Gruchała i in. 2000, Hebeish i in. 1989]. Wartości maksymalnych naprężeń ścinających przy największej zadanej szybkości ścinania były zbliżone do siebie w wypadku Lubostatu S (E 1414), naturalnej skrobi ziemniaczanej i zagęstnika skrobiowego AD (E 1422) oraz mączki budyniowej (E 1404) i zagęstnika skrobiowego AC (E 1420). Natomiast najwyższe wartości naprężeń ścinających w badanym zakresie szybkości ścinania miał kleik preparatu Lubostat (E 1412). Podobne rezultaty uzyskali Gruchała i in. [2000]. Zwiększenie odporności fosforanów skrobiowych na działanie sił ścinających można tłumaczyć stabilizowaniem struktury ich kleików dodatkowymi wiązaniami pomiędzy grupami fosforanowymi [Fortuna i in. 2001].

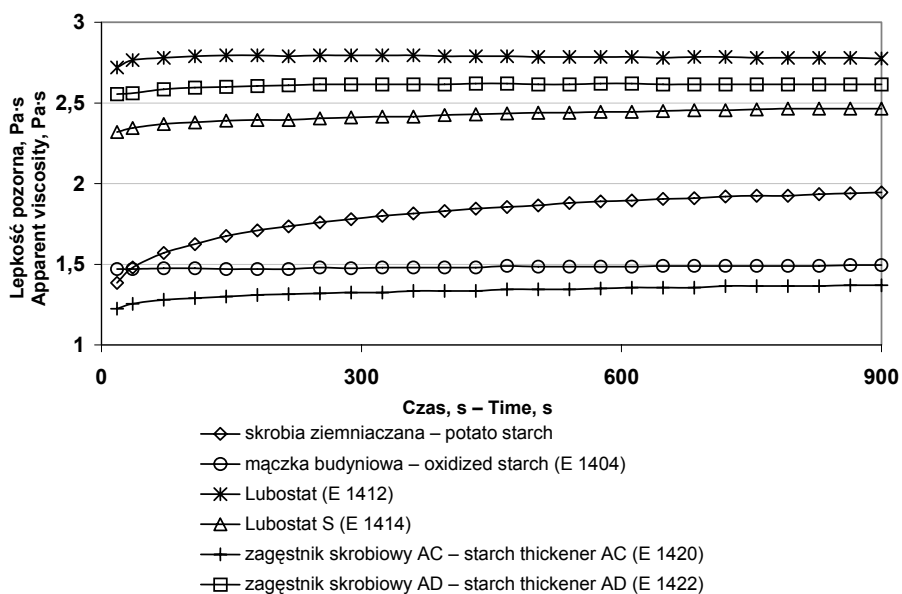
Dla kleików sporządzonych z preparatów mączki budyniowej (E 1404), Lubostatu (E 1412), Lubostatu S (E 1414) oraz zagęstnika skrobiowego AD (E 1422) wielkości pól powierzchni pętli histerezy tiksotropii przyjmują wartości dodatnie, natomiast dla kleików naturalnej skrobi ziemniaczanej i zagęstnika skrobiowego AC (E 1420) – wartości ujemne (rys. 4). Występowanie zjawiska ujemnej tiksotropii jest bardziej wyraźne dla skrobi ziemniaczanej superior standard (rys. 3 i 4). Z przeglądu literatury wynika, iż typowe zachowanie antytiksotropowe wykazują ogrzewane dyspersje sieciowanej skrobi kukurydzianej woskowej [Da Silva i in. 1998, Tattiyakul i Rao 2000].

Na podstawie analizy wielkości pól powierzchni pętli histerezy krzywych płynięcia (rys. 4) stwierdzono, iż wszystkie badane rodzaje skrobi modyfikowanej charakteryzują się





Rys. 4. Wielkość powierzchni pętli histerezy tiksotropii 5-procentowych kleików naturalnej skrobi ziemniaczanej oraz preparatów skrobi modyfikowanej  
 Fig. 4. Area of thixotropy hysteresis loop of 5% pastes of native potato starch and modified starches



Rys. 5. Zmiany lepkości pozornej 5-procentowych kleików naturalnej skrobi ziemniaczanej oraz preparatów skrobi modyfikowanej w funkcji czasu  
 Fig. 5. Apparent viscosity of 5% pastes of native potato starch and modified starches versus time

większą stabilnością reologiczną aniżeli niemodyfikowana skrobia ziemniaczana. Wśród badanych rodzajów skrobi modyfikowanej największym polem powierzchni pętli histerezy wyróżnił się kleik Lubostatu (E 1412). Zdaniem Fortuny i in. [2001], właściwość tę fosforan diskrobiowy zawdzięcza swojej strukturze, stabilizowanej przez dodatkowe wiązania sieciujące, które wpływają na wzrost odporności układu polimery skrobiowe – woda podczas ścinania. Po zniszczeniu tej struktury krzywa płynięcia z malejącą szybkością ścinania charakteryzuje się znacznie mniejszymi wartościami naprężeń ścinających. Analogicznie, w kleiku acetylowanego adypinianu diskrobiowego (zagęstnika skrobiowego AD – E 1422) rolę stabilizujących strukturę wiązań sieciujących pełnią mostki adypinianowe [Lewandowicz i in. 1999, Wurzburg 1986]. W badaniach przeprowadzonych przez Gruchałę i in. [2000] kleiki sporządzone ze skrobi ziemniaczanej superior standard, Lubostatu S (E 1414), zagęstnika skrobiowego AD (E 1422) uznano za niestabilne, ulegające destrukcji pod wpływem sił ścinających w zakresie szybkości ścinania  $24\text{--}1212\text{ s}^{-1}$ , natomiast najbardziej stabilnym i odpornym na ścinanie okazał się Lubostat (E 1412).

Krzywe płynięcia badanych preparatów opisano dwoma modelami reologicznymi: modelem Herschel-Bulkleya oraz modelem Ostwalda de Waele'a. Jak wynika z wartości współczynników determinacji ( $R^2$ ) (tab. 2), lepszym dopasowaniem do krzywych eksperymentalnych charakteryzował się model Herschel-Bulkleya.

W modelu Herschel-Bulkleya graniczne wartości naprężenia ścinającego ( $\tau_0$ ) dla badanych kleików przybierały wartości z zakresu  $6,99\text{--}12,49\text{ Pa}$ , przy czym największą wartością tego parametru charakteryzował się kleik Lubostatu (E 1412).

Współczynnik konsystencji  $K$ , będący miarą lepkości kleików, zarówno w modelu Herschel-Bulkleya, jak i w modelu Ostwalda de Waele'a najwyższe wartości przyjmował dla preparatu Lubostat (E 1412), a najniższe dla skrobi ziemniaczanej niemodyfikowanej, co oznacza, iż kleik tej skrobi wykazał stosunkowo najmniejszą lepkość.

Zmiany lepkości pozornej kleików skrobiowych w czasie 15-minutowego ścinania ze stałą szybkością  $\dot{\gamma} = 50\text{ s}^{-1}$  przedstawiono na rysunku 5. Na podstawie przebiegu przedstawionych krzywych stwierdzono wpływ procesów modyfikacji skrobi ziemniaczanej nie tylko na samą wartość lepkości kleików z niej sporządzonych, ale także na ich stabilność reologiczną. Kleiki preparatów skrobi modyfikowanej charakteryzowały się znaczną stabilnością reologiczną w czasie całego pomiaru, natomiast wartość lepkości pozornej kleiku skrobi ziemniaczanej niemodyfikowanej wzrastała wraz z upływem czasu ścinania. Koreluje to z ujemną wartością pola powierzchni tiksotropii (rys. 4). W wypadku skrobi sieciowanych zaobserwowano zwiększenie lepkości kleików w stosunku do lepkości kleiku skrobi ziemniaczanej niemodyfikowanej, przy czym wzrost ten był stosunkowo największy w wypadku Lubostatu (E 1412), a następnie zagęstnika skrobiowego AD (E 1422) oraz Lubostatu S (E 1414). Przeciwny efekt zaobserwowano w procesie utleniania skrobi chloranem(I) sodu oraz acetylowania – modyfikaty E 1404 i E 1420 charakteryzowały się mniejszą lepkością pozorną aniżeli lepkość pozorna kleiku skrobi ziemniaczanej niemodyfikowanej. O ile tworzenie przez skrobię utlenioną kleików o zmniejszonej lepkości w stosunku do lepkości kleików skrobi niemodyfikowanej znajduje potwierdzenie w literaturze [Kuakpetoon i Wang 2001, Wurzburg 1986], to w wypadku skrobi acetylowanej (E 1420) należałoby spodziewać się wzrostu wartości lepkości kleików sporządzanych z tego preparatu [González i Pérez 2002, Wurzburg 1986].

## WNIOSKI

1. Badane rodzaje skrobi modyfikowanej charakteryzowały się obniżoną wartością lepkości maksymalnej i (z wyjątkiem mączki budyniowej (E 1404)) lepkości końcowej w temperaturze 50°C w stosunku do wartości tych parametrów dla skrobi ziemniaczanej niemodyfikowanej.

2. Kleiki badanych preparatów skrobiowych wykazywały przepływ nienewtonowski pseudoplastyczny z granicą płynięcia oraz zjawisko tiksotropii.

3. Preparaty skrobi modyfikowanej charakteryzowały się większą odpornością na warunki ścinania w zadanym zakresie szybkości ścinania niż skrobia niemodyfikowana, przy czym preparat Lubostat (E 1412) wyróżniał się najbardziej stabilną reologicznie strukturą.

4. Rodzaje skrobi modyfikowanej, w przeciwieństwie do skrobi ziemniaczanej niemodyfikowanej, charakteryzowały się znaczną stabilnością reologiczną, a zatem spełniały kryterium poprawionej stabilności reologicznej, będące jednym z celów modyfikacji skrobi.

5. Odmierna charakterystyka kleikowania badanych preparatów i zróżnicowane zachowanie podczas ścinania sugeruje różne ich zastosowania do celów spożywczych.

## PIŚMIENNICTWO

- BeMiller J.N., 1997. Starch modification: challenges and prospects. *Stärke* 49, 127-131.
- Brzeziński S., Pałka A., Kosicki S., 1999. Badanie właściwości reologicznych skrobi modyfikowanych podchlorynem sodu. *Zesz. Nauk. P. Lodz. Chem. Spoż. Biotechnol.* 813, 61, 29-35.
- Da Silva P.M.S., Oliveira J.C., Rao M.A., 1998. Rheological properties of heated cross-linked waxy maize starch dispersions. *Int. J. Food Prop.* 1, 23-34.
- Eliasson A.-C., 1986. Comparison of wheat, maize, potato and waxy-barley starches (I). *J. Texture Stud.* 17, 253-265.
- Fortuna T., 1995. Skrobie modyfikowane w produkcji żywności. *Żywn. Technol. Jakość* 1(2), 3-7.
- Fortuna T., 1998. The properties of distarch phosphates and retrogradation of their pastes. *Pol. J. Food Nutr. Sci.* 7/48, 1, 35-39.
- Fortuna T., Juszcak L., Pałasiński M., 2000. Fosforylacja skrobi ziemniaczanej rozsegregowanej pod względem wielkości ziaren. *Żywność* 4(25), 91-98.
- Fortuna T., Juszcak L., Wabik M., 2001. Wpływ wybranych czynników modyfikujących na właściwości skrobi ryżowej. *Zesz. Nauk. AR Krak., Technol. Żyw.* 389, 13, 17-29.
- Golachowski A., 1998. Stosowanie skrobi i jej przetworów w przemyśle spożywczym. *Zesz. Nauk. AR Wroc., Technol. Żyw.* 12, 328, 117-124.
- González Z., Pérez E., 2002. Effect of acetylation on some properties of rice starch. *Stärke* 54, 148-154.
- Gruchała L., Balcerek W., Bąkowska M., 2000. Badania właściwości reologicznych modyfikatorów skrobiowych. *Żywność* 4(25), 99-108.
- Hebeish A., Abd El-Thalouth I., Refai R., Ragheb A., 1989. Synthesis and characterization of hypochlorite oxidized starches. *Stärke* 41, 293-298.
- Kuakpetoon D., Wang Y.-J., 2001. Characterization of different starches oxidized by hypochlorite. *Stärke* 53, 211-218.
- Lewandowicz G., Walkowski A., Gawęcki J., 1999. Fosforany skrobiowe – charakterystyka, funkcje technologiczne i żywieniowe. *Przem. Spoż.* 53, 34-36, 40.

- Lewandowicz G., Wronkowska M., Sadowska J., Soral-Śmietana M., Błaszczak W., Walkowski A., 2003. Influence of potato starch oxidation on texture and rheological behaviour of some sweet desserts. *Pol. J. Food Nutr. Sci.* 12/53, 2, 31-36.
- Liu H., Ramsden L., Corke H., 1999. Physical properties of cross-linked and acetylated normal and waxy rice starch. *Stärke* 51, 249-252.
- Nadison J., 1995. Skrobia modyfikowana. Rodzaje, właściwości, zastosowanie produktu. *Przem. Spoż.* 49, 209-212.
- Oferta na skrobię i modyfikaty skrobiowe. 2003. Wielkopolskie Przedsiębiorstwo Przemysłu Ziemniaczanego S.A. w Luboniu.
- Pałasiński M., 1994. Właściwości skrobi różnego pochodzenia. *Post. Nauk Roln.* 3, 47-60.
- Röper H., 2002. Renewable raw materials in Europe – Industrial utilisation of starch and sugar [1]. *Stärke* 54, 89-99.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 17 marca 2003 r. w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych, substancji pomagających w przetwarzaniu i warunków ich stosowania. 2003. *Dz. U.* 87, poz. 805.
- Seremak-Bulge J., 2002. Perspektywy produkcji i przetwórstwa ziemniaków. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 489, 73-87.
- Swinkels J.J.M., 1985. Composition and properties of commercial native starches. *Stärke* 37, 1-5.
- Tattiyakul J., Rao M.A., 2000. Rheological behavior of cross-linked waxy maize starch dispersions during and after heating. *Carbohydr. Polym.* 43, 215-222.
- Tomasik P., 2000. Skrobie modyfikowane i ich zastosowania. *Przem. Spoż.* 54, 16-18.
- Walkowski A., Lewandowicz G., 1993. Właściwości użytkowe krajowych spożywczych skrobi modyfikowanych. *Przem. Spoż.* 47, 127-129.
- Wiesborn D.P., Orr P.H., Casper H.H., Tacke B.K., 1994. Potato starch paste behavior as related to some physical/ chemical properties. *J. Food Sci.* 59, 644-648.
- Winkler S., Luckowi J., Donic H., 1971. Absolute und relative Verkleisterungscharakterik von Stärke. Teil 1. Absolute Viskositätsmessung nach dem Cearte-Princip. *Stärke* 23, 235.
- Wurzburg O.B., 1986. Modified starches: properties and uses. CRC Press Inc. Boca Raton Florida.

## COMPARISON OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF SELECTED PREPARATIONS OF MODIFIED STARCHES

**Abstract.** Commercial modified starches were investigated by comparison with unmodified potato starch. Pasting characteristics of preparations were examined using rotational viscometer Rheotest 2, whereas their rheological properties were examined using rotational rheometer Rheolab MC1. It was stated that the commercial modified starches exhibit different pasting characteristics. The modified starches were characterized by lower value of maximum viscosity and except for oxidized starch (E 1404) lower final viscosity at 50°C than native potato starch. Based on obtained results it was stated that the pastes of investigated preparations were shear thinning fluids. The modified starches exhibited greater resistance to shear and greater rheological stability than unmodified potato starch.

**Key words:** potato starch, chemically modified starches, rheological behaviour

*Zaakceptowano do druku – Accepted for print: 26.04.2004 r.*

**Do cytowania - For citation:** Fortuna T., Galkowska D., Juszcak L., 2004. Porównanie właściwości reologicznych wybranych preparatów skrobi modyfikowanej. *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.* 3(1), 21-32.