

## CHARAKTERYSTYKA ODDZIAŁYWAŃ REOLOGICZNYCH WYSTĘPUJĄCYCH W ZAWIESINACH KRYSZTAŁICZNYCH GLUKOZY POMIĘDZY FAZĄ STAŁĄ I PŁYNNĄ

*Sławomir Bakier*

Katedra Techniki Ciepłej i Inżynierii Rolniczej, Politechnika Białostocka  
ul. Wiejska 45C, 15-351 Białystok  
e-mail: miodek@pb.bialystok.pl

**Streszczenie.** W pracy do charakterystyki oddziaływań występujących pomiędzy fazą krystaliczną i płynną w skryształizowanym miodzie wykorzystano lepkość istotną (ang. *intrinsic viscosity*). Wykazano, że parametr ten od dawna stosowany w reologii głównie do charakterystyki rozcieńczonych roztworów polimerów może być zastosowany również do charakterystyki właściwości reologicznych skryształizowanego miodu. W wyniku przeprowadzonych badań trzech miodów odmianowych w postaci skryształizowanej stwierdzono, że najwyższymi wartościami lepkości istotnej charakteryzuje się miód rzepakowy a najniższymi miód gryczany. Lepkość istotna miodu wielokwiatowego wykazywała wartości pośrednie. Wykazano, że lepkość istotna zależy od morfologii struktury krystalicznej i warunków ścinania. Stwierdzono istnienie korelacji pomiędzy parametrem  $\lambda$  charakteryzującym rozkłady wielkości kryształów wg średnicy maksymalnej a wartościami lepkości istotnej. Wzrost szybkości ścinania powodował spadek wartości lepkości istotnej.

**Słowa kluczowe:** właściwości reologiczne, zawiesin krystaliczna, lepkość istotna, lepkość logarytmiczna, lepkość względna, glukoza krystaliczna, miód skryształizowany.

### WPROWADZENIE

Znaczna część żywności stanowi mieszaniny ciał w różnym stanie skupienia, które wykazują właściwości płynne. Dotyczy to tak produktów, surowców jak i półproduktów w trakcie przetwarzania. W czasie procesu trawienia i przyswajania substancji odżywczych w organizmie człowieka treść pokarmowa jest również płynną mieszaniną wielofazową. Płynne układy wielofazowe z natury rzeczy charakteryzują się właściwościami nieniutonowskimi i do ich identyfikacji stosowane są złożone metody analizy reologicznej (Kembłowski 1973, Rao 1999, Steffe 1996). Generalnie można wyróżnić dwa odmienne podejścia w sposobie badania

właściwości takich substancji. Pierwszy związany jest z widzeniem tych mediów jako układów ciągłych i jest charakterystyczny dla reologii fenomenologicznej zwanej również makroreologią (Reiner 1958). Metody te są oparte na koncepcji ośrodka ciągłego. Ten sposób opisu właściwości materii jest charakterystyczny dla mechaniki teoretycznej (Ferguson i Kemblowski 1995). Drugi sposób badań można nazwać mikroreologicznym (Reiner 1958). Uwzględnia on w swoich analizach rzeczywistą strukturę ciał w skali mikro i przenosi wpływ mikrostruktury na właściwości reologiczne. Rozwój metod badawczych, a w szczególności cyfrowej akwizycja obrazu i komputerowej analizy obrazu opartej na podstawach stereologii umożliwiają już dziś dokładne ilościowe pomiary mikrostruktury (Wojnar i in. 2002). W metodach badawczych mikroreologia posługuje się częściowo modelami matematycznymi i parametrami reologicznymi charakterystyczny dla makroreologii, ale również wprowadza dodatkowe wielkości na potrzeby analizy mikroreologicznej. Do takich wyróżników można zaliczyć: lepkość względną, lepkość właściwą, lepkość zredukowaną oraz lepkość istotną zwaną również graniczną liczbę lepkościową (ang. intrinsic viscosity) (Dealy 1995, Hackley i Ferraris 2001).

Termin lepkości względnej po raz pierwszy wprowadzony został przez Einsteina do analizy roztworów sacharozy (Reiner 1958). Wyraża on stosunek lepkości dynamicznej danego roztworu do lepkości rozpuszczalnika lub też lepkości fazy ciągłej (Higiro i in. 2006, PN-EN 2004, Reiner 1958):

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_s} . \quad (1)$$

Lepkość względna zależy od zawartości objętościowej lub masowej fazy rozproszonej (stałej) w rozpatrywanym układzie. Zwykle więc przedstawiana jest jako funkcja tych parametrów roztworu lub zawiesiny (Goudoulas i in. 2003, Rao 1999, Viet Bui i Nguyen 2004). Lepkość względna jest wykorzystywana również do analizy oddziaływań występujących w spożywczych zawiesinach i emulsjach (Savage 2000, Yoo i Rao 1996). Umożliwia identyfikację wpływu wielkości cząstek i powierzchni kontaktu między fazami na właściwości reologiczne emulsji (Asano i Sotoyama 1999) i zawiesin spożywczych (Servais i in., 2002).

Lepkość właściwa definiowana zależnością (Rao 1999, Reiner 1958, Steffe 1996) nazywana jest również inkrementem lub przyrostem lepkości względnej (PN-EN 2004):

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s} . \quad (2)$$

Lepkość właściwa określana jest dla roztworów o skończonych stężeniach i charakteryzuje sumaryczne oddziaływania międzycząsteczkowe makrocząstecek zarówno poprzez bezpośrednie oddziaływanie, jak i poprzez rozpuszczalnik (Cwietkow i in. 1968, Steffe 1996).

Iloraz lepkości właściwej do stężenia roztworu nazywany jest lepkością zredukowaną (PN-EN 2004):

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}. \quad (3)$$

Natomiast lepkością logarytmiczną określa się iloraz (PN-EN 2004):

$$\eta'_{ln} = \frac{\ln \eta_r}{c}. \quad (4)$$

Gdy stężenie roztworu  $c \rightarrow 0$  lepkość zredukowana osiąga wartość graniczną, która oznaczana jest symbolem  $[\eta]$  i nazywana w języku angielskim „intrinsic viscosity” (Dealy 1995, Dealy 1984, Hackley i Ferraris 2001). W nomenklaturze polskiej parametr ten wcześniej określany był mianem granicznej liczby lepkościowej (Cwietkow i in. 1968), lepkości granicznej (Mazurkiewicz 1998), a obecnie lepkości istotnej (PN-EN 2004) i definiowany jako (Cwietkow i in. 1968, Higiroy i in. 2006, Kar i Arslan 1999, PN-EN 2004):

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \equiv \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c}. \quad (5)$$

Lepkość istotna (graniczna liczba lepkościowa) ma wymiar objętości właściwej i jest miarą strat energii spowodowanych przez tarcie poszczególnych makrocząstecek substancji rozpuszczonej o rozpuszczalnik przy jednoczesnym braku oddziaływań międzycząsteczkowych (Cwietkow i in. 1968). Wartości parametru  $[\eta]$  zależą od wielkości (promienia), kształtu i masy cząsteczkowej składnika tworzącego roztwór lub zawiesinę, i są miernikiem oddziaływań pomiędzy cząsteczkami i rozpuszczalnikiem (Mazurkiewicz 1998, Lewicki 2004). Tym samym lepkość istotna jest charakterystyczna dla fazy rozproszonej i nie zależy od jej stężenia (Cwietkow i in. 1968). Wartości lepkości istotnej określone są na ogół metodą graficzną poprzez ekstrapolowanie krzywej przedstawiającej wartości lepkości logarytmicznej do stężenia zerowego (PN-EN 2004, Rao 1999).

Charakteryzowane powyżej parametry reologiczne wykorzystywane są głównie do opisu właściwości rozcieńczonych roztworów polimerów (Cwietkow i in. 1968, PN-EN 2004). W produktach spożywczych będących roztworami lub zawiesinami lepkość istotna wykorzystywana jest do charakterystyki wpływu na

właściwości reologiczne produktów: pektyn (Cho i Hwang 2000, Kar i Arslan 1999), polisacharydów (Furuta i Maeda 1999) i innych składników (Higiro i in. 2006) lub też procesów przetwórczych (Dörfer i in. 1997). Lepkość istotną wykorzystuje się jako parametr występujący w zależnościach opisujących lepkość zredukowaną i logarytmiczną (Rao 1999) lub względną (Hegiro i in. 2006).

W poniższej pracy lepkość istotną wykorzystano do charakterystyki oddziaływań reologicznych występujących w miodzie skryształizowanym. Miód w postaci skryształizowanej, który jest mieszaniną dwufazową, półpłynną zwaną również układem typu semi-solid, w którym glukoza występuje w postaci monohydratu zawieszonoego w płynnym osoczu (Mora-Escobedo i in. 2006, White 1978a). Wyznaczając wartości lepkości istotnej stało się możliwe określenie oddziaływań występujących pomiędzy fazą kryształiczną a fazą płynną. Ponieważ lepkość istotna charakteryzuje fazę rozproszoną wyznaczone wartości lepkości istotnej dla trzech różnych gatunków miodu skryształizowanego pozwoliły określić wpływ morfologii struktury kryształicznej na oddziaływania reologiczne. W literaturze światowej brakuje doniesień na temat zastosowania lepkości istotnej do charakterystyki oddziaływań pomiędzy fazą kryształiczną i płynną w miodzie skryształizowanym.

#### MATERIAŁ I METODY

Jako materiał badawczy w postaci zawiesiny kryształicznej glukozy zastosowano trzy skryształizowane miody odmianowe: rzepakowy, wielokwiatowy i gryczany. Glukoza w skryształizowanym miodzie występuje w postaci monohydratu glukozy, który w wybranych do badań mediach charakteryzował się znacznymi różnicami w morfologii struktury kryształicznej. Badania w stanie skryształizowanym prowadzono przy wartościach temperatury  $T \in \{20; 25; 20; 35; 40; 45; 50\}^{\circ}\text{C}$ . Próbkę miodu przed pomiarami w danej temperaturze były wygrzewane w przeciągu około 24 godzin. Zabieg ten miał na celu doprowadzenie w miodzie do równowagi pomiędzy fazą płynną i skryształizowaną w danej temperaturze.

Badania składały się z trzech niezależnych analiz:

1. kwantytatywnej charakterystyki struktury kryształicznej,
2. wyznaczenia udziałów masowych fazy kryształicznej w poszczególnych mediach i wartościach temperatury  $T \in \{20; 25; 20; 35; 40; 45; 50\}^{\circ}\text{C}$ ,
3. pomiarów reologicznych.

Pomiary morfologii struktury kryształicznej realizowano na podstawie obrazów otrzymywanych w warunkach interferometrii birefrakcyjnej w świetle przejściowym w tzw. czarnym tle za pomocą mikroskopu interferencyjno-polaryzacyjnego Biolar PI (Biolar 1976, Pluta 1982). Obserwacje prowadzono umieszczając kroplę miodu pomiędzy dwoma szkiełkami mikroskopowymi. Ze względu na konieczność uzyskania ostrych obrazów struktury kryształicznej grubość warstewki me-

dium wynosiła 0,1-0,2 mm. Obserwacji dokonywano przy powiększeniu około 150X. Do akwizycji obrazu wykorzystano cyfrowy rejestrator obrazu mikroskopowego Casio QV-2900UX DC 6V. Kryształy były widoczne w postaci jasnych obiektów na ciemnym tle. Umożliwiało to przeprowadzenie w łatwy sposób binaryzacji na podstawie histogramu jasności i automatycznego pomiaru z wykorzystaniem komputerowej analizy obrazu w oparciu o dwa programy o nazwie: „MicroScan” v.1.5 (MicroScan 1998) i analiSIS (SIS 2003). Pomiar wydzielonych obiektów był automatyczny i obejmował ich zliczenie  $N$  oraz pomiar wartości średnicy maksymalnej  $d_{max}$ . Charakterystyki morfologii struktury krystalicznej miodów skryształizowanych dokonywano poprzez wyznaczenie rozkładu liczebności kryształów wg średnicy maksymalnej. W celu zapewnienia reprezentatywności prowadzonych analiz przyjęto, że analizowane populacje składały się z  $N_k = 2000$  kryształów (Berent 1982). Wymagało to wykorzystania do każdej próby od kilku do kilkunastu fotografii spośród kilkudziesięciu wykonanych dla każdego medium. Wybór obrazów do analizy był losowy a analizę prowadzono w zakresie  $d_{max} \in (0; 250) \mu\text{m}$ . Rozkłady empiryczne dopasowywano do postaci wykładniczej stosując stałe wartości przedziału jednostkowego na histogramie  $A_p = 10 \mu\text{m}$ :

$$N(d_{max}) = N_k \cdot A_p \cdot \lambda \cdot \exp(-\lambda \cdot d_{max}) \quad (6)$$

Udział masowy fazy krystalicznej w skryształizowanym miodzie określano z zastosowaniem spektroskopii w bliskiej podczerwieni (NIR). Wykorzystano procedurę badawczą opierającą się na analizie widm absorbancji miodu skryształizowanego i tego samego medium w stanie płynnym (po upłynnieniu przez wygrzewanie w temperaturze  $55^\circ\text{C}$ ). Wyznaczano wartość absorbancji w punkcie izobestycznym przy  $\nu = 4467 \text{ cm}^{-1}$ . Każde oznaczenie składało się z 10 niezależnych pomiarów. Obliczano wartość średnią i na podstawie wyznaczonych krzywych kalibracyjnych obliczano wartość udziału masowego fazy krystalicznej w badanych mediach przy przyjętych wartościach temperatury tzn.  $T \in \{20; 25; 30; 35; 40; 45; 50\}^\circ\text{C}$ . Udział masowy fazy krystalicznej wyznaczano w postaci ułamka masowego. Pomiar spektroskopowy prowadzono z wykorzystaniem spektrometru Nexus FT-IR (Thermo Nicolet Corporation, USA). Aparat wyposażony w laserowe helowo-neonowe źródło światła i interferometr Michelsona, umożliwiał otrzymanie ciągłych widm transmitancji i absorbancji w przedziale liczby falowej  $\nu \in (12000; 4000) \text{ cm}^{-1}$  w oparciu o transformację Fouriera. Wykorzystywano detector InGaAs i bespliter XT-KBr. Spektroskop obsługiwany był przez komputer PC Pentium II za pomocą oprogramowania OMNIC E.S.P 5.1. Przygotowane preparaty umieszczano pomiędzy dwoma cylindrycznymi kweztami kwarcowymi a wielkość drogi optycznej wynosiła 0,2 mm. W celu uzyskania jednego widma wykonywano 50-krotne skanowanie tej samej próbki.

Wszystkie pomiary realizowano w stałej temperaturze otoczenia wynoszącej  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Pomiary reologiczne realizowano w warunkach równowagi pomiędzy fazą stałą i płynną (przy tej samej wartości temperatury co w cieplarni). Procedura badawcza składała się z następujących etapów:

1. Wyznaczenie lepkości dynamicznej  $\eta_T$  miodów płynnych przy wartościach temperatury  $T \in \{20; 25; 20; 35; 40; 45; 50\}^\circ\text{C}$ .
2. Wyznaczenie równowagowej lepkości pozornej  $\eta'_T$  trzech odmian badanych miodów w postaci skryształizowanej w temperaturze  $T \in \{20; 25; 20; 35; 40; 45; 50\}^\circ\text{C}$ .
3. Obliczenie pozornej lepkości względnej miodu jako ilorazu lepkości pozornej przy danej szybkości ścinania i temperaturze do lepkości w stanie płynnym w tej samej temperaturze:

$$\eta'_r = \frac{\eta'_T}{\eta_T} \quad (6)$$

4. Wyznaczenie wartości lepkości logarytmicznej miodów skryształizowanych na podstawie równania (PN-EN 2004):

$$\eta'_{ln} = \frac{\ln \eta'_r}{c_m} \quad (7)$$

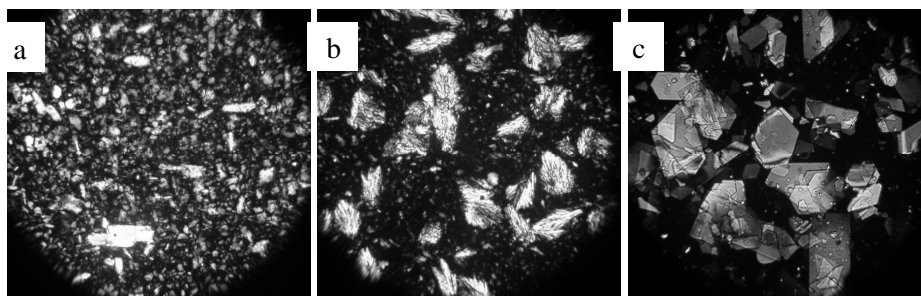
5. Określenie wartości lepkości istotnej przy  $c_m \rightarrow 0$  na wykresie  $\eta'_{ln} = f(c_m)$  poprzez aproksymację liniową trzech wartości lepkości logarytmicznej miodu o najmniejszych zawartościach fazy stałej, czyli

$$[\eta'] = \lim_{c_m \rightarrow 0} \frac{\ln \eta'_r}{c_m} \quad (8)$$

Ponieważ udział masowy wyznaczano w postaci ułamka masowego tak zdefiniowana lepkość istotna miodu skryształizowanego  $[\eta']$  jest bezwymiarowa i może być traktowana analogicznie do liczb kryterialnych jako parametr charakteryzujący podobieństwo oddziaływań pomiędzy fazą krystaliczną i płynną występującą w miodzie. Albowiem nie zależy ona od stężenia fazy krystalicznej i jest miarą strat energii spowodowanych przez tarcie poszczególnych kryształów o fazę płynną miodu przy jednoczesnym braku oddziaływań między kryształami. Charakteryzuje więc oddziaływanie pomiędzy fazą krystaliczną a płynną w trakcie ścinania.

## WYNIKI I DYSKUSJA

Na fotografiach 1: a, b i c, przedstawiono strukturę badanych miodów w postaci skryształizowanej. Najdrobniejszymi kryształami charakteryzował się miód rzepakowy. Kryształy miodu gryczanego wykazywały natomiast największe wymiary i stosunkowo regularne kształty w postaci płaskich i gładkich płytek. Skryształizowany miód wielokwiatowy tworzyły natomiast kryształy o nieregularnych kształtach wśród których znaczną część stanowiły duże obiekty. Wszystkie trzy media w badanych wartościach temperatury charakteryzowały się rozkładami liczbowymi populacji wg średnicy maksymalnej o charakterze wykładniczym. Na rysunku 1 przedstawiono uzyskane w wyniku aproksymacji wartości współczynników rozkładu  $\lambda$  charakteryzujące poszczególne populacje w zależności od wartości temperatury. Z przedstawionych danych wynika, że wartość współczynnika rozkładu wykładniczego  $\lambda$  charakteryzującego populacje kryształów zastosowanych odmian miodu zmienia się nieznacznie i jest charakterystyczna dla danego miodu odmianowego.



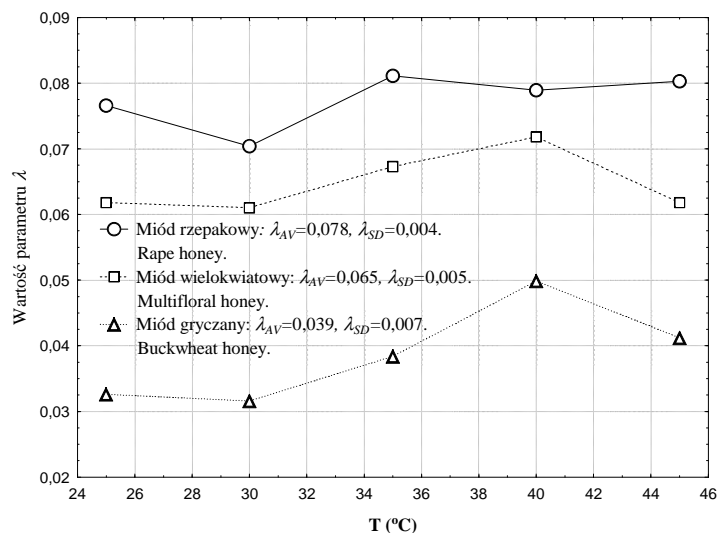
**Fot. 1.** Fotografie struktury krystalicznej trzech miodów wykorzystanych w badaniach: a) miód rzepakowy, b) miód wielokwiatowy, c) miód gryczany

**Photo 1.** Photographs of crystalline structure of three investigated honeys: a) rape honey, b) polyfloral honey, c) buckwheat honey

Wyznaczone wartości udziałów masowych fazy krystalicznej w postaci ułamków masowych w zależności od temperatury przedstawiono na rysunku 2. Udział masowy fazy krystalicznej we wszystkich przypadkach spada liniowo ze wzrostem temperatury. Miód rzepakowy charakteryzował się bardzo podobnymi wartościami udziałów masowych jak miód wielokwiatowy.

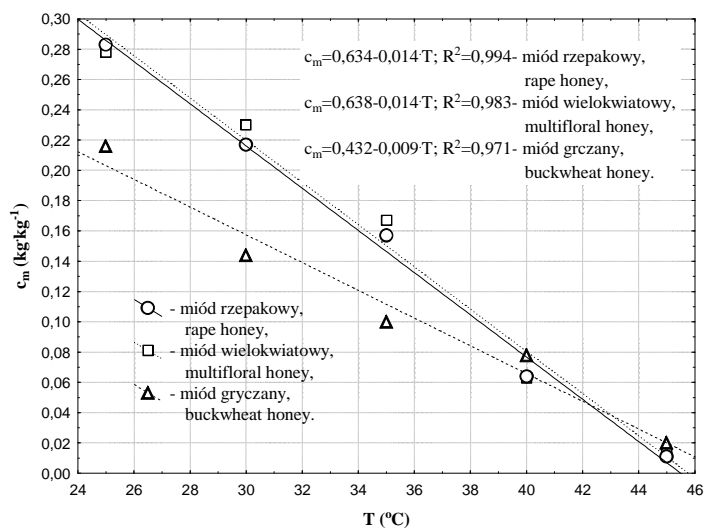
Wyznaczone wartości lepkości względnej miodów skryształizowanych przy szybkości ścinania  $\dot{\gamma} = 4,5 \text{ s}^{-1}$  w warunkach równowagowych przedstawiono na rysunku 3. Najwyższe wartości lepkości względnej wykazywał we wszystkich przypadkach miód rzepakowy natomiast najniższymi charakteryzował się miód gryczany. Miód wielokwiatowy wykazywał zachowanie pośrednie: przy niskich

zawartościach fazy stałej uzyskiwał wartości lepkości względnej zbliżone do miodu rzepakowego, a przy wysokich udziałach masowych charakteryzował się wartościami bliższymi dla miodu gryczanego.



Rys. 1. Charakterystyka parametru  $\lambda$  w różnych temperaturach

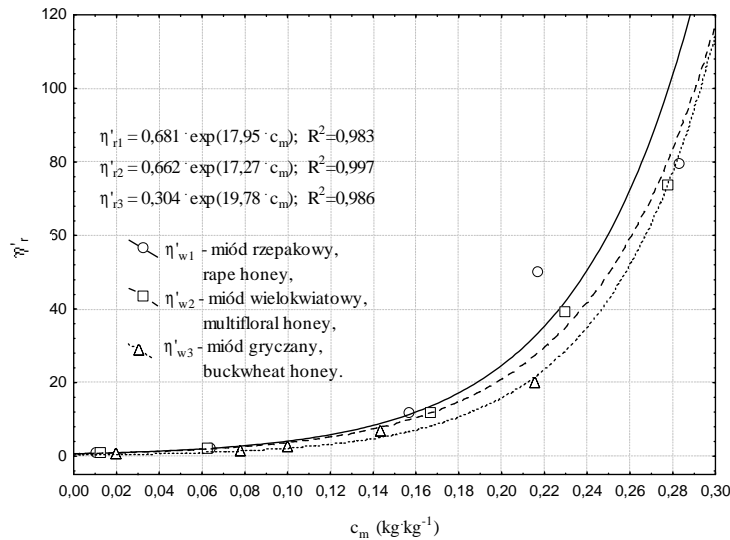
Fig. 1. Characteristics of parameter  $\lambda$  at various temperatures



Rys. 2. Zależność udziałów masowych fazy krystalicznej w badanych miodach od temperatury

Fig. 2. Dependence of mass fractions of the crystallized phase of the honeys on temperature



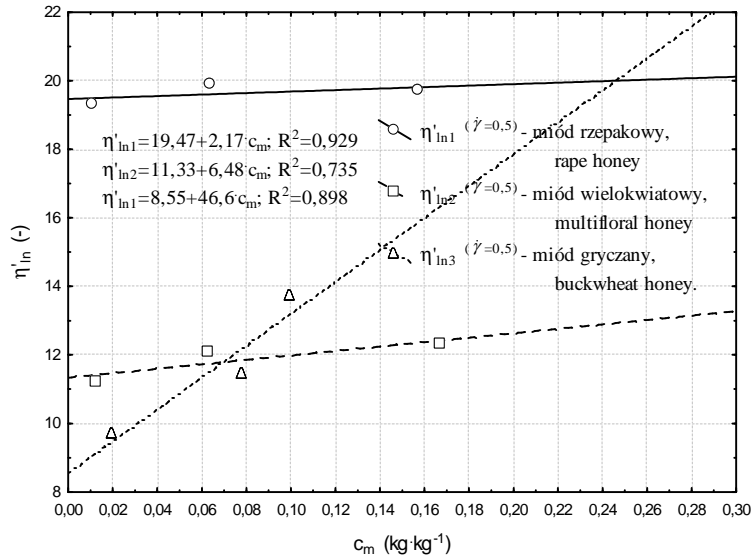


**Rys. 3.** Zmiany pozornej lepkości względnej miódów w postaci skryształizowanej przy szybkości ścinania  $\dot{\gamma} = 4,5 \text{ s}^{-1}$  w funkcji udziałów masowych

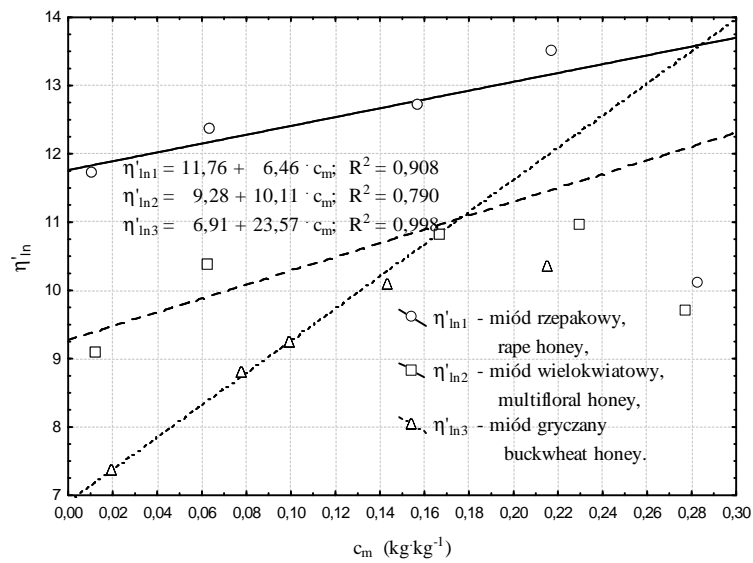
**Fig. 3.** Changes in apparent relative viscosity of crystallized honeys at shear rate  $\dot{\gamma} = 4,5 \text{ s}^{-1}$  in the function of mass fractions

Na kolejnych trzech rysunkach przedstawiono wartości lepkości logarytmicznej w funkcji udziału masowego fazy kryształicznej. Na podstawie wyznaczonych wartości lepkości logarytmicznej przy trzech najniższych stężeniach fazy kryształicznej poprzez aproksymację określono równanie liniowe na podstawie którego określono wartość lepkości istotnej (PN-EN 2004). W uzyskanych równaniach regresji wartość lepkości istotnej wyznaczał wyraz wolny przy  $c_m \rightarrow 0$ . Rysunek 4 przedstawia wyznaczone wartości lepkości logarytmicznej i istotnej przy wartości szybkości ścinania  $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$ , rysunek 5 przy wartości  $\dot{\gamma} = 4,5 \text{ s}^{-1}$ , a rysunek 6 przy wartości  $\dot{\gamma} = 13,5 \text{ s}^{-1}$ .

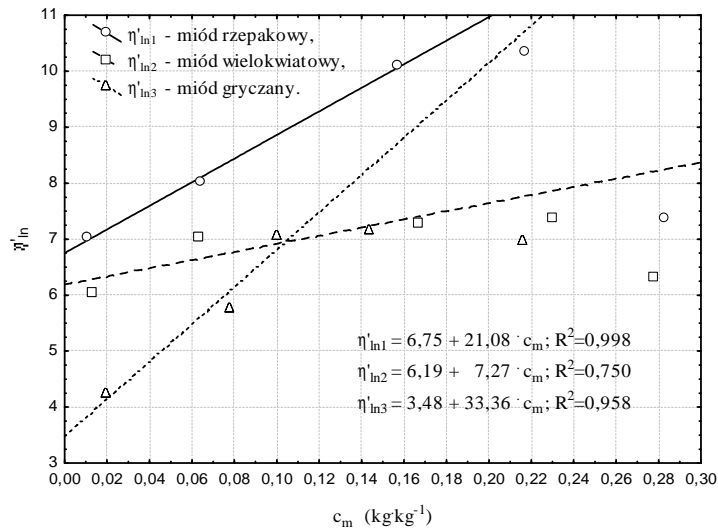
Wyznaczone wartości lepkości istotnej przy szybkości ścinania  $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$  uzyskują najwyższe wartości zaś przy  $\dot{\gamma} = 13,5 \text{ s}^{-1}$  najniższe. We wszystkich przypadkach miód rzepakowy charakteryzuje się zdecydowanie najwyższymi wartościami lepkości istotnej a miód gryczany najniższymi. Ponieważ wartość  $[\eta']$  charakteryzuje w tym przypadku oddziaływania występujące tylko pomiędzy fazą kryształiczną i płynną można stwierdzić, że najsilniejsze oddziaływania zidentyfikowano w miodzie rzepakowym. Oddziaływania te są wynikiem tarcia pomiędzy kryształami i płynem w ruchu postępowym i obrotowym kryształów w trakcie ścinania. Kryształy miodu rzepakowego charakteryzują się nieregularną powierzchnią, są małe i w związku z tym mogą łatwo obracać się w trakcie przepływu.



**Rys. 4.** Wartości lepkości logarytmicznej miodów przy szybkości ścinania  $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$   
**Fig. 4.** Inherent viscosity values of the honeys at a shear rate  $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$



**Rys. 5.** Wartości lepkości logarytmicznej miodów przy szybkości ścinania  $\dot{\gamma} = 4,5 \text{ s}^{-1}$   
**Fig. 5.** Inherent viscosity values the honeys at a shear rate  $\dot{\gamma} = 4,5 \text{ s}^{-1}$

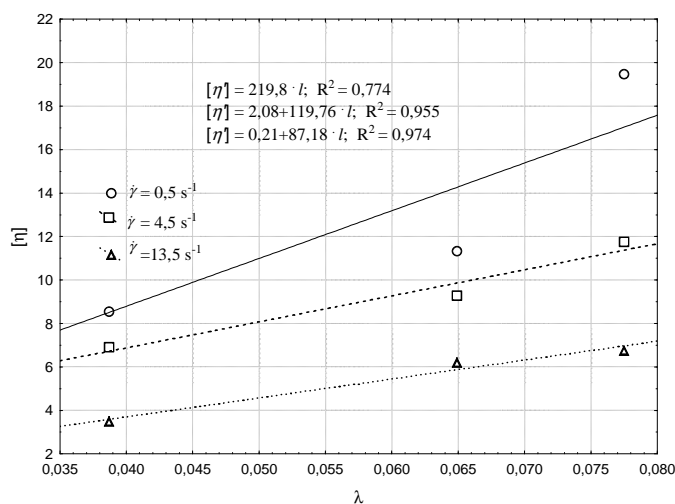


**Rys. 6.** Zmiany lepkości logarytmicznej miodów przy szybkości ścinania  $\dot{\gamma} = 13,5 \text{ s}^{-1}$   
**Fig. 6.** Inherent viscosity values the honeys at a shear rate  $\dot{\gamma} = 13,5 \text{ s}^{-1}$

Wywołuje to dodatkowe opory ruchu, które rzutują na wartość lepkości istotnej. W miodzie gryczanym kryształy są duże, płaskie i regularne (gładkie) więc ich obrót w przepływie jest utrudniony. W efekcie oddziaływania pomiędzy fazą krystaliczną a płynną są najmniejsze – wartość lepkości istotnej najniższa. W miodzie wielokwiatowym wartość lepkości istotnej przy niskiej szybkości ścinania –  $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$  jest zbliżona do miodu gryczanego a przy  $\dot{\gamma} = 13,5 \text{ s}^{-1}$  zbliża się bardziej do miodu rzepakowego. Można więc przyjąć, że lepkość istotna zależy nie tylko od kształtu, powierzchni kryształów, ale i od ich wielkości oraz warunków ścinania. Mniejsze kryształy mogą bowiem w trakcie przepływu znacznie łatwiej być wprawiane w ruch obrotowy.

Populacje kryształów tworzących poszczególne miody skryształizowane charakteryzowano ilościowo za pomocą rozkładów liczbowych kryształów względem średnicy maksymalnej, które miały postać rozkładów wykładniczych i opisywane były jednoznacznie parametrem  $\lambda$ . Na rysunku 7 zamieszczono zestawienie przedstawiające zależność lepkości istotnej przy trzech wartościach szybkości ścinania  $\dot{\gamma} \in \{0,5; 4,5; 13,5\} \text{ s}^{-1}$  od parametru  $\lambda$  charakteryzującego rozkłady wykładnicze populacji kryształów w badanych miodach skryształizowanych. W wyniku aproksymacji uzyskano liniowe równania regresji opisujące zależność lepkości istotnej od współczynnika  $\lambda$  charakteryzującego rozkłady. Znamienne jest, że ze wzrostem wartości szybkości ścinania uzyskane zależności liniowe charakteryzują się wyższymi wartościami współczynnika determinacji. Jedynie przy najniższej szybkości ścinania kore-

lacja liniowa nie jest najlepsza. Może to wynikać z problemów związanych z pomiarem wartości naprężeń ścinających przy niskich szybkościach ścinania.



**Rys. 7.** Zależności występujące pomiędzy parametrem rozkładu wykładniczego  $\lambda$  a wartościami lepkości istotnej dla trzech wartości szybkości ścinania  $\dot{\gamma} \in \{0,5; 4,5; 13,5\} s^{-1}$

**Fig. 7.** Relations between exponential distribution parameter  $\lambda$  and intrinsic viscosity values at three different shear rates  $\dot{\gamma} \in \{0.5; 4.5; 13.5\} s^{-1}$

## DYSKUSJA I WNIOSKI

W wyniku przeprowadzonych badań można sformułować wiele wniosków o charakterze ogólnym, jak i szczegółowym dotyczących warunków realizacji badań i zastosowanych mediów badawczych.

Podstawowym wnioskiem ogólnym przeprowadzonych badań jest dowiedzenie, że pojęcie lepkości istotnej zaadaptowane z tworzyw sztucznych może być stosowane również do charakterystyki oddziaływań występujących pomiędzy fazą krystaliczną i płynną w miodzie skrytalizowanym. Uogólniając można przyjąć, że parametr ten można stosować do innych płynnych układów wielofazowych, których w produkcji żywności jest stosunkowo dużo. Już wcześniej potwierdzono przydatność lepkości istotnej do określania wpływu pektyn na właściwości reologiczne przecieru jabłkowego (Cho i Hwang 2000, Kar i Arslan 1999) i innych produktów (Mazurkiewicz 1998, Furuta i Maeda 1999, Higiro i in. 2006). Niemniej prace te dotyczą układów w postaci roztworów lub zbliżonych do roztworów. Natomiast w przypadku miodu mamy do czynienia z zawiesiną krystaliczną charakteryzującą się dwiema wyraźnymi fazami płynną i stałą (krystaliczną). Na podstawie przeprowadzonego przeglądu lite-

ratury światowej należy stwierdzić, że nie istnieją doniesienia na temat zastosowania lepkości istotnej do charakterystyki właściwości reologicznych zawiesin krystalicznych i dotychczas nie stosowano tego parametru do takich mediów.

Uzyskane wartości lepkości istotnej wskazują, że oddziaływania pomiędzy fazą krystaliczną i płynną zależy zarówno od budowy kryształów tzn. kształtu kryształu, ukształtowania powierzchni zewnętrznej, ich wielkości oraz rozkładów charakteryzujących poszczególne populacje. Szybkość ścinania również wpływa na wartość tych oddziaływań. Tym samym udowodniono, że przy analizie właściwości reologicznych zawiesin krystalicznych oddziaływania występujące pomiędzy fazą krystaliczną i płynną można wyznaczać ilościowo.

Wyniki przeprowadzonych badań mogą być wykorzystane do nadawania miodom skryształizowanym płynnej konsystencji nazywanej kremową. Miód w takiej postaci zdobywa wśród konsumentów coraz więcej zwolenników, gdyż może być otrzymywany z pominięciem obróbki termicznej i można go zaliczyć do produktów o minimalnym stopniu przetworzenia.

#### PIŚMIENNICTWO

- Asano Y., Sotoyama K., 1999. Viscosity change in oil/water food emulsions prepared using a membrane emulsification system. *Food Chemistry*, 66, 327-331.
- Biolar 1976: Mikroskop polaryzacyjno-interferencyjny. Polskie Zakłady Optyczne, Warszawa
- Cho Y.J., Hwang J.K., 2000. Modeling the yield and intrinsic viscosity of pectin in acidic solubilization of apple pomace. *Journal of Food Engineering*, 44, 85-89.
- Cwietkow W.M., Eskin W.J., Frenkel S.J., 1968. *Struktura makrocząsteczek w roztworach*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- Dealy J.M., 1984. Official nomenclature for material functions describing the response of a viscoelastic fluid to various shearing and extensional deformations. *Journal of Rheology*, 28(3), 181-195.
- Dealy J.M., 1995. Official nomenclature for material functions describing the response of a viscoelastic fluid to various shearing and extensional deformations. *Journal of Rheology*, 39(1), 253-265.
- Dörfer J., Weber D., Dieckmann H., Handreck B., 1997. Effects of High Pressure Disintegration on Solubility and Molecular Properties of Rye Water Solubles. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 30, 620-623.
- Ferguson J., Kemblowski Z., 1995. *Reologia stosowana płynów*. Wydawnictwo MARCUS. Łódź.
- Furuta H., Maeda H., 1999. Rheological properties of water-soluble soybean polysaccharides extracted under weak acidic condition. *Food Hydrocolloids*, 13, 267-274.
- Goudoulas T. B., Kastrinakis E. G., Nychas S. G., 2003. Rheological aspects of dense lignite-water suspensions; time dependence, preshear and solids loading effects. *Rheologica Acta*, 42, 73-85.
- Hackley V.A., Ferraris C.F., 2001. *Guide to Rheological Nomenclature: Measurements in Ceramic Particulate Systems*. National Institute of Standards and Technology Special Publication, 945. U.S. Government Printing Office Washington: 1-33.
- Higiro J., Herald T.J., Alavi S., 2006. Rheological study of xanthan and locust bean gum interaction in dilute solution. *Food Research International*, 39, 165-175.
- Kar F., Arslan N., 1999. Effect of temperature and concentration on viscosity of orange peel pectin solutions and intrinsic viscosity-molecular weight relationship. *Carbohydrate Polymers*, 40, 277-284.

- Kembłowski Z., 1973. Reometria płynów nienewtonowskich. WNT, Warszawa.
- Lewicki P.P., 2004. Water as the determinant of food engineering properties. A review. *Journal of Food Engineering*, 61, 483-495.
- Mazurkiewicz J., 1998. Oddziaływania międzycząsteczkowe a lepkość roztworów mono- i polisacharydów. *Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej w Krakowie*, z. 235, Rozprawy.
- MicroScan, 1998: System cyfrowej analizy obrazu v.1.5. Instrukcja obsługi. IMAL Sp. z o.o. Łódź.
- Mora-Escobedo R., Moguel-Ordóñez Y., Jarmillo-Flores M.E., Gutiérrez-López G.F., 2006. The composition, rheological and thermal properties of tajonal (*viguiera denata*) mexican honey. *International Journal of Food Properties*, 9, 299-316.
- Pluta M. 1982: Mikroskopia optyczna. PWN Warszawa.
- PN-EN ISO 1628-1/2004: Tworzywa sztuczne. Oznaczenie lepkości rozcieńczonych roztworów polimerów za pomocą lepkościomierzy kapilarnych. Część 1: Zasady ogólne.
- Rao M.A., 1999. Rheology of fluid and semisolid foods. Principles and applications. An Aspen Publication.
- Reiner M., 1958. Reologia teoretyczna. PWN.
- Savage R.M., 2000. Effects of rheology modifiers on the flow curves of idealised and food suspensions. *Food Hydrocolloids*, 14, 209-215.
- Servais C., Jones R., Roberts I., 2002. The influence of particle size distribution on the processing of food. *Journal of Food Engineering*, 51, 201-208.
- SIS. 2003: User's Guide analySIS. Version 3.2. Soft Imaging System GmbH, Germany, Münster.
- Steffe J.F., 1996. Rheological methods in food process engineering. Freeman Press USA.
- Viet Bui A., Nguyen M.H., 2004. Prediction of viscosity of glucose and calcium chloride solutions. *Journal of Food Engineering* 62, 345-349.
- White J.W., 1978. Honey. *Advances in Food Research*, 24, 287-374.
- Wojnar L., Kurzydłowski K.J., Szala J., 2002. Praktyka analizy obrazu. Polskie Towarzystwo Stereologiczne, Kraków.
- Yoo B., Rao M.A., 1996. Creep and dynamic rheological behavior of tomato concentrates: Effect of concentration and finisher screen size. *Journal of Texture Studies*, 27, 451-459.

## NATURE OF RHEOLOGICAL INTERACTIONS BETWEEN SOLID AND LIQUID PHASES IN CRYSTALLINE GLUCOSE SUSPENSIONS

*Stawomir Bakier*

Food Industry Engineering, Białystok University of Technology, ul. Wiejska 45C, 15-351 Białystok  
e-mail: miodek@pb.bialystok.pl

**Abstract.** In the paper intrinsic viscosity is used to characterise the interactions that occur between the solid and liquid phases in crystallised honey. It is shown that this parameter, used for a long time in rheology mainly to describe liquid polymer solutions, can be also applied to analyse the rheological properties of crystallised honey. Investigations of three different types of honey in their crystallised states have demonstrated that rape honey has the highest viscosity values, whereas buckwheat honey the lowest. On the other hand, the polyfloral type shows medium viscosity values. The paper points to a dependence of intrinsic viscosity values on the morphology of the crystalline structure and shear conditions. A correlation was found to exist between parameter  $\lambda$ , describing crystal size distributions using the maximum diameter criterion, and intrinsic viscosity values. An increase of shear rate resulted in a drop of intrinsic viscosity.

**Key words:** rheological properties, crystalline suspension, intrinsic viscosity, inherent viscosity, relative viscosity, crystalline glucose, crystallized honey