INSTYTUT AGROFIZYKI

IM. BOHDANA DOBRZAŃSKIEGO

POLSKIEJ AKADEMII NAUK

W LUBLINIE

Justyna Wajs

ZBRYLANIE PROSZKÓW SPOŻYWCZYCH W TRAKCIE PRZECHOWYWANIA

CAKING OF FOOD POWDERS DURING STORAGE

Rozprawa doktorska

Doctoral thesis

Rozprawa doktorska przygotowana pod kierunkiem

promotora: prof. dr hab. inż. Mateusza Stasiaka

oraz

promotora pomocniczego: dr inż. Jacka Panka

© Justyna Wajs

Lublin 2023

OŚWIADCZENIE PROMOTORA ROZPRAWY

Oświadczam, że niniejsza rozprawa doktorska została przygotowana pod moim kierunkiem i stwierdzam, że spełnia ona warunki do przedstawienia jej w postępowaniu o nadanie stopnia naukowego.

_____ _____

data podpis promotora rozprawy

OŚWIADCZENIE PROMOTORA POMOCNICZEGO ROZPRAWY

Oświadczam, że niniejsza rozprawa doktorska została przygotowana pod moim kierunkiem i stwierdzam, że spełnia ona warunki do przedstawienia jej w postępowaniu o nadanie stopnia naukowego.

_____ _____

data podpis promotora pomocniczego rozprawy

OŚWIADCZENIA AUTORKI ROZPRAWY

Świadoma odpowiedzialności prawnej oświadczam, że niniejsza rozprawa doktorska została napisana przeze mnie samodzielnie i nie zawiera treści uzyskanych w sposób niezgodny z obowiązującymi przepisami.

Oświadczam również, że przedstawiona rozprawa nie była wcześniej przedmiotem procedur związanych z uzyskaniem stopnia naukowego w wyższej uczelni.

Oświadczam ponadto, że niniejsza rozprawa doktorska jest identyczna z załączoną wersją elektroniczną.

_____ _____

data podpis autorki rozprawy

Podziękowania

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania promotorowi za wprowadzenie mnie w tematykę badań materiałów sypkich, wieloletnią opiekę naukową, wyrozumiałość oraz cenne sugestie, które pomogły w realizacji tej pracy.

Dziękuję promotorowi pomocniczemu za wsparcie, dzielenie się doświadczeniem oraz pomoc przy realizacji części badań.

Pragnę podziękować również wszystkim pracownikom Laboratorium Mechaniki Materiałów Sypkich za życzliwość i gotowość do pomocy, a także wszystkim pracownikom Instytutu Agrofizyki PAN, którzy przyczynili się do realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej.

W szczególny sposób składam podziękowania dla mojego męża Grzegorza, za jego pokłady cierpliwości i wyrozumiałości, wiarę we mnie i nieustające wsparcie w trakcie realizacji pracy doktorskiej.

Streszczenie

Jednym z niekorzystnych zjawisk występujących podczas przetwarzania materiałów sypkich jest zbrylanie. Zjawisko to występuje, gdy w proszkach zaczynają tworzyć się aglomeraty. Zbrylony materiał jest oznaką złej jakości produktu i wiąże się ze zwiększonym ryzykiem zanieczyszczeń mikrobiologicznych. Obecność niepożądanych aglomeratów w magazynowanym materiale niesie ze sobą poważne konsekwencje, związane z ryzykiem uszkodzenia ścian silosu, co może prowadzić nawet do pęknięcia i załamania całej konstrukcji.

Klasyczne metody badań materiałów sypkich pochodzenia roślinnego koncentrują się na ocenie ich parametrów chemicznych, fizycznych, a także badaniu ich własności technologicznych. Istotny wpływ na powyższe parametry mają warunki przechowywania proszku. Do najważniejszych czynników fizycznych wpływających na zmiany własności materiałów sypkich, kluczowych z punktu widzenia technologicznego, takich jak np. sypkość, należy między innymi wilgotność. Nieprawidłowo dobrana wilgotność przechowywania proszku może skutkować obniżeniem sypkości i zbrylaniem materiału, a także ryzykiem rozwoju zanieczyszczeń mikrobiologicznych. W opracowaniach dotyczących zbrylania wciąż brakuje odpowiedzi na pytanie czy mikroorganizmy mogą stanowić czynnik wpływający na powstawanie niepożądanych aglomeratów. Dodatkowo, rosnące zainteresowanie materiałami sypkimi oraz potrzeba badań wytrzymałości i wyznaczenia wskaźnika zbrylenia, generują konieczność poszukiwania nowych technik pomiarowych.

W niniejszej pracy podjęto tematykę oceny wpływu mikroorganizmów na zbrylanie w dwóch proszkach pochodzenia rolniczego, tj. mące pszennej i skrobi ziemniaczanej. Badano wpływ wilgotności otoczenia oraz obecności mikroorganizmów grzybowych na zjawisko zbrylania. W pierwszym etapie badań materiał przechowywano w warunkach względnej wilgotności otoczenia wynoszącej 100%. Następnie wykonano test przebicia celem zmierzenia wytrzymałości zbrylonego materiału, a także oznaczono stopień zanieczyszczenia mikroorganizmami grzybowymi metodą liczenia kolonii. Eksperyment prowadzony był do momentu zaobserwowania na powierzchni próbki rozwoju pleśni. W drugim etapie badań przeprowadzono pomiary wytrzymałości zaglomerowanego materiału oraz dokonano oceny stopnia rozwoju zanieczyszczeń grzybowych. W tym przypadku próbki przechowywano we względnej wilgotności powietrza wynoszącej 75%. Eksperyment ten prowadzono przez pięć miesięcy. W kolejnym etapie badań określono wytrzymałość skonsolidowanych próbek

proszków spożywczych poddanych konsolidacji czasowej stosując nową metodę pomiarową, przy użyciu nowego stanowiska do oznaczania wytrzymałości i stopnia zbrylenia materiałów sypkich. Opracowano także nową procedurę pomiarową. Konstrukcja urządzenia opiera się na zmodyfikowanym teście penetracji i polega na pomiarze siły wyciągania iglicy ze skonsolidowanej próbki materiału.

Wyniki uzyskane w dwóch pierwszych etapach badań pozwoliły na ocenę wpływu mikroorganizmów na proces tworzenia aglomeratów mąki pszennej i skrobi ziemniaczanej. Analiza mikrobiologiczna pozwoliła wykazać związek pomiędzy aktywnością mikroorganizmów a zmianami siły rejestrowanymi podczas testu przebicia. Zaobserwowano różnice w wynikach uzyskanych dla aglomeratów mąki pszennej oraz skrobi ziemniaczanej. Wyniki badań wstępnych stały się przyczynkiem do wykonania nowego stanowiska pomiarowego, umożliwiającego pomiar zmian siły podczas wyciągania iglic pomiarowych przy jednoczesnej możliwości konsolidacji proszku obciążeniem oraz możliwości nawilżania próbki. Wykazano, że wraz z wydłużaniem czasu konsolidacji pod obciążeniem zmienia się wytrzymałość skrobi. Istotny wpływ na zmiany siły ma wilgotność, w jakiej materiał był poddawany konsolidacji. Analiza oscylacji zaobserwowanych w trakcie pomiarów siły wyciągania iglicy, dostarczyła informacji o wpływie konsolidacji czasowej na zjawisko *slip-stick.*

Słowa kluczowe: zbrylanie, przechowywanie proszków, materiały sypkie, wytrzymałość materiałów, zanieczyszczenia grzybowe, jakość proszków spożywczych, test przebicia, *slip-stick*, metoda *pulled-based*

Abstract

One of the unfavourable phenomena occurring during the processing of bulk materials is caking. This phenomenon occurs when agglomerates begin to form in powders. Caked material is a sign of poor product quality and is associated with an increased risk of microbiological contamination. The presence of unwanted agglomerates in the stored material carries serious consequences, related to the risk of damage to the walls of the silo, which can even lead to cracking and collapse of the entire structure.

Classical methods of testing bulk materials of plant origin focus on the evaluation of their chemical parameters, physical parameters, as well as the study of their technological properties. The storage conditions of the powder have a significant influence on the above parameters. Among the most important physical factors affecting changes in the properties of bulk materials, especially those of technological importance such as flowability, is a moisture content. Incorrectly adjusted humidity of powder storage can result in reduced flowability and caking of the material. Increased moisture content also results in the risk of microbiological contamination development. In studies on caking, there is still no answer to the question of whether microorganisms can be a factor in the formation of undesirable agglomerates. In addition, the growing interest in bulk materials, as well as the need for strength testing and determination of the agglomeration index, generates the need to search for new measurement techniques.

Therefore, the interdisciplinary topic of assessing the influence of fungi on caking in two powders of agricultural origin, i.e. wheat flour and potato starch, has been undertaken in this dissertation. The influence of moisture content and the presence of fungal microorganisms on the phenomenon of caking has been studied. In the first stage of the study, the material was stored at a relative humidity of 100%. Then a punch test was performed to measure the strength of the caked material and the degree of contamination by fungal microorganisms was determined by colony counting. The experiment had been conducted until mould growth was observed on the surface of the sample. In the second stage of the study, the strength of the agglomerated material was measured and the degree of fungal contamination development was assessed. In this case, the samples were stored at a relative humidity of 75%. This experiment has been conducted for five months. In the next stage of the research, the strength of consolidated food powder samples subjected to consolidation has been determined using a new

measurement method and bench for determining strength and degree of caking. A new measurement procedure has been also developed. The design of the device is based on a modified penetration test and involves measuring the force of pulling the rod out of the consolidated material sample.

The results obtained in the first two stages of the study made it possible to assess the influence of microorganisms on the agglomerate formation process of wheat flour and potato starch. The microbiological analysis made it possible to demonstrate the relationship between the activity of microorganisms and the changes in the strength recorded during the puncture test. Differences were observed in the results obtained for wheat flour and potato starch agglomerates. The results of the preliminary study have become the reason for the creation of a new test stand, enabling the measurement of force changes during the pulling out of the measuring rods with the simultaneous possibility of consolidating the powder with the load and the possibility of moistening the sample. It has been shown that changes in the strength of starch under load are the result of increasing consolidation time. A significant influence on the changes in strength is played by the moisture content in which the material was subjected to consolidation. Analysis of the oscillations observed during the measurements of the rod pulling out force provided information about the effect of time consolidation on the slip-stick phenomenon.

Keywords: caking, agglomeration, powder storage, bulk materials, the strength of materials, fungal contamination of bulk material, quality of food powders, punch test, pulled-based method

SPIS TREŚCI

1. Lista osiągnięć wchodzących w skład rozprawy doktorskiej 10

2. Wstęp 12

3. Cel rozprawy doktorskiej i hipotezy badawcze 19

4. Materiały i metody 21

4.1 Materiał badawczy 21

4.2 Przechowywanie materiału 21

4.3 Ocena wytrzymałości zaglomerowanego materiału 23

4.4 Analiza widm FTIR 23

4.5 Ocena rozwoju zanieczyszczeń grzybowych w materiale 24

4.6 Analiza statystyczna 24

5. Wyniki badań 25

5.1 Publikacja 1 – Wpływ przechowywania skrobi ziemniaczanej i mąki pszennej w wysokiej wilgotności na zbrylanie i rozwój zanieczyszczeń grzybowych 25

5.2 Publikacja 2 – Wpływ długoterminowego przechowywania skrobi ziemniaczanej i mąki pszennej w warunkach 75% wilgotności otoczenia na zbrylanie i rozwój zanieczyszczeń grzybowych 30

5.3 Nowe rozwiązania badania stopnia zbrylenia i wytrzymałości skonsolidowanych materiałów sypkich 32

5.3.1 P.436420 - Stanowisko do badania stopnia zbrylenia i wytrzymałości skonsolidowanych materiałów proszkowych 33

5.3.2 P.436421 - Sposób badania stopnia zbrylenia i wytrzymałości skonsolidowanych materiałów proszkowych 36

5.4 Badania uzupełniające 37

5.4.1 Analiza wytrzymałości próbek skrobi ziemniaczanej i mąki pszennej nową metodą pomiarową - badania wstępne i optymalizacja pomiaru 37

5.4.2 Analiza wytrzymałości próbek skrobi ziemniaczanej i mąki pszennej nową metodą pomiarową, poddanych konsolidacji czasowej 46

6. Podsumowanie i wnioski końcowe 58

7. Teksty publikacji oraz opisy patentowe 64

7.1 Tekst publikacji 1 64

7.2 Tekst publikacji 2 73

7.3 Opis patentowy P.436420 88

7.4 Opis patentowy P.436421 94

8. Bibliografia 100

9. Oświadczenia współautorów 108

10. Życiorys naukowy 116

1. Lista osiągnięć wchodzących w skład rozprawy doktorskiej

Niniejsza rozprawa oparta jest na dwóch publikacjach dotyczących wpływu mikroorganizmów grzybowych na proces zbrylania i na wytrzymałość zaglomerowanego materiału oraz na dwóch patentach opisujących metodę oraz stanowisko do pomiaru wytrzymałości skonsolidowanych materiałów sypkich. W pracy zaprezentowano również dodatkowe wyniki badań, przeprowadzone w oparciu o uzyskane patenty, które stanowią uzupełnienie tematyki podjętej w rozprawie doktorskiej. Wyniki te przedstawiono w rozdziale 5.4 i na ich podstawie przygotowywany jest manuskrypt naukowy.

Publikacje:

P1. Wajs Justyna, Bańda Maciej, Panek Jacek, Nawrocka Agnieszka, Frąc Magdalena, Stasiak Mateusz. (2020). Influence of storage under unfavourable conditions on the caking properties and fungal contamination of potato starch and wheat flour. *International Agrophysics*, 34(2), 203-211.

IF_{2022}=1,627 punkty MEiN:100

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na przeglądzie literatury, realizacji zaplanowanych doświadczeń, opracowaniu i interpretacji wyników, napisaniu manuskryptu oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na 75%.

P2. Wajs Justyna, Panek Jacek, Frąc Magdalena, Stasiak Mateusz. (2021). Influence of long-term storage on the caking properties determined in punch test and fungal contamination of potato starch and wheat flour. *Materials*, 14(2), 331.

IF_{2022}=3,748 punkty MEiN:140

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na przeglądzie literatury, realizacji zaplanowanych doświadczeń, opracowaniu i interpretacji wyników, napisaniu manuskryptu oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na 75%.

Patenty:

P.436420 Stanowisko do badania stopnia zbrylenia i wytrzymałości skonsolidowanych materiałów proszkowych. Twórcy: Mateusz Stasiak, **Justyna Wajs**.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na przeglądzie literatury, udziale w projektowaniu oraz przygotowaniu opisów technicznych dla Urzędu Patentowego. Mój udział procentowy szacuję na 50%.

P.436421 Sposób badania stopnia zbrylenia i wytrzymałości skonsolidowanych materiałów proszkowych. Twórcy: Mateusz Stasiak, **Justyna Wajs**.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na przeglądzie literatury, opracowaniu sposobu pomiaru, przeprowadzeniu testów, optymalizacji metody pomiaru oraz przygotowaniu opisów technicznych do Urzędu Patentowego. Mój udział procentowy szacuję na 50%.

2. Wstęp

Materiały sypkie znajdują szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, m.in. w przemyśle farmaceutycznym, chemicznym, papierniczym i tekstylnym. Są wykorzystywane jako półprodukty do procesów technologicznych, ale także często stanowią już gotowy produkt. Materiał w postaci sypkiej jest łatwiejszy w transporcie, przechowywaniu i przetwarzaniu (Cuq i wsp., 2011; Freeman i wsp., 2015).

W wielu branżach istotne znaczenie odgrywają sypkie materiały pochodzenia rolniczego, takie jak skrobia ziemniaczana i mąka pszenna. Według danych Organizacji Narodów Zjednoczonych do spraw Wyżywienia i Rolnictwa (FAOSTAT, 2022), produkcja rolna pszenicy oraz ziemniaków, obok kukurydzy i ryżu, stanowi bardzo dużą część globalnych roślinnych upraw przeznaczonych do produkcji proszków spożywczych (Tabela 1). Istotny jest również fakt, że w ostatnich latach, zarówno uprawy ziemniaków jak i pszenicy znacząco się zwiększyły. W latach 2019-2021 odnotowano wzrost produkcji pszenicy o ok. 6,8 mln ton, natomiast ziemniaków o ponad 7 mln ton. Przekłada się to również na zwiększoną produkcję mąki pszennej i skrobi ziemniaczanej. W 2018 roku światowe zapotrzebowanie na skrobię ziemniaczaną wynosiło 3,7 mln ton (Wajs i wsp., 2021). Statystyki wskazują, że w 2020 roku zapotrzebowanie to wzrosło do 3,9 mln ton (Potato Starch Market Share, Growth, Global Report [2020-2027], n.d.). Według światowych raportów wzrosło również zapotrzebowanie na mąkę pszenną.

Tabela 1. Światowa produkcja roślin rolniczych przeznaczonych na cele konsumpcyjne na podstawie FAO.

	w mln t		
	2019	**2020**	**2021**
Pszenica	764	757	770
Ziemniaki	369	371	376
Ryż	753	769	787
Kukurydza	1 137	1 162	1 210
Owies	23	25	22
Jęczmień	158	157	145

Globalnie produkowana mąka pszenna oraz pszenica przeznaczone są głównie na cele konsumpcyjne, ale także w dużym stopniu na cele paszowe. Jednak mimo wzrostu upraw rolnych pszenicy jej ilość nadal nie jest w stanie zaspokoić potrzeb żywnościowych ludności świata. Według raportu SOFI (The State of Food Security and Nutrition in the World 2022 - UNICEF DATA, n.d.), w 2021 r. głód dotknął aż 828 mln osób – o 46 mln więcej niż rok wcześniej i o 150 mln więcej niż w roku 2019. Aby zaspokoić te potrzeby konieczny byłby drastyczny wzrost upraw pszenicy, co z kolei łączy się ze zwiększeniem powierzchni magazynowych oraz nakładów produkcyjnych przetwarzających surowiec na mąkę pszenną. Problem z brakiem surowca i zakłóceniem szlaku dostaw zaostrzyła również pandemia COVID-19 oraz rosyjska inwazja na Ukrainę (Wang i Jian, 2022). Obok Chin, Rosja i Ukraina znajdują się na czołowych miejscach globalnej produkcji pszenicy. Statystyki podają, że ok. 80% zapotrzebowania na mąkę pszenną przez kraje Bliskiego Wschodu oraz słabo rozwinięte kraje Afryki zaspakajane jest dzięki eksportowi pszenicy właśnie z Ukrainy i Rosji (Food and agriculture organization, 2009; FAOSTAT, 2022). Przewiduje się, że import pszenicy w te rejony wzrośnie z powodu nasilenia się niekorzystnych zjawisk pogodowych. Zmiana klimatu powoduje niestabilność plonów i wahania cen pszenicy, co prowadzi do niepewności co do przyszłej dostępności tego surowca w regionach wrażliwych (Shiferaw i wsp., 2013). Widmo globalnego kryzysu żywieniowego spotęgowało wycofanie się Rosji z tzw. „Inicjatywy Zbożowej", umożliwiającej bezpieczny eksport zbóż przez Morze Czarne. Globalna sytuacja związana z brakiem bezpieczeństwa żywnościowego, pandemia COVID-19 oraz kontekst geopolityczny wymagają zwiększenia produkcji tych surowców. Szczególnie, że wykorzystanie mąki pszennej i skrobi odgrywa bardzo istotną rolę nie tylko w branży spożywczej, ale także w innych gałęziach przemysłu.

Ze względu na właściwości fizyczne i chemiczne, skrobia może nie wykazywać właściwości interesujących dla przemysłu w naturalnej postaci (Ashogbon, 2021). Jednak, można ją modyfikować metodami fizycznymi (obróbka cieplno-wilgotnościowa, wyżarzanie, retrogradacja, preżelatynizacja i wysokie ciśnienie) (Grgić i wsp., 2019), metodami chemicznymi (sieciowanie, estryfikacja, obróbka kwasem i utlenianie) (Masina i wsp., 2017) lub poddać modyfikacji enzymatycznej w celu poprawy jej właściwości dla szerokiego zakresu zastosowań przemysłowych (Kaur i wsp., 2012). Zmodyfikowana skrobia stanowi matrycę w kapsułkowaniu oraz jest nośnikiem bioaktywnych związków, wykorzystywanych w preparatach farmaceutycznych i produktach leczniczych stosowanych w hodowli zwierząt, gdzie zapewnia między innymi stabilność tych związków oraz kontrolowane uwalnianie

składników aktywnych (Falcão i wsp., 2022). Właściwości te są również wykorzystywane coraz częściej w rolnictwie, gdzie skrobia stanowi nośnik m.in mikroorganizmów. Biopreparaty na bazie skrobi, zawierające mikroorganizmy, są coraz częściej wybierane przez rolników w celu ochrony roślin przed atakującymi je patogenami. Stanowią bezpieczniejszą alternatywę dla rolnictwa oraz umożliwiają ograniczenie wykorzystania fungicydów (Lobo i wsp., 2019; Mącik i wsp., 2020; Rathore i wsp., 2013). Kontrolowane uwalnianie środków aktywnych ze skrobiowego nośnika jest także wykorzystywane w hodowli pszczół miodnych. Skrobiowe nośniki przekształcają się w żele skrobiowe umożliwiając przenikanie składnika aktywnego odpowiedzialnego za zwalczanie pasożytniczych roztoczy w rodzinie pszczelej (Glenn i wsp., 2006). Do zwalczania roztoczy w koloniach pszczół miodnych, w celu dostarczenia mniej lotnych naturalnych środków kontroli, zostały również opracowane mikrosfery na bazie skrobi (<10 μm). Mikrosfery były wypełnione 25% aktywnym składnikiem, a mimo to pozostawały sypkim proszkiem. Mikrosfery zostały zaprojektowane tak, aby dostarczać składniki aktywne do osobników pszczół poprzez przyleganie do włosków na ich tułowiu w sposób podobny do ziaren pyłku (Glenn i wsp., 2014). Również w rolnictwie coraz większe znaczenie odgrywają inne produkty oparte na skrobi. Przykładem takiego produktu, uzyskanego w wyniku fermentacji skrobi, jest biopolimer PLA (polilaktyd, ang. *polylactic acid*), który jest mieszany z włóknami w celu stworzenia kompozytowych folii. Szacuje się, że w samej Europie każdego roku w rolnictwie wykorzystuje się 2-3 miliony ton tworzyw sztucznych (Kyrikou i Briassoulis, 2007). Folie polietylenowe są szeroko stosowane w celu zwiększenia plonów, wydłużenia okresu wegetacji, zmniejszenia zużycia pestycydów i herbicydów oraz pomocy w oszczędzaniu wody, a także w szklarniach, osłonach kiszonek, tunelach nad rzędami upraw i hotboxach (Falcão i wsp., 2022; Glenn i wsp., 2014). W związku z tak dużym wykorzystaniem materiałów sztucznych poszukiwane są nowe rozwiązania, bardziej przyjazne dla środowiska, takie jak produkty z domieszką skrobi. Skrobia stanowi również dodatek w procesach produkcji peletu. Pelety drzewne wykorzystywane są głównie na cele energetyczne, ponieważ stanowią alternatywę dla nieodnawialnych paliw kopalnych. Dodatkowo stanowią także doskonały zamiennik drewna opałowego ze względu na łatwość ich przechowywania i wysoką wartość energetyczną (Ståhl i wsp., 2012; Surdi de Castro i wsp., 2021). Głównym problemem tego produktu jest jednak kruchość jego struktury (Kaliyan i Vance Morey, 2009; Serrano i wsp., 2011). Dlatego, do produkcji peletów wykorzystuje się lepiszcza, które zwiększają ich wytrzymałość (Lisowski et al., 2020; Stasiak et al., 2017). Jednym ze stosowanych lepiszczy jest skrobia. Jej użycie ma szczególne znaczenie w produkcji peletów pochodzących

z pozostałości produkcji rolniczej, jak np. słoma, gdzie zawartość naturalnych lepiszczy w postaci lignin jest niewielka (Ståhl i wsp., 2012). Pelety ze słomy z dodatkiem eko-lepiszczy, takich jak skrobia, oprócz wartości energetycznej, stanowią także ściółkę chętnie wykorzystywaną w hodowli drobiu (Matkowski i wsp., 2020).

Przetwarzanie ziemniaków w przemyśle skrobiowym wymaga zagospodarowania dużych ilości białkowych produktów ubocznych. Należą do nich sok ziemniaczany oddzielony od miazgi ziemniaczanej oraz miazga pozostała po wymyciu skrobi (Pęksa i Miedzianka, 2021). Zaobserwowano, że odpady poprodukcyjne z otrzymywania skrobi są cennym źródłem białek ziemniaczanych, które są także chętnie wykorzystywane w rolnictwie. Stanowią one wartościowy dodatek do pasz zwierzęcych, a jednocześnie ich tradycyjna metoda pozyskiwania przez suszenie powoduje, że stanowią stosunkowo tanie źródło białka dla trzody chlewnej i bydła. Niektóre badania w tym zakresie wskazują również na pozytywny wpływ białka ziemniaczanego na zdrowotność trzody chlewnej w hodowlach (Tuśnio i wsp., 2011).

Wymienione zastosowania mąki pszennej i skrobi ziemniaczanej stanowią tylko przykłady wykorzystywania tych proszków. Globalne zapotrzebowanie na mąkę pszenną i skrobię ziemniaczaną wymaga zwiększenia produkcji i powierzchni magazynowych dla surowców (np. ziarna pszenicy) jak i gotowych produktów. Składowanie produktów sypkich, szczególnie tych przeznaczonych na potrzeby przemysłu spożywczego wymaga spełnienia wielu norm oraz zapewnienia bezpieczeństwa mikrobiologicznego i dobrej jakości produktu. W tym celu stosowane są coraz nowsze technologie umożliwiające badanie wielu parametrów jednocześnie. Stosowana infrastruktura przechowywania proszków bogata jest m.in. w szereg czujników dających możliwość reagowania w przypadku pojawienia się zaburzeń w materiale.

Proszki spożywcze są niezwykle wrażliwe na zmiany warunków w procesie technologicznym, zwłaszcza na zmiany wilgotności czy temperatury (Wang i wsp., 2017; Chen i wsp., 2018). Dlatego, źle dobrane parametry na linii produkcyjnej i w trakcie przechowywania mogą skutkować pojawieniem się niepożądanych zjawisk utrudniających przetwarzanie materiału, takich jak zbrylanie, ścieranie, segregacja (Bröckel i wsp., 2006; Freeman i wsp., 2015; Barbosa-Cánovas i wsp., 2005). Pośród wymienionych mechanizmów, zbrylanie stanowi jedno z najbardziej problematycznych zjawisk mogących pojawić się na każdym etapie procesu przetwarzania surowców sypkich. Jest to proces, w którym cząstki sypkiego proszku pod wpływem różnych czynników zaczynają agregować w większe aglomeraty (Zafar i wsp., 2020). Przy nieodpowiednich parametrach przechowywania lub pakowania łatwo płynący proszek

może stać się mniej sypki, tworząc agregaty złożone z pojedynczych cząstek, które są ze sobą związane. W konsekwencji, proszek, który płynął swobodnie podczas procesu pakowania, może ulec zbryleniu podczas przechowywania.

Aglomeraty proszkowe zakłócają proces technologiczny, a niekiedy mogą powodować uszkodzenia linii produkcyjnych. Przywrócenie zbrylonego materiału do stanu, w którym mógłby być ponownie wykorzystany wymaga dodatkowych prac i generuje dodatkowe koszty. W wielu przypadkach materiał zbrylony nie nadaje się już do dalszych procesów, co generuje straty dla przedsiębiorstwa (Chung i wsp., 2003; Zafar i wsp., 2017). Zbrylanie stanowi poważny problem w silosach. Do głównych przyczyn wywołujących to zjawisko w zbiornikach magazynowych można zaliczyć wahania poziomu wilgotności i temperatury zewnętrznej. Dodatkowo, powietrze transportowe, które umożliwia wtłaczanie materiału do zbiornika, często posiada wysoką wilgotność i jest ciepłe, co stanowi duże ryzyko kondensacji pary wodnej nad powierzchnią magazynowanego proszku. W konsekwencji, niektóre higroskopijne materiały, jakimi są mąka czy skrobia, mogą znacznie szybciej pochłaniać wodę i generować powstawanie aglomeratów (https://www.danthermgroup.com). Zjawiska zbrylania zachodzące w trakcie przechowywania proszków w silosach mogą prowadzić do bardzo poważnych konsekwencji. W przypadku obecności zbryleń w materiale przechowywanym w silosie, może dochodzić do zaburzeń w trakcie opróżniania zbiornika, a niekiedy nawet do zatorów uniemożliwiających usunięcie materiału (Mehos i Clement, 2008). Wewnątrz silosu, w którym rozpoczął się proces niepożądanej aglomeracji, materiał może przyklejać się do jego ścian tworząc niebezpieczne nawisy. Ich obecność może skutkować blokowaniem się materiału oraz nierównomiernym rozłożeniem sił podczas opróżniania silosu, co może prowadzić do załamania konstrukcji zbiornika (https://www.danthermgroup.com). Dodatkowym problemem pojawiającym się w trakcie tworzenia się złogów w silosach jest psucie się materiału, za które odpowiada rozwój mikroorganizmów. W skrajnych przypadkach rozwiązywanie problemów spowodowanych przez zbrylone materiały może narażać personel na niebezpieczeństwo. Zalegający zbrylony materiał może tworzyć mosty przez silos. Usunięcie ich za pomocą dostępnych w silosach rozwiązań, takich jak urządzenia wibracyjne, często nie przynosi efektu, dlatego konieczna może być ingerencja pracowników. Działania te mogą zagrażać zdrowiu, a nawet życiu personelu usuwającego złogi materiału (Mehos i Clement, 2008).

W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania środowisk naukowych procesem aglomeracji, bezpiecznym przechowywaniem oraz jakością proszków spożywczych.

Ze względu na coraz dłuższe okresy suszy, skutkujące problemami z uprawą roślin, firmy przetwarzające proszki spożywcze muszą zwiększać poziom zapasów, jednocześnie minimalizując ryzyko występowania niekorzystnego zjawiska zbrylania. Dodatkowo, zwiększone stany magazynowe oraz zmiany warunków zewnętrznych mogą sprzyjać rozwojowi zanieczyszczeń mikrobiologicznych w proszkach spożywczych, przez co maleje ich wartość konsumpcyjna (Pereira i Sant'Ana, 2018). Zwiększone zapotrzebowanie na skrobię ziemniaczaną i mąkę pszenną wymaga zminimalizowania ryzyka strat spowodowanych niewłaściwym przechowywaniem, źle dobranymi parametrami fizycznymi czy pogorszeniem jakości mikrobiologicznej.

Rozwiązanie problemu zbrylania jest szczególnie trudne, ponieważ jego efekty zazwyczaj nie są widoczne natychmiast. Niektóre zmienne kontrolne, takie jak temperatura, wilgotność względna, czystość lub wielkość cząstek, można zmierzyć przy użyciu prostych i szybkich metod. Wspomniane zmiany temperatury i wilgotności mogą nieść ryzyko rozwoju mikroorganizmów, które także mogą przyczyniać się do powstawania zbryleń. Dlatego też badanie wpływu różnych czynników na proces aglomeracji materiałów sypkich jest niezwykle ważne. Najnowsze badania opisane w literaturze naukowej koncentrują się na zagadnieniach dotyczących wpływu wilgotności na parametry fizyczne proszków, a także jej wpływu na sypkość i stopień zbrylania. Dane literaturowe nie opisują wpływu mikroorganizmów na zbrylanie proszków spożywczych. Interdyscyplinarne podejście do tego procesu, z uwzględnieniem wpływu wzrostu mikroorganizmów, mogłoby przyczynić się do lepszej charakterystyki zjawiska zbrylania, a także zoptymalizować proces przechowywania materiałów spożywczych unikając przy tym tworzenia niepożądanych aglomeratów i minimalizując ryzyko wystąpienia zanieczyszczeń mikrobiologicznych.

Podstawową właściwością każdego aglomeratu jest jego wytrzymałość. W przypadku aglomeracji celowej, jest ona tradycyjnie mierzona w testach wytrzymałości na rozciąganie, ścinanie, ściskanie. W przypadku niepożądanej aglomeracji, która występuje podczas przechowywania luzem, pomiar siły spójności materiału jest najbardziej użyteczną metodą ilościowego określenia potencjału zbrylania. Proponowane obecnie indeksy aglomeracji opierają się na właściwościach mechanicznych proszku (wyznaczonych w teście deformacji siły, teście penetracji lub teście ścinania), morfologii cząstek określonej na podstawie analizy obrazu mikroskopowego (np. współczynnik kształtu, sferyczność) lub na analizach statystycznych. Proszki charakteryzowane są na podstawie zmian ich parametrów fizycznych,

głównie sypkości i gęstości (Cuq i wsp., 2011; Carr, 1965). Badania tych parametrów można wykonać przy użyciu standardowego testera właściwości proszków (np. PT-S, Hosokawa). W literaturze nie ma jednak jednoznacznego wskaźnika stopnia zbrylenia. Dlatego naukowcy do opisu i charakterystyki tego zjawiska stosują różne metody eksperymentalne i ich modyfikacje. Wynika to ze specyfiki danej metody oraz niekiedy ograniczeń jej zastosowania do określonego materiału sypkiego. W związku z tym poszukiwane są coraz nowsze techniki ułatwiające identyfikację zjawiska.

3. Cel rozprawy doktorskiej i hipotezy badawcze

Głównym celem badawczym rozprawy doktorskiej była ocena wpływu warunków przechowywania proszków spożywczych na stopień ich zbrylania. W trakcie realizacji wstępnych badań zidentyfikowano problem badawczy, którego realizacja wymagała opracowania metody umożliwiającej ocenę wytrzymałości dla proszków pod obciążeniem z jednoczesną możliwością nawilżania próbki. Kolejnym etapem badań było zaprojektowanie stanowiska oraz opracowanie nowej metody pomiaru wytrzymałości proszków pochodzenia rolniczego, umożliwiającej pomiar parametru skonsolidowanego obciążeniem, z możliwością przechowywania próbki w wybranych warunkach wilgotności. Opracowanie takiej metody pozwoliło na eksperymentalną symulację warunków panujących w proszkach poddanych magazynowaniu.

Cele szczegółowe rozprawy obejmują:

1. Analizę wpływu czasu przechowywania na zmiany wytrzymałości skrobi ziemniaczanej i mąki pszennej.
2. Ocenę wpływu rozwoju mikroorganizmów grzybowych na proces zbrylania.
3. Ocenę wpływu wysokiej wilgotności względnej powietrza na zmiany właściwości skrobi ziemniaczanej oraz mąki pszennej i rozkład miejsc szczególnie wrażliwych na działanie wody weryfikowanych za pomocą widm adsorpcji promieniowania podczerwonego.
4. Ocenę wpływu wilgotności względnej powietrza na zjawisko zbrylania materiałów sypkich oraz rozwój mikroorganizmów.
5. Analizę wytrzymałości skonsolidowanych próbek skrobi ziemniaczanej i mąki pszennej poddanych konsolidacji czasowej w warunkach 75% oraz 90% wilgotności względnej powietrza.
6. Ocenę wpływu 75% i 90% wilgotności względnej powietrza oraz konsolidacji czasowej skrobi ziemniaczanej i mąki pszennej na zjawisko *slip-stick* w testach mechanicznych.

Na podstawie przeglądu literatury oraz przeprowadzonych badań wstępnych sformułowano następujące hipotezy badawcze:

1. Warunki przechowywania (wilgotność, czas) determinują wytrzymałość aglomeratów skrobi ziemniaczanej oraz mąki pszennej.
2. Rozwój zanieczyszczeń grzybowych wpływa na powstawanie aglomeratów skrobi ziemniaczanej i mąki pszennej.
3. Budowa stanowiska pomiarowego do badań stopnia zbrylenia i wytrzymałości proszków wraz z opracowaną metodą pomiarową umożliwia badanie nawilżanych próbek konsolidowanych czasowo.
4. Krótkotrwała konsolidacja czasowa oraz warunki przechowywania próbek wpływają na wytrzymałość aglomeratów oraz na efekt *slip-stick*.

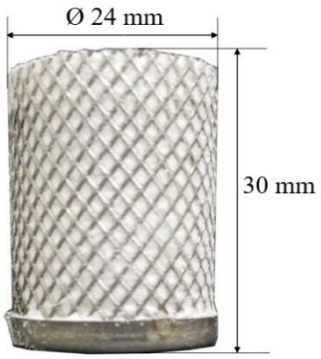
4. Materiały i metody

4.1 Materiał badawczy

Przeprowadzono badania skrobi ziemniaczanej (PPZ Trzemeszno, Polska) oraz mąki pszennej typ 500 (Młyn Szczepanki, Łasin, Polska). Przed każdym eksperymentem proszki suszono w suszarce laboratoryjnej SUP-30 (Wamed, Warszawa, Polska) do zawartości wody w materiale około 3% ± 0,5. Pomiary wilgotności wykonano przy użyciu analizatora wilgotności Mettler Toledo HG63 (Laboratory i Weighing Technologies, Greifensee, Szwajcaria). Proces suszenia proszków do momentu uzyskania wspomnianej wartości wilgotności miał na celu ujednolicenie zawartości wody w próbkach, tak aby w każdej próbce początkowa zawartość wody była na tym samym, niskim poziomie. Dodatkowo, w celu uzyskania bardziej jednorodnego układu, przed umieszczeniem w naczynkach pomiarowych materiał przesiewano przez sito.

4.2 Przechowywanie materiału

W każdym etapie badań wykorzystano takie same naczynka pomiarowe. Są to perforowane cylindry o wysokości 30 mm, średnicy 24 mm oraz średnicy oczek 1,5 mm (Rys. 1). Perforacja ścian miała na celu zwiększenie powierzchni kontaktu materiału sypkiego z warunkami środowiska, dzięki czemu próbki były bardziej podatne na czynniki zewnętrzne, takie jak wilgotność. Naczynia pomiarowe były całkowicie wypełnione przesianym materiałem, a każde naczynie zawierało osobną próbkę. Masa netto każdej próbki wypełnionej proszkiem wynosiła 6 g. W poszczególnych etapach badań wykorzystano warunki przedstawione w tabeli 2.



Rys. 1. Perforowane naczynie pomiarowe wypełnione skrobią ziemniaczaną.

Tabela 2. Warunki przechowywania zastosowane w poszczególnych etapach realizacji pracy doktorskiej. RH (ang. *relative humidity*) – względna wilgotność otoczenia

SCHEMAT EKSPERYMENTU				
	Publikacja 1	**Publikacja 2**	**Badania uzupełniające:**	
			Analiza wytrzymałości skrobi ziemniaczanej i mąki pszennej nową metodą pomiarową – optymalizacja pomiaru	Analiza wytrzymałości skrobi ziemniaczanej i mąki pszennej nową metodą pomiarową, po wstępnej konsolidacji materiału
Warunki przechowywania	100% RH temperatura pokojowa 20 ± 2ºC	75% RH temperatura 21ºC	Materiał nie przechowywany poddany pomiarom prosto po otwarciu opakowań	75% RH oraz 90% RH temperatura 21ºC
Początkowa wilgotność materiałów	3 ± 0,5%	3 ± 0,5%	Mąka pszenna: 7,5 ± 0,5% Skrobia ziemniaczana: 9,5 ± 0,5%	Materiał wysuszony do 3%, a następnie poddany dobowej ekspozycji odpowiednio dla eksperymentu w 75% RH lub 90% RH
Metoda przechowywania	eksykator	komora klimatyczna	-	komora klimatyczna
Konsolidacja czasowa	NIE	NIE	NIE	TAK
Czas przechowywania	do momentu pojawienia się pleśni na powierzchni proszku mąka pszenna: 8 dni skrobia ziemniaczana: 24 dni	5 miesięcy	-	0, 2, 4 i 24 godziny
Konsolidacja pod naporem	NIE	NIE	TAK	TAK
			5 kPa	5 kPa
			10 kPa	10 kPa

4.3 Ocena wytrzymałości zaglomerowanego materiału

W pierwszych dwóch etapach badań analizę wytrzymałości proszków dokonano na podstawie wyników pomiarów wartości siły potrzebnej do przebicia powierzchni proszku. W pierwszym etapie użyto uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej Instron, (Instron® Mechanical Testing Systems, Norwood, USA), a w drugim maszyny wytrzymałościowej Lloyd LRX (Lloyd Instruments Ltd, Hampshire, UK). Zmiana maszyny wytrzymałościowej spowodowana była większą dostępnością głowic pomiarowych o niższych zakresach, gwarantującą większą dokładność uzyskanych wyników. W obu doświadczeniach wykorzystano cylindryczny penetrometr o średnicy 5 mm oraz długości 14 mm, który został wybrany na podstawie doświadczeń przeprowadzonych przez Fitzpatrick i wsp. (2017). W obydwóch etapach badań penetrometr poruszał się w głąb proszku ze stałą prędkością 30 mm/min do momentu osiągnięcia głębokości 14 mm. W każdym doświadczeniu pomiary prowadzono w trzech powtórzeniach. Podobnie jak w pracy Fitzpatrick i wsp. (2010), największą siłę zarejestrowaną przez czujnik przyjęto jako wytrzymałość aglomeratu.

W trakcie realizacji dwóch pierwszych etapów badań zaobserwowano, że pomiar wytrzymałości aglomerowanego materiału z jednoczesnym obciążeniem próbki jest niemożliwy. Jest to ważne z punktu widzenia magazynowania, gdzie napór pionowy symuluje obciążenie dolnych warstw materiału. Dlatego, postanowiono zaprojektować nowe stanowisko do pomiaru wytrzymałości skonsolidowanych materiałów proszkowych, umożliwiające uzyskanie wytrzymałości zaglomerowanego materiału przy jednoczesnym obciążeniu i nawilżaniu próbek. Konstrukcja urządzenia oraz metodyka pomiaru została zaprezentowana w podrozdziale 5.3.

4.4 Analiza widm FTIR

Do pomiarów spektrofotometrycznych wykorzystano spktrometr Nicolet 6700 FTIR (Thermo Scientific, USA). Widma rejestrowane były w zakresie 400 - 4000 cm^{-1} przy 128 skanach. Każdy pomiar wykonywany był w pięciu powtórzeniach, a widma uśredniano. Korekcję linii podstawowej i dalszą analizę przeprowadzano przy użyciu oprogramowania OMNIC.

W celu określenia zmian strukturalnych w badanych proszkach, obliczono widma różnicowe w obszarach spektralnych 900 - 1800 cm^{-1} oraz 2400 - 3800 cm^{-1}, na podstawie pracy Nawrocka i wsp. (2018). Wszystkie widma zostały znormalizowane względem powierzchni,

a następnie od widma próbki kontrolnej odejmowano widma próbek nawilżonych. Na podstawie widm FTIR przeprowadzono również analizę wskaźnika krystaliczności badanych materiałów. Wskaźnik krystaliczności, CI, (ang. *crystallinity index*) zdefiniowano jako stosunek intensywności pasm przy 1022 i 1000 cm^{-1} (CI = I(1022)/I(1000)) (Warren i wsp., 2016).

4.5 Ocena rozwoju zanieczyszczeń grzybowych w materiale

Analizę oceny rozwoju pleśni w materiałach przeprowadzono zgodnie z protokołem ISO 21527:2009 (PN-ISO 21527-1:2009 - Wersja Polska, n.d.). W pierwszym etapie próbki proszku homogenizowano za pomocą homogenizatora (Biocorp, Warszawa, Polska). Przygotowano serię rozcieńczeń, z których do analiz wybrano rozcieńczenia 10^{-2} i 10^{-3}. Sterylne podłoże Potato Dextrose Agar - PDA (BioMaxima, Lublin, Polska) na płytce Petriego poddano inokulacji 100 µl zawiesiny rozcieńczonego materiału. Inokulum rozprowadzono za pomocą sterylnej plastikowej głaszczki w kształcie litery L na stałe podłoże PDA wspomagające wzrost grzybów. Następnie płytki inkubowano zgodnie z zaleceniami zawartymi w protokole ISO 21527:2009 w temperaturze 25°C przez 7 dni. Wyrosłe kolonie policzono po 2, 5 i 7 dniach inkubacji, a następnie przeliczono na jednostki tworzące kolonie (CFU) na gram suchej masy (CFU g^{-1}). Analizy dla każdego wybranego dnia wykonano w trzech powtórzeniach, a wyniki przedstawiono w postaci średnich wartości. W drugim etapie badań, gdzie analizowano wpływ długoterminowego przechowywania (5 miesięcy), wyniki przedstawiono w postaci średniej ruchomej (SMA, ang. *Simple Moving Average*). Uzyskane wyniki CFU analizowano co sześć okresów. Zastosowanie średniej ruchomej miało na celu wyrównanie wahań, które są bardzo częste w tego typu analizach, a dodatkowo uzyskanie gładszych wyników i łatwiejszej interpretacji.

4.6 Analiza statystyczna

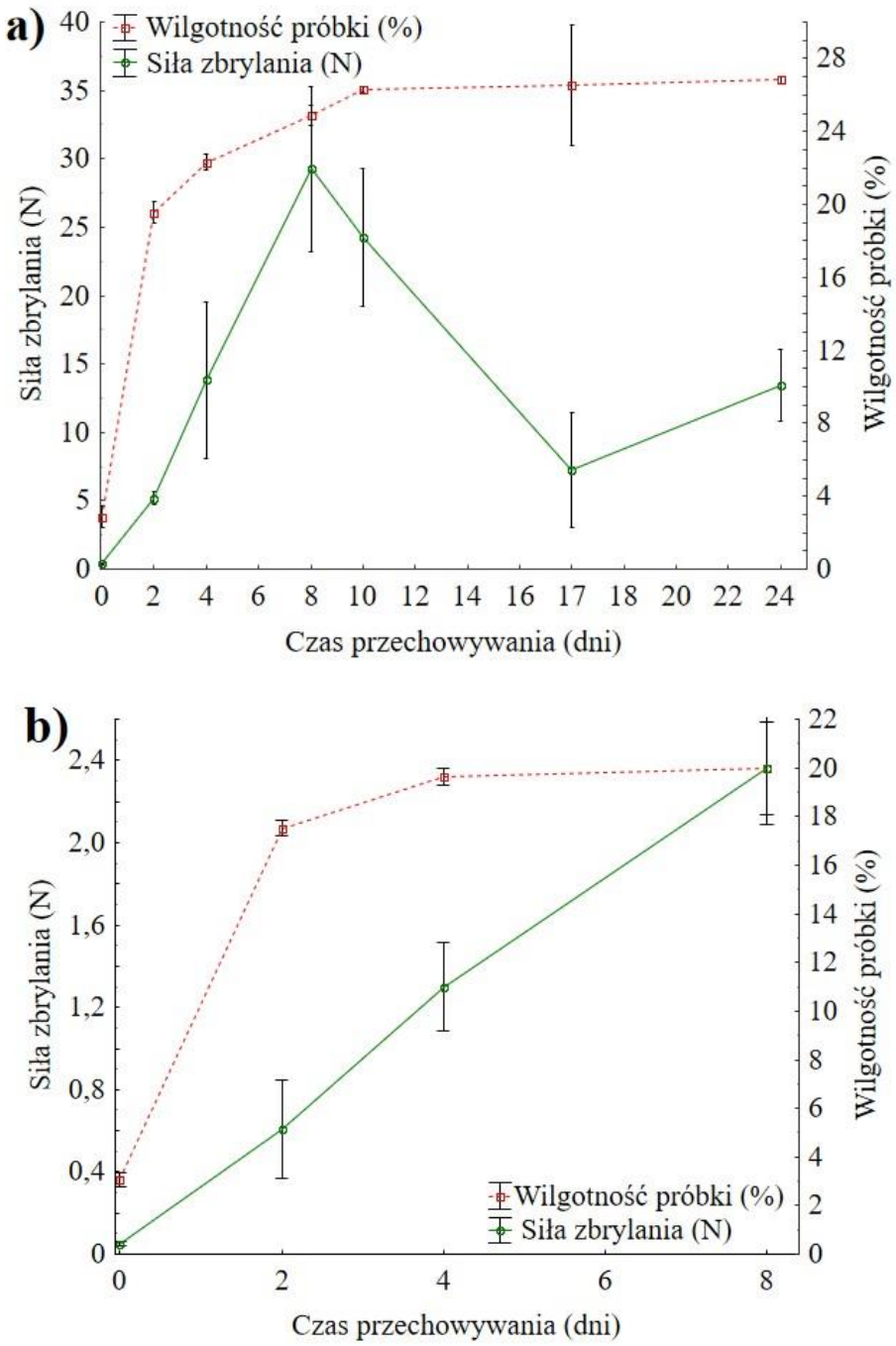
Dla uzyskanych wyników obliczono średnie wraz z odchyleniem standardowym. Przeprowadzono ocenę normalności rozkładu, a następnie analizę wariancji przy użyciu oprogramowania Statistica (v.13, StatSoft, Kraków, Polska). Informacje o istotności statystycznej podawano w postaci przedziałów ufności 0,95, przedstawionych jako linie przerywane na wykresach.

5. Wyniki badań

5.1 Publikacja 1 – Wpływ przechowywania skrobi ziemniaczanej i mąki pszennej w wysokiej wilgotności na zbrylanie i rozwój zanieczyszczeń grzybowych

Wajs J., Bańda M., Panek J., Nawrocka A., Frąc M., Stasiak M. (2020). Influence of storage under unfavourable conditions on the caking properties and fungal contamination of potato starch and wheat flour. International Agrophysics, 34(2), 203-211.

Celem tej części prac było scharakteryzowanie roli mikroorganizmów w procesie tworzenia aglomeratów oraz określenie związku pomiędzy procesem zbrylania a zanieczyszczeniem mikrobiologicznym. W pierwszym etapie badań wybrane proszki spożywcze przechowywano w warunkach wysokiej wilgotności, niezalecanych podczas magazynowania materiałów sypkich. Zastosowana wilgotność otoczenia wynosząca 100% sprzyjała szybkiemu powstaniu modelowego aglomeratu. Celem pracy było także poszukiwanie zależności pomiędzy właściwościami mechanicznymi aglomeratów podczas ich powstawania a zmianami strukturalnymi zachodzącymi w cząstkach materiału podczas przechowywania. Przeprowadzono również ocenę wpływu rozwoju mikroflory grzybowej na zmianę wytrzymałości proszków. Przygotowane próbki proszków zamknięto w eksykatorach o wysokiej wilgotności względnej powietrza, uzyskanej w wyniku parowania wody destylowanej, i przechowywano do momentu zaobserwowania pleśni na powierzchni proszku. Skrobię ziemniaczaną poddano badaniu po 2, 4, 8, 10, 17 i 24 dniach. Mąkę pszenną badano tylko po 2, 4 i 8 dniach, z powodu szybkiego pojawienia się pleśni na tym materiale. Próbki proszków poddawano testowi przebicia, analizie mikrobiologicznej oraz pomiarom spektrofotometrycznym.



Rys. 2. Zmiany maksymalnej wytrzymałości i wilgotności w trakcie przechowywania dla (a) skrobi ziemniaczanej i (b) mąki pszennej. Słupki błędów przedstawiają odchylenie standardowe.

Wyniki uzyskane dla skrobi ziemniaczanej i mąki pszennej różniły się od siebie czasem potrzebnym na pojawienie się pleśni na powierzchni próbek. Różnice zaobserwowano także w zmianach wartości wytrzymałości materiałów (Rys. 2). W przypadku mąki pszennej wartości wytrzymałości aglomeratu po 2, 4 i 8 dniach były znacznie niższe niż w przypadku skrobi ziemniaczanej. W 8 dniu wytrzymałość aglomeratów skrobi była największa,

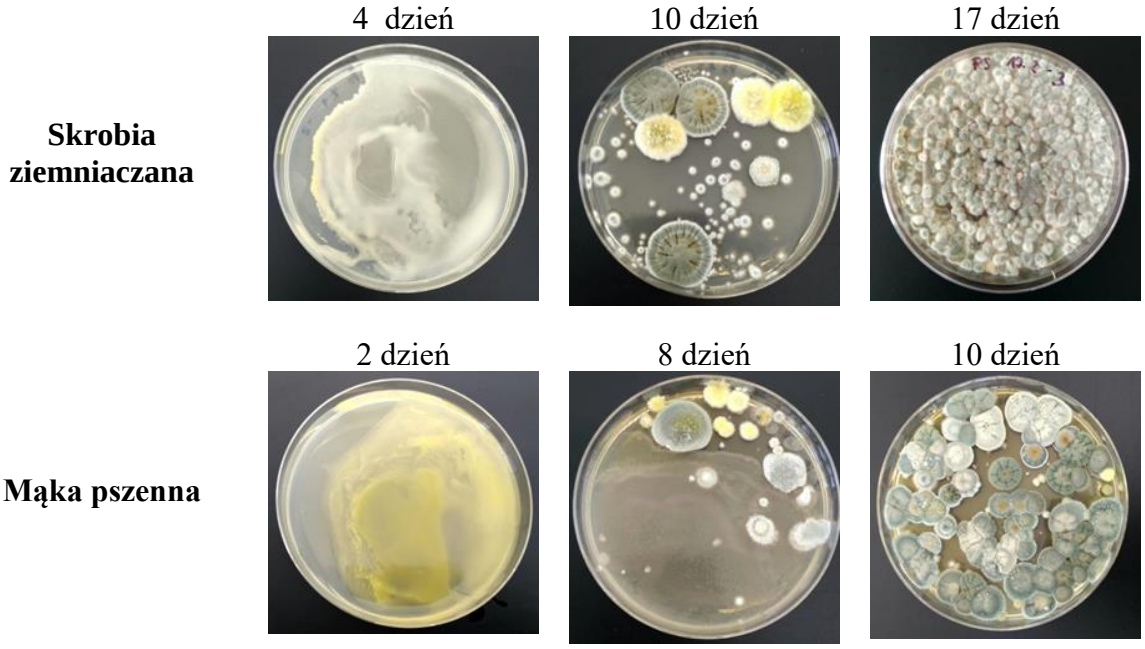
a najmniejsza po 10 dniu. Dodatkowo, w tym samym czasie nastąpiła maksymalna absorpcja wody z otoczenia. Określenie wytrzymałości aglomeratów w mące pszennej było niemożliwe, z powodu obecności pleśni. Tak jak w przypadku skrobi ziemniaczanej, w pierwszych dniach pomiaru wilgotność mąki pszennej szybko wzrastała. Stabilizowała się ona jednak znacznie szybciej niż w przypadku skrobi ziemniaczanej. Już w 4 dniu osiągnęła poziom maksymalny, znacznie niższy niż wyznaczony dla drugiego materiału.

Istotną zmianą w widmach obu proszków było zmniejszenie intensywności pasma przy 980 cm^{-1}. W skrobi ziemniaczanej spadek ten był stopniowy, natomiast w mące pszennej intensywność pasma była na podobnym poziomie w początkowych dniach eksperymentu, zaś po ósmym dniu nastąpił jej gwałtowny spadek. Ponadto, pasmo to uległo przesunięciu po kolejnych dniach przechowywania. Przesunięcie tego pasma do 975 cm^{-1} w skrobi ziemniaczanej obserwowane było tylko do 8 dnia. Nie obserwowano dalszych zmian piku w kolejnych dniach pomiaru. W mące pszennej również nastąpiło przesunięcie tego pasma do 975 cm^{-1}, jednak ze względu na zakończenie pomiarów 8 dnia nie wiadomo, czy pasmo ulega dalszym przekształceniom. Pasmo to jest charakterystyczne dla skrobi i związane jest z drganiami grup COH, a zachodzące w nim zmiany mogą być wynikiem zmniejszenia liczby wiązań wodorowych. Istotne zmiany zaobserwowano także w intensywności przy długości fali 1000 i 1022 cm^{-1}. Pasma te są najbardziej podatne na zmiany w strukturze skrobi i wykazują znaczną wrażliwość na wodę (Warren i wsp., 2016). Pik przy 1022 cm^{-1} w widmie mąki pszennej ulega przesunięciu i wzrostowi intensywności. Skrobia ziemniaczana również charakteryzuje się wzrostem intensywności tego pasma, ale bez znaczącej zmiany długości fali.

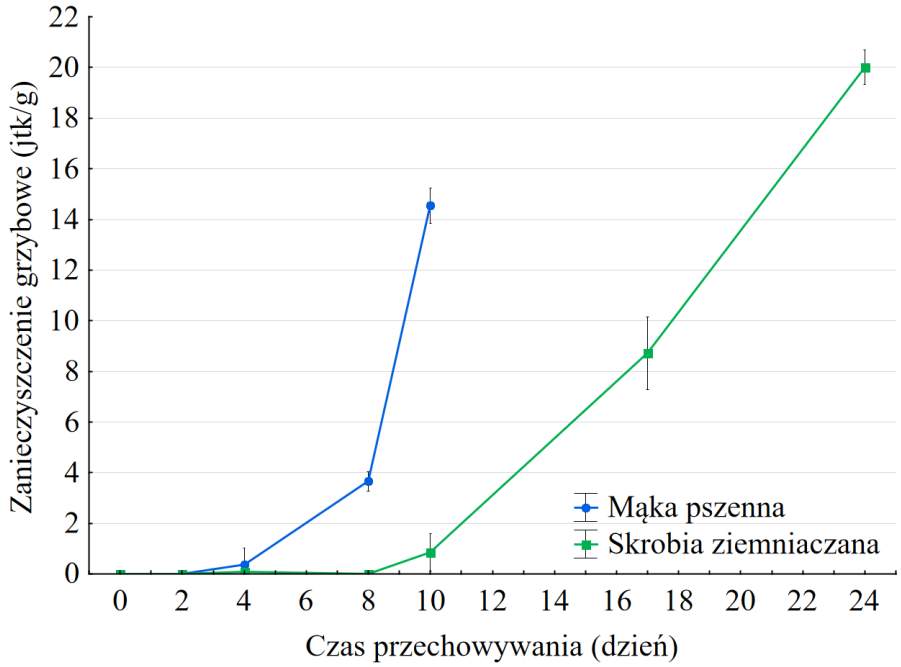
Na podstawie uzyskanych widm obliczono indeks krystaliczności badanych proszków. Wskaźnik krystaliczności mąki pszennej osiągnął maksymalną wartość w drugim dniu, a po kolejnych dwóch dniach jego wartość malała. Niewielkie zmiany we wskaźniku krystaliczności obliczonym dla mąki pszennej wynikają prawdopodobnie z mniejszej zawartości struktur krystalicznych oraz obecności dodatkowych składników, takich jak białka, witaminy i inne składniki (Guo i wsp., 2018). Skrobia ziemniaczana charakteryzuje się niższą wartością wskaźnika krystaliczności. Do 8 dnia wartość ta pozostawała na względnie stałym poziomie, natomiast w kolejnych dniach ulegała zmniejszeniu. Przyczyną tego spadku mogła być stopniowa hydratacja i niszczenie fazy krystalicznej skrobi, co powodowało zmniejszenie jej uporządkowanej struktury. Zmiany strukturalne zachodzące w skrobi w ciągu tych dni obserwowano w postaci wyraźnego rozwarstwienia materiału. Dowodem ich wystąpienia była

również największa wytrzymałość zaglomerowanego materiału. Po 10 dniach przechowywania w wysokiej wilgotności obserwowano dalszy spadek wartości wskaźnika krystaliczności. Wraz ze zmniejszeniem wartości krystaliczności zaobserwowano spadek wytrzymałości aglomeratu. Dodatkowo, w 10 dniu materiał osiągnął maksymalne nasycenie wodą, które nie uległo zmianie w kolejnych dniach. Na podstawie uzyskanych wyników wykazano, że zbrylanie i wilgotność wpływają również na frakcje krystaliczne materiałów. Ze względu na zbyt krótki czas przechowywania, nie jest możliwe dokładne przewidzenie zmian wskaźnika krystaliczności dla mąki pszennej. Największy wzrost wartości absorbancji w mące pszennej zaobserwowano dla piku przy 1 600 cm^{-1}. Dodatkowo, maksimum tego piku przesunęło się z 1 608 do 1 635 cm^{-1} w ciągu 10 dni. Przesunięcie to było również obecne w widmach skrobi ziemniaczanej, ale nie było tak wyraźne jak w przypadku mąki pszennej. Zmiany te powiązano z uwodnieniem białek glutenu obserwowanym w paśmie amidowym II (Nawrocka i wsp., 2017).

W obydwóch materiałach zaobserwowano wzrost liczby kolonii pleśni. Zauważono, że w mące pszennej dominował jeden rodzaj grzyba. Po 17 dniu dominację jednego gatunku grzyba zaobserwowano także w skrobi ziemniaczanej. Może to oznaczać, że jeden rodzaj pleśni hamował wzrost innych mikroorganizmów (Rys. 3).



Rys. 3. Rozwój kolonii grzybów w rozcieńczeniu 10^{-3} w próbkach skrobi ziemniaczanej i mąki pszennej po 7-dniowej inkubacji.



Rys. 4. Zanieczyszczenia grzybami w skrobi ziemniaczanej i mące pszennej po 5 dniach inkubacji. Słupki błędów przedstawiają odchylenie standardowe. jtk/g – jednostki tworzące kolonie w gramie suchej masy.

Po 8 dniu przechowywania, w obu materiałach nastąpił gwałtowny wzrost liczby kolonii (Rys. 4). Wzrost ilości pleśni zaobserwowano znacznie wcześniej w mące pszennej, gdzie kolonie zaczęły pojawiać się już w 4 dniu badań. Analizując zmiany wartości siły zbrylania wraz z rozwojem zanieczyszczeń grzybowych w skrobi ziemniaczanej można zauważyć, że w momencie rozpoczęcia rozwoju grzybów siła zaczęła maleć. Zależność ta sugeruje, że rozwój pleśni wpływa na wytrzymałość zaglomerowanego materiału. Dodatkowo, w 8 dniu przechowywania zaobserwowano wyraźny spadek wskaźnika krystaliczności skrobi. Może być on związany z rozpadem struktury krystalicznej przez zaabsorbowaną wodę, jednak rosnąca liczba grzybów może sugerować, że mikroorganizmy zaczęły rozkładać skrobię jako pożywkę. Innym czynnikiem wpływającym na spadek krystaliczności może być rozbijanie struktur skrobiowych przez rosnącą grzybnię. Określenie zależności pomiędzy wytrzymałością proszku a wzrostem liczby grzybów w mące pszennej było trudne. Wytrzymałość ta może pochodzić od skrobi zawartej w mące, podczas gdy początkowy rozwój pleśni może być spowodowany głównie przez inne składniki, które są zawarte w mące pszennej. W przypadku krystaliczności, sytuacja była podobna. Nie stwierdzono różnic w wynikach pomiarów krystaliczności dla mąki pszennej. Obserwacje te mogą oznaczać, że skrobia, zawarta w mące pszennej, nie została jeszcze wykorzystana przez grzyby.

5.2 Publikacja 2 – Wpływ długoterminowego przechowywania skrobi ziemniaczanej i mąki pszennej w warunkach 75% wilgotności otoczenia na zbrylanie i rozwój zanieczyszczeń grzybowych

Wajs J., Panek J., Frąc M., Stasiak M. Influence of Long-Term Storage on the Caking Properties Determined in Punch Test and Fungal Contamination of Potato Starch and Wheat Flour. Materials 2021, 14, 331.

W drugim etapie badań skoncentrowano się na przechowywaniu proszków w ściśle określonych warunkach. Celem pracy była ocena zmian zachodzących w skrobi ziemniaczanej i mące pszennej podczas testu penetracji po ich przechowywaniu w warunkach kontrolowanych. Dodatkowym elementem było również powiązanie zachodzących zmian z rozwojem zanieczyszczeń grzybowych badanego materiału.

Procedura badań przeprowadzanych w tym etapie jest analogiczna do metodyki badań pierwszego etapu z różnicą w warunkach przechowywania. Próbki proszku przechowywano w komorze klimatycznej w warunkach 75% wilgotności względnej powietrza. Ta wartość wilgotności uznawana jest za wartość graniczną podczas przechowywania produktów spożywczych w przestrzeni magazynowej. Jej przekroczenie znacznie podnosi prawdopodobieństwo rozwoju mikroorganizmów (Ou i wsp., 2017). Próbki mąki pszennej i skrobi ziemniaczanej poddawano testowi penetracji oraz wykonywano posiew mikrobiologiczny w co drugim dniu, a w późniejszej fazie eksperymentu co 7 dni. Doświadczenie dla każdego materiału prowadzono przez okres pięciu miesięcy.

Analiza zmienności siły przebicia w czasie, zmierzonej podczas testu penetracji, wykazała dużą niejednorodność uzyskanych przebiegów, szczególnie w przypadku skrobi ziemniaczanej. Zaobserwowano, że skrobia ziemniaczana zagęszcza się warstwami, co było obserwowane na przebiegach siły w czasie w postaci pików wzrostu wartości siły oraz liniowych przyrostów między nimi. Dodatkowo, liczba pików rosła wraz z czasem przechowywania. Przebiegi dla mąki pszennej wyraźnie różniły się od tych sporządzonych dla skrobi ziemniaczanej. Nie można tu wyróżnić przebiegów modelowych dla przedziałów czasowych. W każdym przebiegu zaobserwować można było jeden pik bezpośrednio po rozpoczęciu pomiaru. Był to moment, w którym czujnik przebijał powierzchnię proszku. Siła przebicia wówczas rosła, a następnie gwałtownie malała. Ewolucja siły przebicia w czasie uzyskana dla próbki kontrolnej wykazała podobieństwo do przebiegów otrzymanych dla innych badanych próbek. Tu także, po gwałtownym wzroście i następującym po nim spadku wartości siły przebicia, nie zauważono dalszych zmian siły w czasie. Obserwowano liniowy wzrost siły przebicia materiału wraz z czasem jego przechowywania.

W kolejnych dniach przechowywania skrobi ziemniaczanej zaobserwowano pojawienie się dodatkowych pików siły. Równocześnie ze wzrostem wytrzymałości zaglomerowanego materiału obserwowanego w postaci pojawienia się drugiego piku na przebiegu zmienności siły w czasie zaobserwowano wzrost zanieczyszczeń grzybowych. Wyniki pokazują, że ilość pleśni wzrasta wraz z czasem przechowywania. Wzrost ten nie jest jednak tak duży jak w przypadku analizowanym w poprzednim etapie badań. Wynika to prawdopodobnie z warunków przechowywania. Wilgotność względna otoczenia 75%, która była zastosowana w tym etapie badań, nie stanowi optymalnych warunków do rozwoju mikroorganizmów zasiedlających te materiały. Zanieczyszczenie mąki pszennej grzybami było podobne jak w przypadku skrobi

ziemniaczanej. W mące pszennej, nieznaczne zanieczyszczenie grzybowe zaobserwowano po 9 dniu, w przypadku skrobi zaobserwowano je po dniu 14. Może to wynikać z nieco lepszych niż w skrobi ziemniaczanej warunków rozwoju i zwartości dodatkowych składników, takich jak białka, witaminy itp. Zaobserwowano, że z czasem liczba grzybów wzrastała. Jednak, wszystkie wartości były niższe niż w skrobi ziemniaczanej. Nie zaobserwowano korelacji pomiędzy wytrzymałością uzyskaną w teście przebicia, a liczbą mikroorganizmów w skrobi ziemniaczanej i mące pszennej. Dlatego, w przypadku tego eksperymentu trudno stwierdzić jednoznacznie jak grzyby wpływają na zbrylanie materiałów w badanych warunkach. Może ono wynikać ze wspomnianej wcześniej zbyt małej liczby zanieczyszczeń grzybowych. Na podstawie wykresów średniej ruchomej można stwierdzić, że tendencja wzrostowa liczby mikroorganizmów może się utrzymać i może wpływać na zbrylanie w jeszcze dłuższym okresie przechowywania.

5.3 Nowe rozwiązania badania stopnia zbrylenia i wytrzymałości skonsolidowanych materiałów sypkich

Celem kolejnego etapu badań było określenie stopnia wytrzymałości proszków spożywczych poddanych konsolidacji czasowej z obciążeniem. Pomiary wykonano przy zastosowaniu nowej metody pomiarowej na stanowisku do oznaczania wytrzymałości materiałów sypkich. Opracowano także nową procedurę pomiarową, umożliwiającą uzyskanie powtarzalnych wyników. Bazując na doświadczeniach przeprowadzonych w poprzednich etapach badań zaproponowano metodę umożliwiającą pomiar wytrzymałości proszków poddanych konsolidacji z jednoczesną możliwością ich nawilżania. Dotychczasowe znane metody pomiaru wytrzymałości aglomeratów nie pozwalają ocenić siły zbrylania w materiale pod wpływem działania naporu pionowego przy równoczesnym badaniu wpływu czynników zewnętrznych na te parametry. Metodyka opracowana dla nowego stanowiska pozwala na pomiar wytrzymałości proszku podczas obciążenia próbki. Jednocześnie, możliwe jest badanie wpływu warunków zewnętrznych, takich jak wilgotność, na stopień zbrylenia materiału. Umożliwia to dokładniejszą ocena wytrzymałości magazynowanego materiału, gdzie obciążenie pionowe odzwierciedla nacisk górnych warstw materiału na warstwy niższe, a dodatkowo jednoczesne nawilżanie proszku pozwala badać wpływ pochłanianej z otoczenia wody na konsolidowany materiał.

5.3.1 P.436420 - Stanowisko do badania stopnia zbrylenia i wytrzymałości skonsolidowanych materiałów proszkowych

Test stand for determination of the degree of agglomeration and the strength of consolidated powder materials

Stasiak Mateusz, Justyna Wajs. Stanowisko do badania stopnia zbrylenia i wytrzymałości skonsolidowanych materiałów proszkowych. Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego Polskiej Akademii Nauk, Lublin. Polska. Opis patentowy, 241621, Zgłosz. P. 436420 z 21.12.2020. Opubl. 25.08.2022)

Istotą wynalazku jest urządzenie do określania stopnia zbrylania i wytrzymałości w skonsolidowanych materiałach sypkich, zaprezentowane na rysunku 5. Stanowisko pomiarowe wyposażone jest w naczynia pomiarowe, które stosowano w poprzednich etapach badań. Są to perforowane naczynia w kształcie walca o średnicy 24 mm i wysokości 30 mm oraz średnicy oczek 1,5 mm. Wewnątrz naczynia, na jego dnie, umieszczona jest cienka nakładka o grubości ok.1,5 mm z centralnie zaznaczonym żłobieniem, umożliwiającym umieszczanie iglic pomiarowych w środku próbki. Naczynie pomiarowe umieszcza się w przytwierdzonej do urządzenia stalowej płycie z wycięciem centrującym.

Rys. 5. Stanowisko do badania stopnia zbrylenia i wytrzymałości skonsolidowanych materiałów proszkowych.

Głównym elementem pomiarowym urządzenia są iglice posiadające stożkowate nacięcia na powierzchni bocznej (Rys. 6). Obok miejsca przeznaczonego na umieszczenie naczynia pomiarowego znajduje się uchwyt utrzymujący iglicę pomiarową w pionowej pozycji, a także służący podtrzymaniu odważnika obciążającego próbkę. Iglice pomiarowe o wysokości 93,7 mm oraz średnicy 4,82 mm wykonane są z dwóch rodzajów materiałów, stali nierdzewnej oraz polipropylenu. Wybór materiałów iglic podyktowany jest powszechnością ich zastosowania w urządzeniach wykorzystywanych w procesach technologicznych z udziałem proszków spożywczych.

Rys. 6. Iglice pomiarowe wykonane ze stali nierdzewnej i tworzywa sztucznego, o głębokości nacięć 0,65 mm.

Oba typy iglic pomiarowych mają formę pręta z podstawą w kształcie stożka, umożliwiającą ich wyśrodkowanie w podkładkach centrujących umieszczonych w naczyniach pomiarowych, oraz z otworem wyciętym w górnej części, umożliwiającym połączenie z czujnikiem siły. Każda z iglic posiada stożkowate nacięcia równoległe względem podstawy, sięgające wysokości ok. 33 mm długości pręta pomiarowego. Dla każdego z materiałów wykonano po dwie iglice z głębokościami nacięć 1,3 mm i 0,65 mm.

Zastosowano 4 typy iglic pomiarowych:

- ze stali nierdzewnej ze żłobieniami o głębokości 1,3 mm;

- ze stali nierdzewnej ze żłobieniami o głębokości 0,65 mm;

- z polipropylenu ze żłobieniami o głębokości 1,3 mm;

- z polipropylenu ze żłobieniami o głębokości 0,65 mm.

W celu obciążenia próbki naporami konsolidującymi o wartościach 5 kPa i 10 kPa wykonano cylindryczne odważniki o wymiarach dopasowanych do wymiarów naczynia pomiarowego (Rys. 7). Każdy z odważników zawierał wycięty w centralnym miejscu otwór o średnicy 5 mm. Umożliwiał on swobodne nałożenie odważnika na iglicę bez wywoływania styku i tarcia odważnika o pręt pomiarowy. Stanowisko pomiarowe wyposażone zostało w silnik z napędem linowym, zasilany prądem o napięciu 230V. Umożliwia on napęd linki z hakiem z prędkością przesuwu od 1,75 do 9 mm/min. Pomiar siły umożliwia czujnik siły

o zakresie 4,4 N. Urządzenie połączone jest z komputerem wyposażonym w program przeprowadzania i rejestracji pomiarów.

Rys. 7. Elementy obciążające próbki proszków.

5.3.2 P.436421 - Sposób badania stopnia zbrylenia i wytrzymałości skonsolidowanych materiałów proszkowych

Method for determination of the degree of agglomeration and the strength of consolidated powder materials

Stasiak Mateusz, Justyna Wajs. Sposób badania stopnia zbrylenia i wytrzymałości skonsolidowanych materiałów proszkowych. Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego Polskiej Akademii Nauk, Lublin. Polska. Opis patentowy, 241622, Zgłosz. P. 436421 z 21.12.2020. Opubl. 25.08.2022)

Zaproponowany sposób badania stopnia zbrylenia i wytrzymałości skonsolidowanych materiałów proszkowych polega na pomiarze siły wyciągania iglicy pomiarowej ze skonsolidowanej próbki materiału. Naczynie pomiarowe z umieszczoną wzdłuż jego osi iglicą, utrzymywaną w pozycji pionowej przez specjalnie w tym celu zamontowany uchwyt, umieszcza się w stalowej płycie. Tak przygotowane naczynie napełnia się materiałem sypkim do pełnej objętości, a następnie poddaje się konsolidacji naporem pionowym wywołanym odważnikiem. Po obciążeniu materiału iglica pomiarowa jest wycentrowana i stabilnie utrzymywania przez badany proszek, dlatego nie wymaga dalszego wspomagania uchwytem centrującym. Po usunięciu uchwytu w górnej części, iglicę pomiarową umieszcza się na haku połączonym z linką. Jej drugi koniec osadzony jest w trzonie urządzenia, napędzanym

siłownikiem. Iglica pomiarowa wysuwana jest z materiału sypkiego z zadaną prędkością za pomocą linki z hakiem.

Rejestrację wyników uzyskanych podczas testu umożliwia opracowany w Instytucie Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN dedykowany program komputerowy, nie stanowiący istoty patentu. Program napisany jest w języku C++ za pomocą aplikacji QtCreator 3.6.0. Program umożliwia rejestrację siły z jaką wyciągany jest pręt pomiarowy. W związku z uwzględnieniem wagi iglic pomiarowych w momencie rozpoczęcia pomiaru rejestrowana siła ma wartość ujemną. Wykres pomiaru siły wyświetlany jest za pomocą widżetu QCustomPlot dla języka C++ w wersji 1.3.1.

5.4 Badania uzupełniające

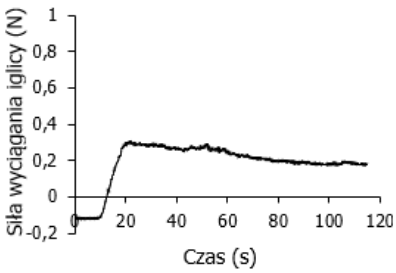
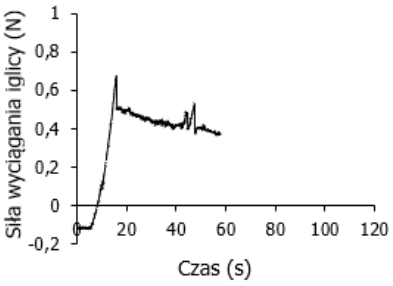
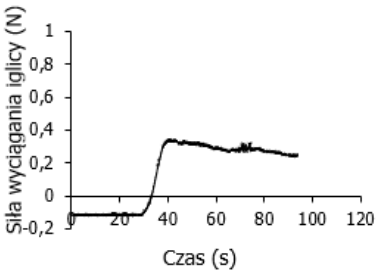
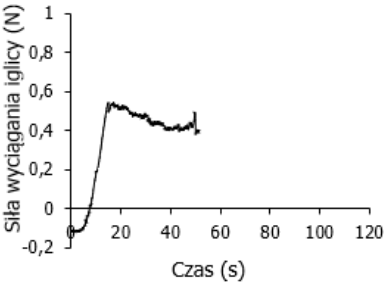
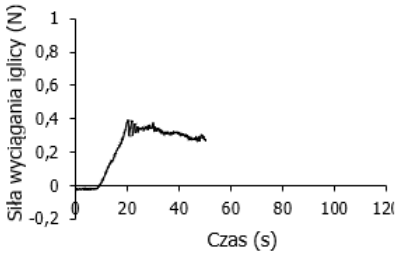
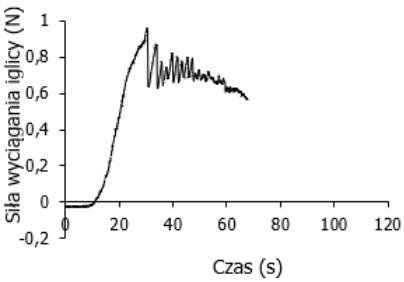
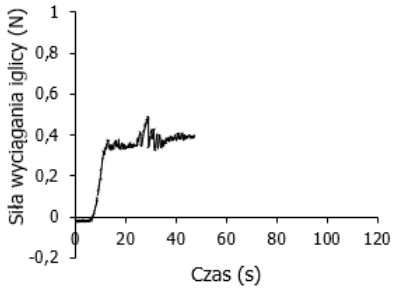
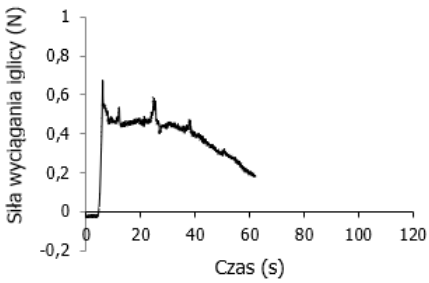
Globalny wzrost zapotrzebowania na surowce sypkie generuje potrzebę poszukiwania szybkich metod pomiarowych określających m.in sypkość czy stopień zbrylenia tych materiałów. Mimo że istnieje kilka metod oceny sypkości materiałów sypkich, temat ten wciąż nie jest wyczerpany i konieczne są dalsze badania w tym zakresie. Większość z istniejących metod ma swoje specyfikacje i zalecenia, a także ograniczenia w stosowaniu do pewnych materiałów lub warunków. Istotnym czynnikiem, który należy wziąć pod uwagę przy poszukiwaniu metody pomiaru sypkości i wytrzymałości produktów pochodzenia rolniczego jest ich wrażliwość na zmiany wilgotności. Zachodzące zmiany klimatyczne i zmienność warunków pogodowych generują potrzebę kontrolowania zawartości wody w materiale. Zaprojektowane w ramach niniejszego doktoratu urządzenie umożliwia pomiar siły wyciągania pręta podczas obciążania materiału. Dodatkową, unikalną cechą urządzenia jest możliwość nawilżania próbki podczas procesu konsolidacji. Jest to możliwe dzięki perforowanym ścianom naczynia zwiększającym powierzchnię absorpcji wody przez materiał. Proszek ma większy kontakt z otaczającą go atmosferą, dzięki otworom w ścianach naczynia pomiarowego.

5.4.1 Analiza wytrzymałości próbek skrobi ziemniaczanej i mąki pszennej nową metodą pomiarową - badania wstępne i optymalizacja pomiaru

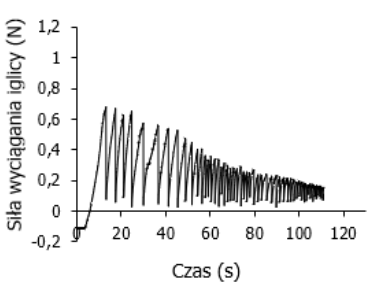
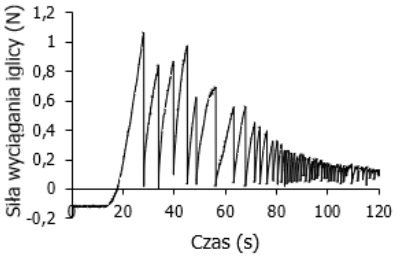
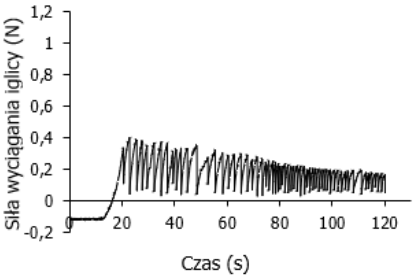
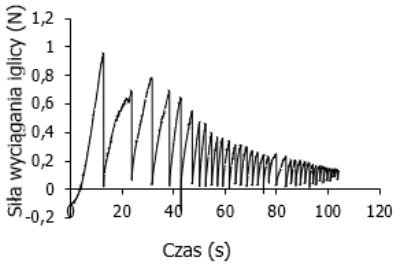
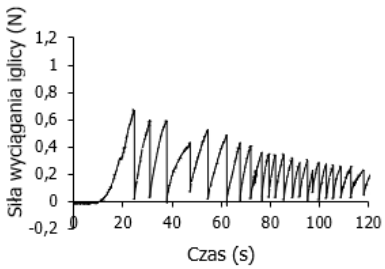
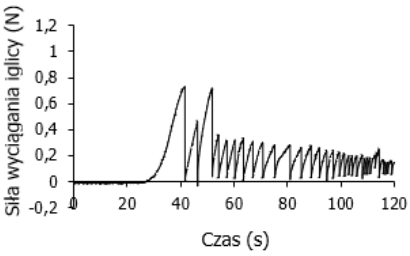
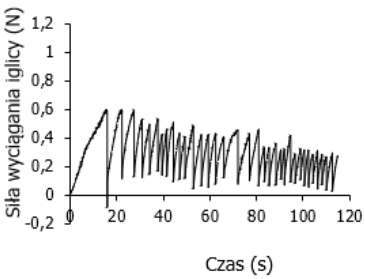
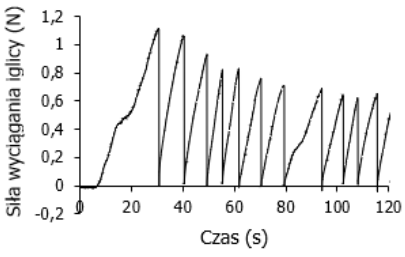
Badanie przeprowadzono dla skrobi ziemniaczanej oraz mąki pszennej partii produkcyjnych wykorzystanych w poprzednich etapach badań. Oba proszki przechowywano w szczelnych pojemnikach w warunkach pokojowych i nie poddawano ich suszeniu, nawilżaniu

ani długiemu czasowi przechowywania. Wilgotność próbek wynosiła 9,5 ± 0,5% i 7,5 ± 0,5% odpowiednio dla skrobi ziemniaczanej i mąki pszennej. Pomiaru wilgotności dokonano przy użyciu analizatora wilgotności Mettler Toledo HG63 (Laboratory and Weighing Technologies, Greifensee, Szwajcaria). Próbki proszków poddano przygotowaniu zgodnie z procedurą opisaną w patencie P.436421, a następnie przeprowadzono pomiar w urządzeniu patentowym opisanym w patencie P.436420. Próbki badano w 10 powtórzeniach z wykorzystaniem iglic pomiarowych ze stali nierdzewnej i polipropylenu o dwóch głębokościach rowków, h=0,65 mm i h=1,3 mm. Próby kontrolne stanowiły proszki nie poddane konsolidacji obciążeniem. Z uzyskanych przebiegów siły wyciągania iglicy w czasie wyznaczono maksymalną siłę uzyskaną w pierwszym piku. Następnie podzielono ją przez jednostkę powierzchni bocznej, uzyskując wytrzymałość materiału traktowaną jako wytrzymałość zbrylania proszków.

W wyniku pomiaru otrzymano przebiegi siły wyciągania pręta pomiarowego w czasie. Przykładowe przebiegi prezentują rysunki 8 i 9.

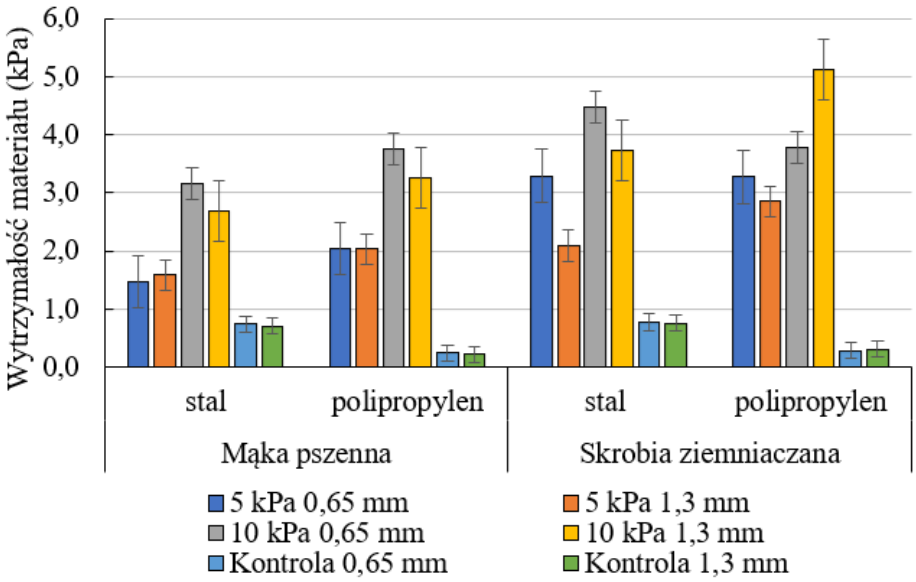
Materiał iglicy	Głębokość nacięć na iglicy	Obciążenie	
		5 kPa	10 kPa
Stal nierdzewna	0,65 mm		
	1,3 mm		
Polipropylen	0,65 mm		
	1,3 mm		

Rys. 8. Przykładowe przebiegi siły wyciągania iglic uzyskanych dla próbek mąki pszennej i dwóch rodzajów prętów pomiarowych. Wartości siły poniżej zera na początku pomiaru związane są z zerowaniem układu z iglicą pomiarową.

Materiał iglicy	Głębokość nacięć na iglicy	Obciążenie	
		5 kPa	10 kPa
Stal nierdzewna	0,65 mm		
	1,3 mm		
Polipropylen	0,65 mm		
	1,3 mm		

Rys. 9. Przykładowe przebiegi siły wyciągania iglic uzyskanych dla próbek skrobi ziemniaczanej i dwóch rodzajów iglic pomiarowych. Wartości wykresu poniżej zera na początku pomiaru związane są z zerowaniem układu z iglicą pomiarową.

Dla obu materiałów przebiegi siły wyciągania iglic w czasie zaczynają się od wartości siły poniżej zera. Jest to związane z kalibracją urządzenia i odjęciem masy prętów testowych w celu uzyskania wyników reprezentujących reakcję proszków. Przebiegi eksperymentalne uzyskane dla mąki pszennej i skrobi ziemniaczanej wykazują różnice. W przypadku mąki pszennej obserwowano płynny wzrost siły do pewnej wartości, po czym następował jej niewielki spadek. Wykresy były gładsze dla pręta stalowego niż dla polipropylenowego. Na rysunku 9 przedstawiono oscylacje siły wyciągania pręta pomiarowego ze skrobi ziemniaczanej. Obserwacje te potwierdzają wyniki badań ścinania wykonane dla skrobi ziemniaczanej przez innych autorów (Horabik i Grochowicz, 2002; Molenda i wsp., 2006; Opaliński i wsp., 2012; Stasiak et al, 2009; Stasiak i wsp., 2013). Oscylacje sił mierzone m.in. w skrobi związane są z efektem *slip-stick*. Zjawisko to występuje w wielu układach fizycznych, w których powierzchnie są przemieszczane względem siebie. Tarcie typu *slip-stick* prowadzi do spontanicznych, szarpanych ruchów lub samowzbudnych oscylacji o stałej lub zmiennej częstotliwości (Schulze, 2021). Występowanie oscylacji determinowane jest ściśliwością złoża materiałowego. Oscylacje mogą wystąpić w wyniku zagęszczania i dylatacji wokół obszaru ścinania w materiale (Molenda i wsp., 1998). Podczas zagęszczania materiału wzrasta jego wytrzymałość, dlatego materiał ma większą zdolność do wytrzymywania większych obciążeń ścinających. Po przekroczeniu maksymalnej wytrzymałości następuje dylatacja w strefie ścinania oraz spadek wytrzymałości materiału.



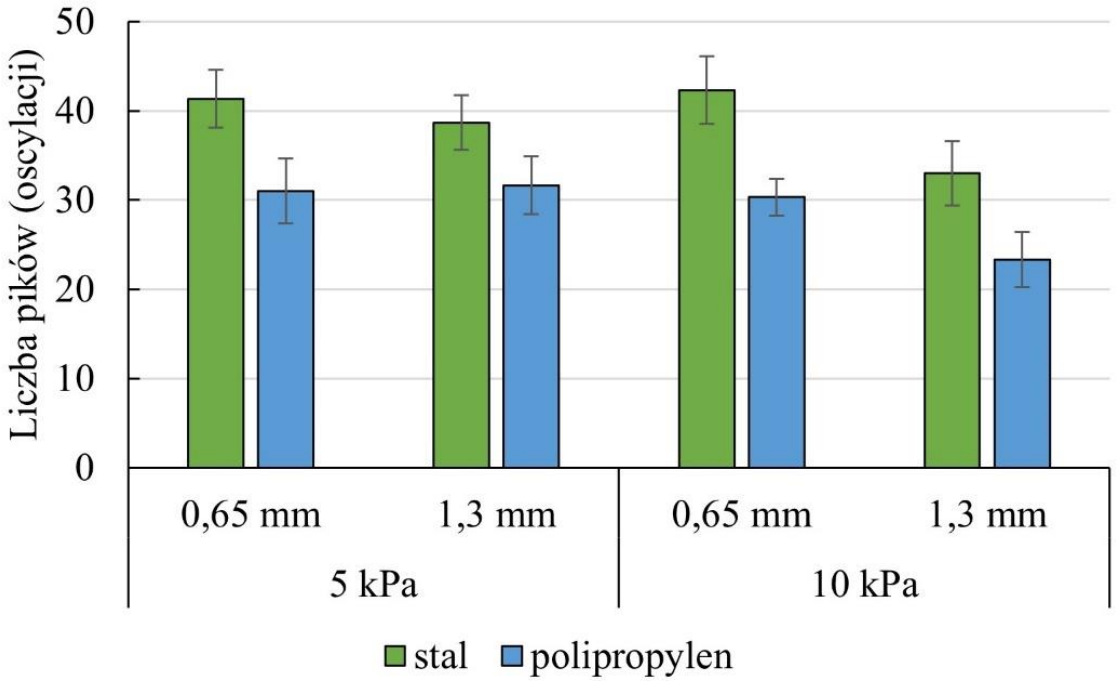
Rys. 10. Wytrzymałości mąki pszennej i skrobi ziemniaczanej wyznaczone przy użyciu nowego stanowiska pomiarowego.

Na rysunku 10 przedstawiono wytrzymałości wyznaczone dla obciążonych próbek proszków, zmierzone dla czterech rodzajów iglic pomiarowych. Przedstawiono wartości średnie wraz ze słupkami błędów oznaczającymi odchylenie standardowe. Najniższe wartości uzyskano w badaniach kontrolnych, przeprowadzonych bez konsolidacji materiału. Badania kontrolne wykonane dla prętów polipropylenowych charakteryzowały się znacznie niższymi wartościami niż te uzyskane dla iglic stalowych. Zastosowanie iglic stalowych obniżyło wytrzymałość materiałów dla próbek skonsolidowanych. Zgodnie z oczekiwaniami, większe wartości wytrzymałości uzyskano dla próbek konsolidowanych maksymalnym obciążeniem 10 kPa. Wynikało to z dużej ściśliwości materiału poddanego działaniu wysokiej siły. W każdym wariancie pomiarowym niższe wartości wytrzymałości uzyskano dla mąki pszennej. Może to wynikać z wewnętrznych właściwości materiału i stopnia jego ściśliwości. O wytrzymałości mąki pszennej decyduje również jej struktura morfologiczna i wielkość cząstek (Molenda i wsp., 2006). Podobne wyniki uzyskano w poprzednich etapach badań, gdzie wartości wytrzymałości otrzymane dla mąki pszennej były niższe od wartości uzyskanych dla skrobi ziemniaczanej.

Niezależnie od rodzaju proszku, wartości wytrzymałości mierzone przy użyciu iglicy polipropylenowej były wyższe w porównaniu z prętem stalowym. Efekt ten może być wynikiem adhezji proszków, będącej funkcją wilgotności względnej (Swaminathan i wsp., 2017), a także wpływu chropowatości powierzchni materiału iglicy. Lyashenko i Pohrt (2020) w swojej pracy zaobserwowali, że maksymalna wartość siły przyciągania (adhezji) zależy od chropowatości powierzchni. W ich pracy, obserwacje ewolucji powierzchni styku wykazały, że w przypadku chropowatych powierzchni adhezja i odrywanie od powierzchni następuje bardziej gwałtownie. Większą chropowatością powierzchni charakteryzuje się stal nierdzewna. Jej współczynnik chropowatości wynosi 0,015 mm, podczas gdy dla tworzywa sztucznego parametr ten przyjmuje wartość 0,0015 mm (Engineering ToolBox, online). Istnieje zatem możliwość, że w iglicy stalowej powierzchnia przylegania cząsteczek materiału była mniejsza, skutkując niższymi wartościami siły uzyskanymi przy wyciąganiu iglicy z próbek proszku. Oba badane proszki charakteryzują się wysoką ściśliwością (Molenda i wsp., 1998; Molenda i wsp., 2006). Upakowanie cząstek zwiększa się pod wpływem obciążenia, co powoduje zmianę oddziaływań stal-proszek i tworzywo-proszek. Mniejsze siły wyciągania iglicy pomiarowej uzyskane dla iglic stalowych mogą wynikać z faktu, że siła adhezji pomiędzy cząstkami proszku poddanego obciążeniu a stalą jest większa niż siły międzycząsteczkowe w materiale.

Uzyskane wyniki mogą być zatem efektem wewnętrznych oddziaływań pomiędzy cząstkami proszku.

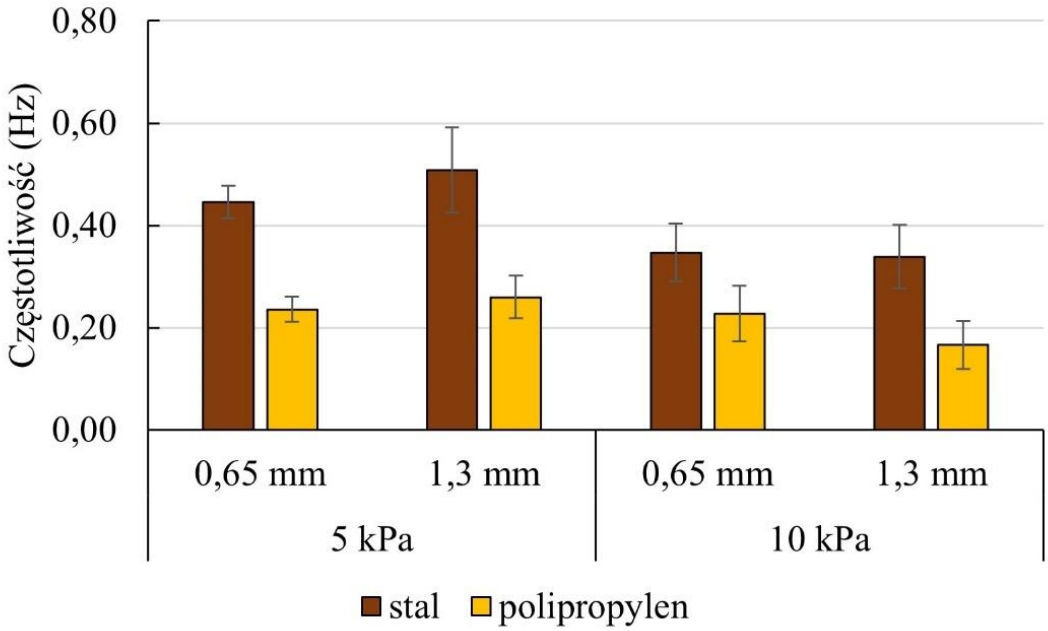
Zastosowanie iglic o głębokości nacięć 0,65 mm pozwoliło uzyskać wyższe wartości wytrzymałości materiałów w porównaniu do iglic z nacięciami o głębokości 1,3 mm. Różnice te były mniej wyraźne w przypadku prętów stalowych i mąki pszennej. Wynika to z właściwości cząstek tego proszku. Cząstki mąki pszennej mają soczewkowaty kształt, znaczne nierówności na powierzchni i są małych rozmiarów, natomiast cząstki skrobi ziemniaczanej są większe i mają bardziej regularny kształt. Właściwości te mogą wpływać na orientację przestrzenną cząstek determinując właściwości mechaniczne materiału (Molenda i wsp., 2006). Możliwe zatem, że w wyniku konsolidacji cząstki mąki pszennej łatwiej się upakowywały, a głębokość żłobień nie miała istotnego wpływu na wytrzymałość tego materiału. Bardziej regularne i większe cząstki skrobi nie wypełniały rowków w tak dużym stopniu skutkując większymi różnicami w wartościach obliczonej wytrzymałości dla różnych głębokości stożkowatych nacięć na iglicach.



Rys. 11. Średnia liczba pików zaobserwowanych na przebiegach siły wyciągania iglicy w czasie dla skrobi ziemniaczanej. Słupki przedstawiają odchylenie standardowe.

Przeprowadzono dodatkową analizę przebiegów eksperymentalnych zarejestrowanych przez czujnik podczas pomiarów wytrzymałości skrobi ziemniaczanej. Obliczono średnią liczbę pików (Rys. 11) oraz ich częstotliwość (Rys. 12) w czasie 120 sekund od momentu rozpoczęcia wzrostu siły lub w krótszym czasie jeśli oscylacje ustąpiły wcześniej.

Próbę kontrolną w tym doświadczeniu stanowiły pomiary siły wyciągania pręta z proszków nie poddanych konsolidacji obciążeniem. W próbkach tych wartości siły rosły do nieznacznych wartości, a następnie liniowo malały. Przebiegi eksperymentalne dla prób kontrolnych skrobi ziemniaczanej nie wykazały obecności oscylacji siły, dlatego w celu łatwiejszej interpretacji wykresów, nie umieszczono prób kontrolnych na rysunkach 11 oraz 12. Brak oscylacji w próbkach skrobi ziemniaczanej nie poddanej działaniu obciążenia wskazuje na wpływ naporu pionowego na zjawisko *slip-stick*. Oznacza to, że na powierzchni materiału magazynowanego obecność zjawiska będzie minimalna. Wraz ze wzrostem naporu na dolne partie materiału ryzyko obecności zjawiska *slip-stick* wzrasta. Z rysunku 11 wynika, że rodzaj materiału iglicy pomiarowej również wpłynął na występowanie oscylacji. Większą liczbę pików uzyskano dla pręta stalowego, co wskazuje, że materiał ten sprzyja występowaniu zjawiska *slip-stick*. Możliwe, że również w tym przypadku chropowatość iglicy wpływała na obecność oscylacji. W chropowatych materiałach odrywanie się cząstek następuje bardziej gwałtownie (Lyashenko i Pohrt, 2020). Dla bardziej chropowatego materiału jakim jest stal zaobserwowano większe oscylacje siły wyciągania iglicy niż w przypadku iglicy wykonanej z polipropylenu. Jedynie dla mniejszego obciążenia konsolidacyjnego liczba oscylacji była niezależna od głębokości żłobień na iglicy pomiarowej. Dla większego obciążenia konsolidacyjnego zwiększenie głębokości żłobień powodowało zmniejszenie liczby pików.



Rys. 12. Średnia częstotliwość oscylacji obserwowanych w przebiegach siły wyciągania iglicy w czasie dla skrobi ziemniaczanej. Słupki przedstawiają odchylenie standardowe.

Rysunek 12 przedstawia częstotliwość oscylacji siły dla dwóch materiałów iglic pomiarowych. Częstotliwość oscylacji siły zmierzona przy zastosowaniu iglicy polipropylenowej była mniejsza. Na podstawie analizy statystycznej stwierdzono, że ani głębokość wgłębień, ani konsolidacja obciążeniem nie mają wpływu na wartości częstotliwości. O oscylacjach siły ścinającej w skrobiach i dekstrynach przy obciążeniu 4, 6 i 10 kPa odnosili się również Stasiak i wsp. (2011). Autorzy ci zaobserwowali, że im większe było obciążenie, tym wcześniej pojawiało się zjawisko *slip-stick*, przy czym amplitudy oscylacji sięgały rzędu około 3 kPa. W pracy Molendy i wsp. (2006) także obserwowano oscylacje siły ścinającej w mące pszennej, wynikające z tarcia ślizgowego, jednak ich częstotliwość była mniejsza niż w przypadku skrobi ziemniaczanej. Oscylacje te były również mniej regularne. Jednym z czynników wpływających na częstotliwość oscylacji sił w złożach materiałów sypkich jest prędkość ścinania. W powszechnie stosowanym zakresie prędkości ścinania, wynoszącym od około 1 do 2 mm/s, obserwuje się częstotliwości w zakresie od 1 do 10 Hz (Schulze, 2021).

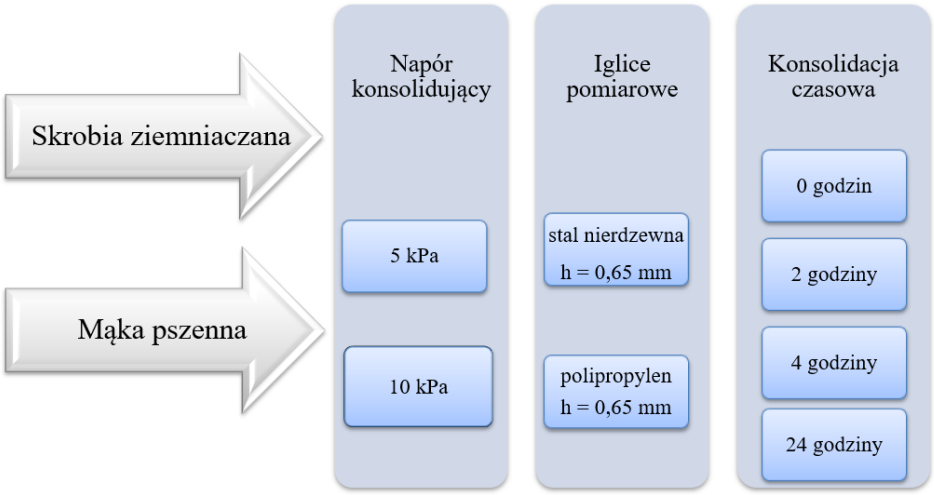
Badania przeprowadzone dla mąki pszennej i skrobi ziemniaczanej były powtarzalne i potwierdziły możliwość zastosowania nowego urządzenia do pomiaru stopnia zbrylenia

proszków spożywczych. Obok dobrej powtarzalności, tester oparty na wyciąganiu iglicy charakteryzuje się szybkim pomiarem i łatwą analizą wyników, co jest niezwykle ważnym aspektem przy doborze właściwych parametrów przechowywania i procesu technologicznego. Do innych zalet urządzenia należy zaliczyć badanie parametrów wytrzymałościowych przy różnych obciążeniach konsolidacyjnych oraz możliwość konsolidacji próbki z jednoczesnym nawilżaniem badanego materiału.

Badania przeprowadzone dla skrobi ziemniaczanej i mąki pszennej dostarczyły istotnie różnych przebiegów siły. Różnice te mogą wynikać z wewnętrznych właściwości badanych proszków. Analiza oscylacji siły podczas wyciągania pręta pomiarowego w skrobi ziemniaczanej pozwoliła na zidentyfikowanie w tym materiale zjawiska *slip-stick*. Tym samym nowe urządzenie może być również wykorzystane do charakterystyki tego zjawiska w proszkach o różnym pochodzeniu rolniczym.

5.4.2 Analiza wytrzymałości próbek skrobi ziemniaczanej i mąki pszennej nową metodą pomiarową, poddanych konsolidacji czasowej

W ostatnim etapie badań przeprowadzono pomiary wytrzymałości skrobi ziemniaczanej i mąki pszennej poddanych przechowywaniu w warunkach 75% oraz 90% wilgotności względnej powietrza przy jednoczesnej konsolidacji obciążeniem. Celem tego eksperymentu było poznanie wpływu krótkiego czasu przechowywania w określonych warunkach na zmiany wytrzymałości konsolidowanych próbek oraz na zjawisko *slip-stick* badanych proszków. W eksperymencie użyto skrobi ziemniaczanej i mąki pszennej z tych samych partii produkcyjnych co w poprzednich etapach badań. Procedura pomiaru była zgodna z zaproponowanym sposobem ujętym w patencie P.436421. Badania wykonano dla iglic o głębokości nacięć wynoszącej 0,65 mm. Analiza wytrzymałości skonsolidowanego materiału pokazała, że wartości tego parametru dla mniejszych głębokości nacięć iglicy są wyższe i generują niższy zakres błędu. Badane proszki poddano konsolidacji naporami 5 kPa i 10 kPa, a następnie przechowywano przez okres 24 godzin w określonych warunkach wilgotności. Pomiarów dokonywano po 0, 2, 4 i 24 godzinach. Próbę kontrolną stanowił proszek nawilżany w 75% oraz 90% wilgotności względnej otoczenia poddany obciążeniu, ale nie poddany konsolidacji czasowej. Schemat eksperymentu przedstawiono na rysunku 13. Wszystkie warianty zostały przeprowadzone w pięciu powtórzeniach.



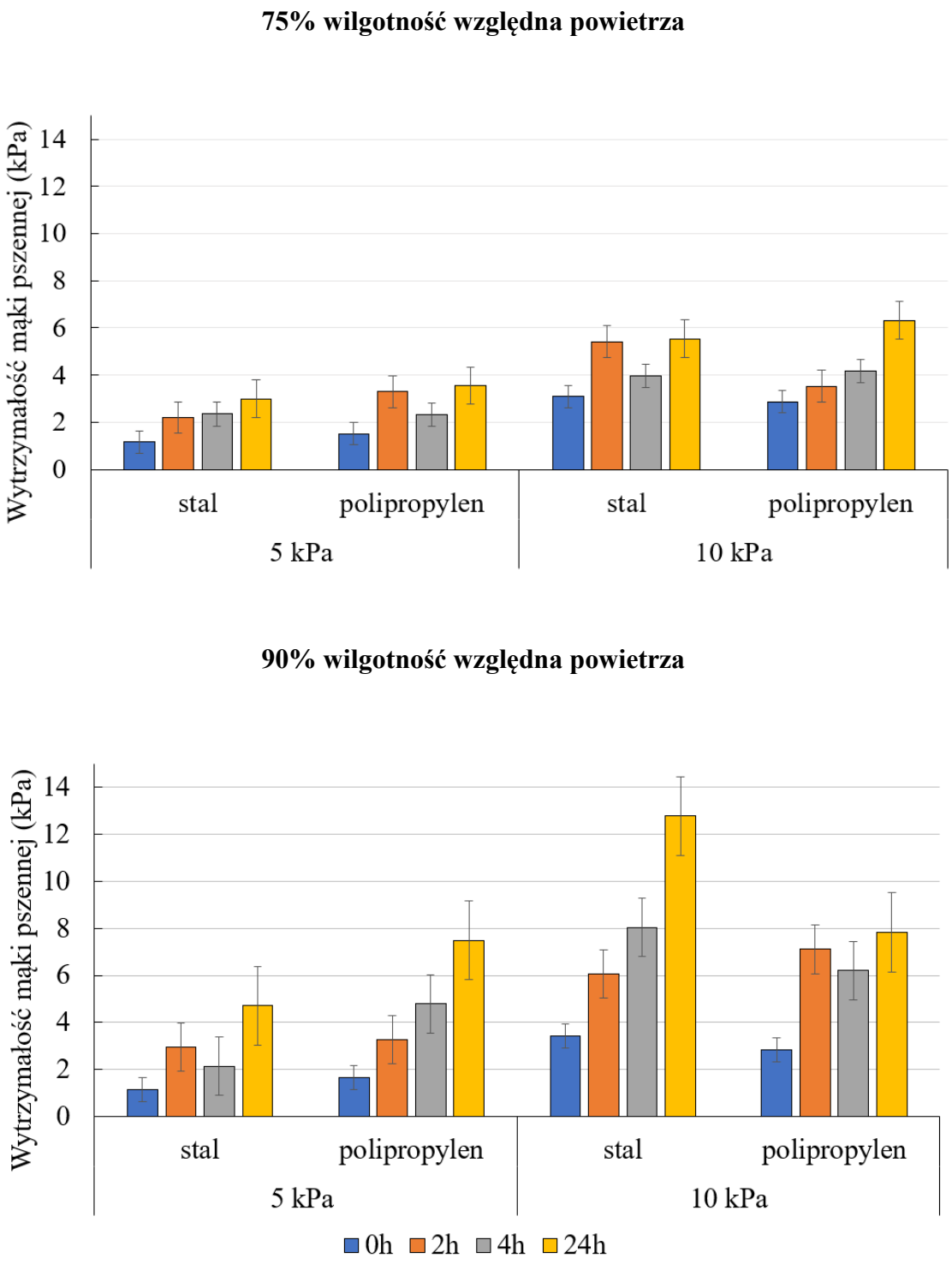
Rys. 13. Schemat przedstawiający warianty eksperymentu przechowywania skrobi ziemniaczanej i mąki pszennej w warunkach 75% oraz 90% wilgotności względnej powietrza.

Podobnie jak w poprzednim etapie, maksymalną siłę uzyskaną w pierwszym piku podczas pomiaru przeliczono na wytrzymałość. Tak otrzymane wyniki przedstawiono na rysunku 14 oraz 15.

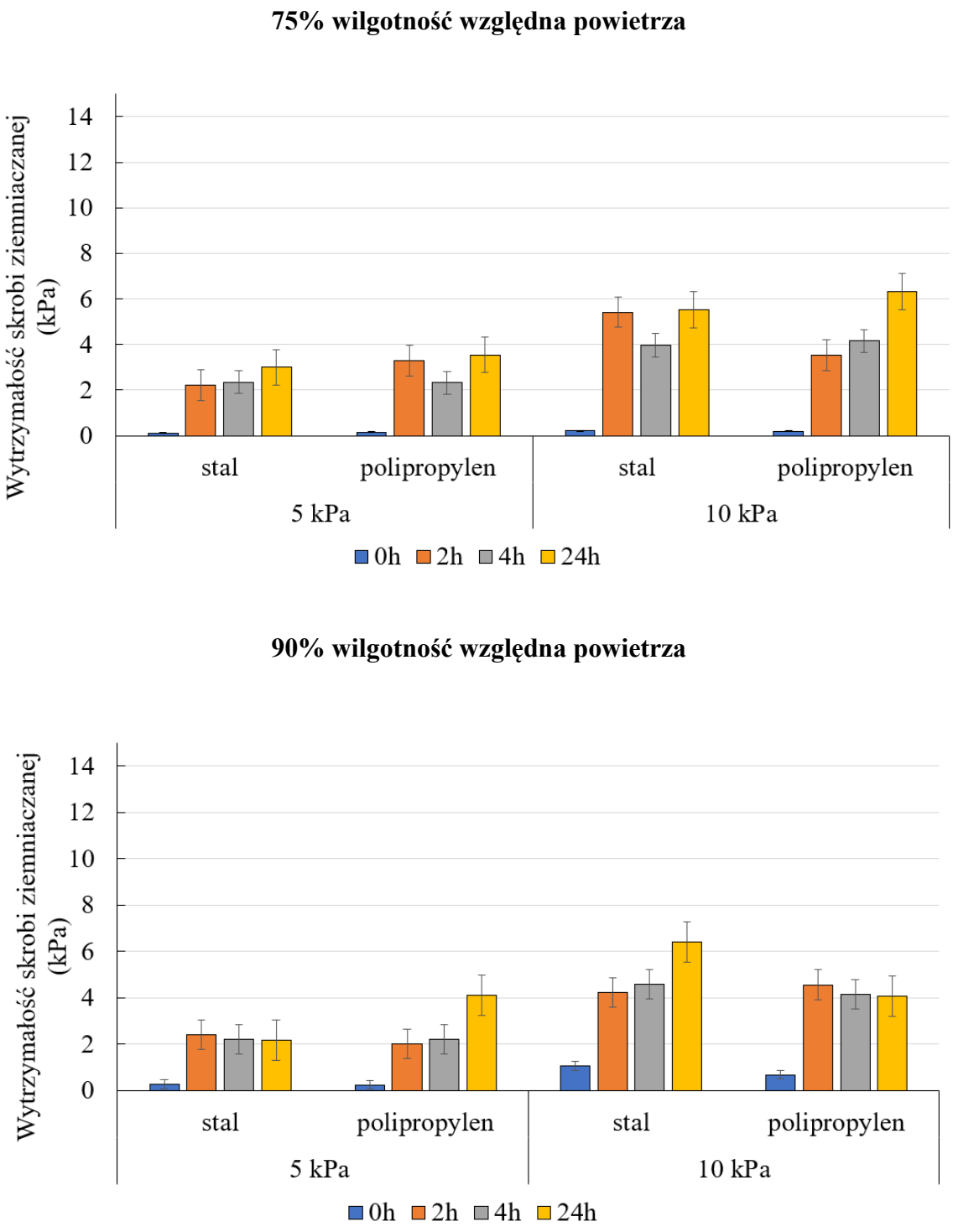
W przypadku mąki pszennej zaobserwowano wzrost wytrzymałości materiału w kolejnych godzinach pomiarów. Szczególnie wyraźna tendencja wzrostowa widoczna była w trakcie przechowywania w 90% wilgotności powietrza. Większa dostępność wody w środowisku wpływała na większą jej adsorpcję przez cząsteczki mąki pszennej, przyczyniając się do łatwiejszego zagęszczania materiału, a tym samym do zwiększenia jego wytrzymałości. Dodatkowo można zauważyć że wzrost wytrzymałości badanych proszków nastąpił już po dwóch godzinach konsolidacji. Jednak, w przypadku pomiaru po 24 godzinach przyrost ten jest znacząco wyższy w odniesieniu do próby kontrolnej. W przypadku mąki pszennej oznaczać to może, że jej jednodniowa ekspozycja na niekorzystne warunki wilgotności może znacznie wpłynąć na zmiany parametrów wytrzymałościowych materiału oraz przebieg procesu zbrylania, utrudniając procesy technologiczne. Zaobserwowano także, że w niższej wilgotności pomiary wykonane przy użyciu iglicy stalowej oraz z tworzywa sztucznego charakteryzują się przybliżonymi wartościami, odpowiednio dla naporów

konsolidujących 5 kPa jak i 10 kPa. Przy wysokiej wilgotności i konsolidacji trwającej 24 godziny, wynik pomiaru iglicą stalową jest zależny od zastosowanego obciążenia konsolidującego. Z kolei, obciążenie 10 kPa zastosowane w tej wilgotności dla pomiaru iglicą polipropylenową nie wykazało istotnego wpływu na uzyskane wyniki.

W próbkach skrobi ziemniaczanej również można zaobserwować wzrost wytrzymałości, szczególnie wyraźny w przypadku niższej wilgotności. Znaczącą różnicę w wartościach odnotowano między próbą kontrolną a pomiarem po dwóch godzinach, co wskazywać może na właściwości higroskopijne skrobi i szybką adsorpcję wody z otoczenia już w warunkach 75% wilgotności względnej środowiska. Również w tym materiale największy przyrost zaobserwowano między próbą kontrolną a pomiarem po dobie konsolidacji zarówno pod obciążeniem 5 kPa jak i 10 kPa. Podobnie jak w mące pszennej, w przypadku skrobi po dobowej konsolidacji przy wysokiej wilgotności otoczenia pomiary na iglicy wykonanej z tworzywa dla naporów konsolidujących 5 kPa i 10 kPa posiadają podobne wartości. Na podstawie uzyskanych wyników można zatem wyciągnąć wniosek, że badanie wpływu naporu konsolidującego w wysokiej wilgotności będzie bardziej miarodajne przy zastosowaniu elementów stalowych.



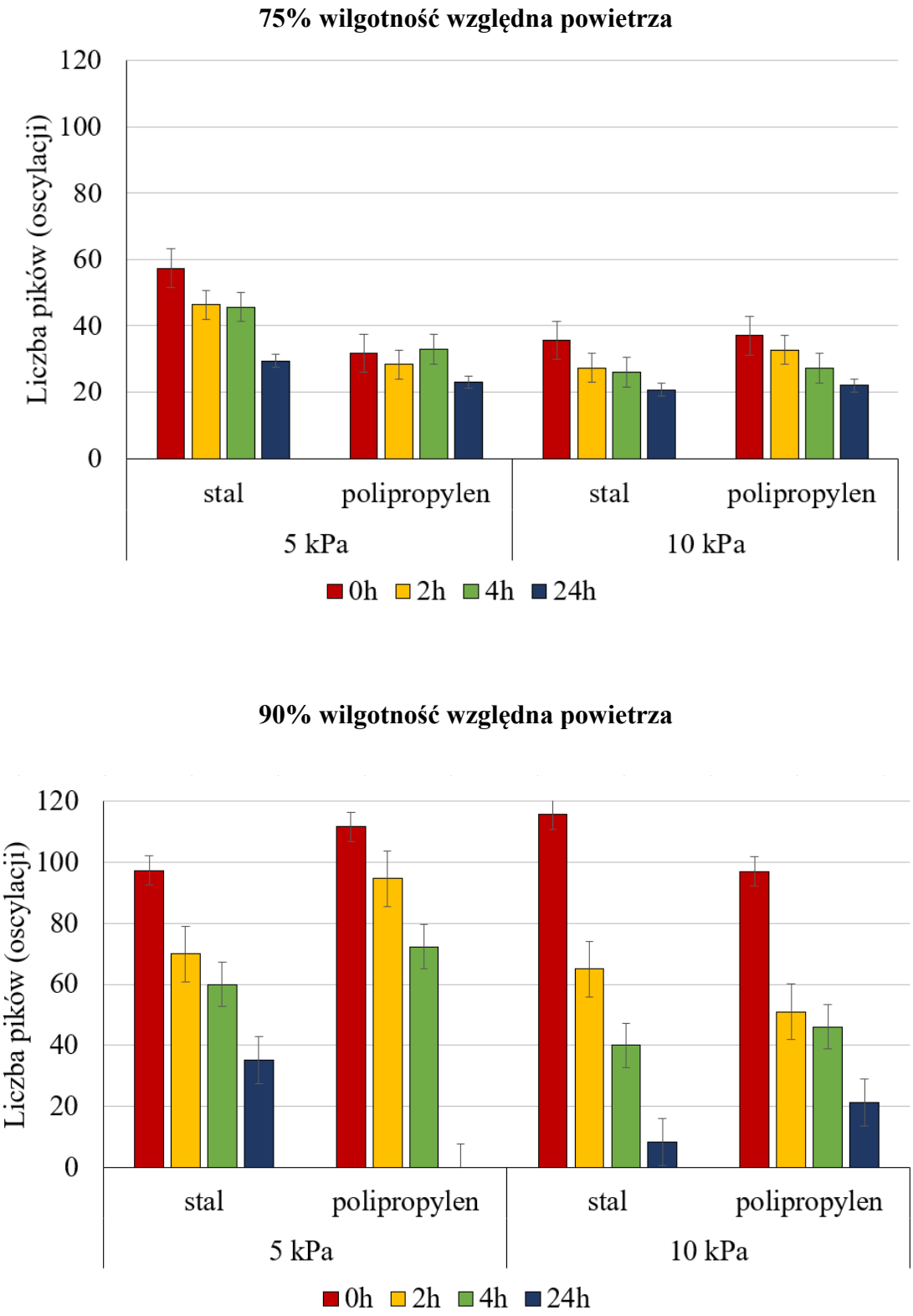
Rys. 14. Wartości wytrzymałości uzyskane dla mąki pszennej przechowywanej w 75% oraz 90% wilgotności względnej powietrza. Słupki błędów oznaczają odchylenie standardowe.



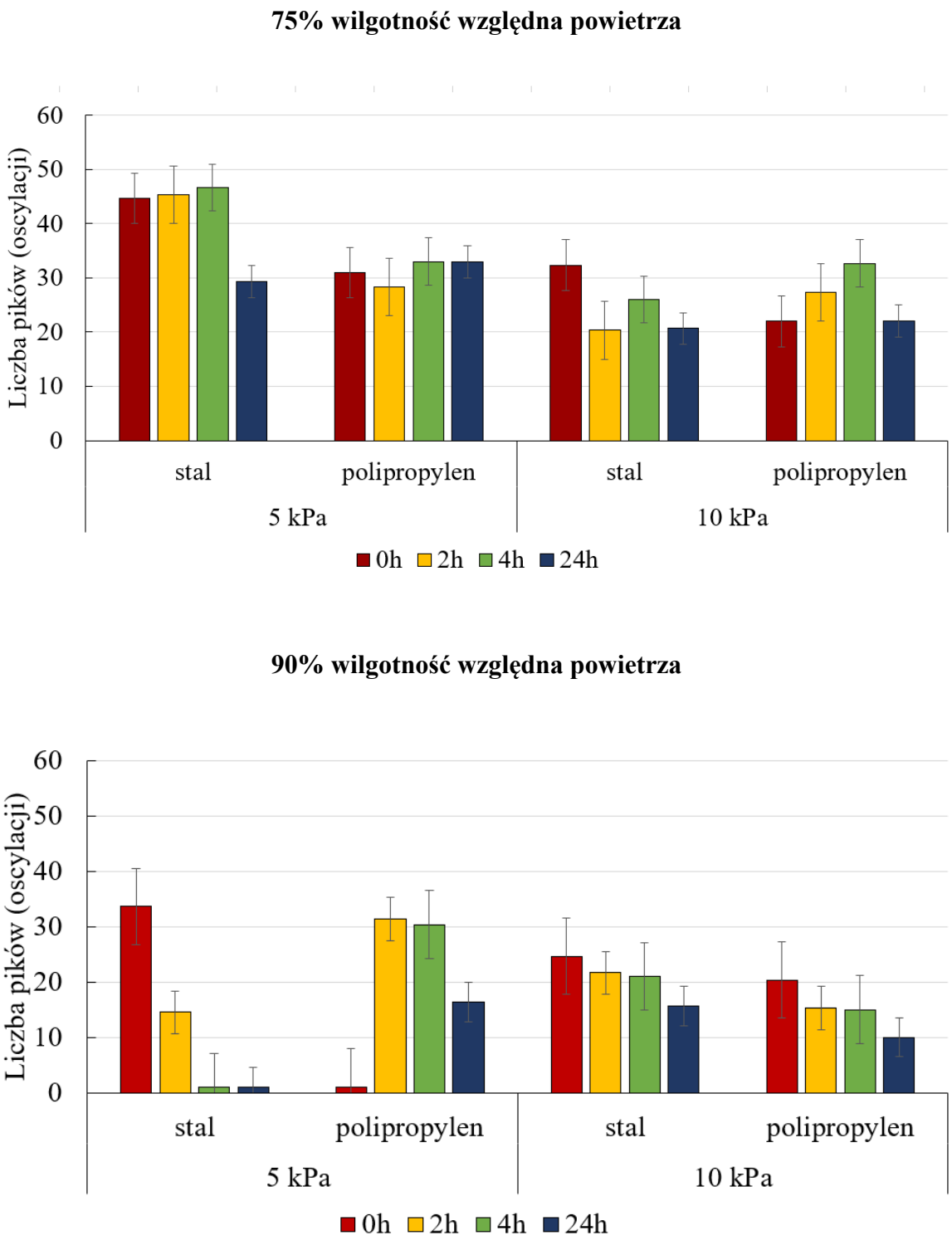
Rys. 15. Wartości wytrzymałości uzyskane dla skrobi ziemniaczanej przechowywanej w 75% oraz 90% wilgotności względnej powietrza. Słupki błędów oznaczają odchylenie standardowe.

Podobnie jak w poprzednim etapie badań, również w tym etapie obserwowano oscylacje siły rejestrowanej przez czujnik podczas usuwania iglicy pomiarowej z próbki. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że w przypadku kontrolowanych i stałych warunków wilgotności oraz konsolidacji czasowej drgania sił wystąpiły także w mące pszennej. Wyniki analizy liczby pików zarejestrowanych w mące pszennej oraz skrobi ziemniaczanej przedstawiono na rysunkach 16 oraz 17. Częstotliwości oscylacji dla skrobi ziemniaczanej i mąki pszennej zaprezentowano na rysunkach 18 oraz 19. Obliczono średnią liczbę pików oraz ich częstotliwość w czasie 120 sekund od momentu rozpoczęcia wzrostu siły, lub w krótszym czasie jeśli oscylacje zakończyły się wcześniej.

Liczba oscylacji siły wyciągania iglicy pomiarowej ze skonsolidowanych proszków malała w czasie dla obydwóch badanych materiałów. Zmiany w liczbie oscylacji zaobserwowano już po dwugodzinnej ekspozycji materiałów na działanie wilgotności. Wyraźny spadek liczby oscylacji po dobowym przechowywaniu zaobserwowano w przypadku mąki pszennej. Dotyczy to konsolidacji w 75% wilgotności względnej, a także w 90% wilgotności względnej powietrza. Godny uwagi jest również fakt, że w przypadku wysokiej wilgotności liczba drgań w tym materiale była znacząco wyższa, w porównaniu do próby kontrolnej. Fakt ten może wynikać z obecności dodatkowych składników, takich jak białka czy też inne składniki obecne w mące pszennej, które mogą wchodzić w interakcje z zaadsorbowaną wodą (Guo i wsp., 2018). Obecność tych dodatkowych składników oraz mniejsza zawartość krystalicznych struktur może przyczyniać się do braku stabilności materiału w początkowej fazie eksperymentu. Podobną zależność zaobserwowano w pierwszym etapie badań, analizując widma FTIR oraz zmiany krystaliczności, gdzie nie zaobserwowano znaczących spadków w indeksie krystaliczności podczas przechowywania mąki pszennej w wysokiej wilgotności otoczenia. Liczba oscylacji dla skrobi ziemniaczanej również zmalała po 24 godzinach. Szczególnie wyraźny spadek widoczny jest dla iglic stalowych. Dodatkowo, zaobserwowano, że skrobia ziemniaczana charakteryzowała się mniejszą liczbą pików zarówno w próbach kontrolnych, jak i po dobowej konsolidacji w warunkach wysokiej wilgotności. Podobnie jak w przypadku mąki pszennej, liczba oscylacji siły wyciągania iglicy ma związek z zaadsorbowaną wodą. Na zaobserwowane zjawisko *slip-stick* wpływa m.in. wilgotność materiału (Abdo i wsp., 2010; Opaliński i wsp., 2012). Większa adsorpcja wody przez cząsteczki skrobi w trakcie przechowywania w wyższej wilgotności mogła przyczynić się do ograniczenia zjawiska *slip-stick*.

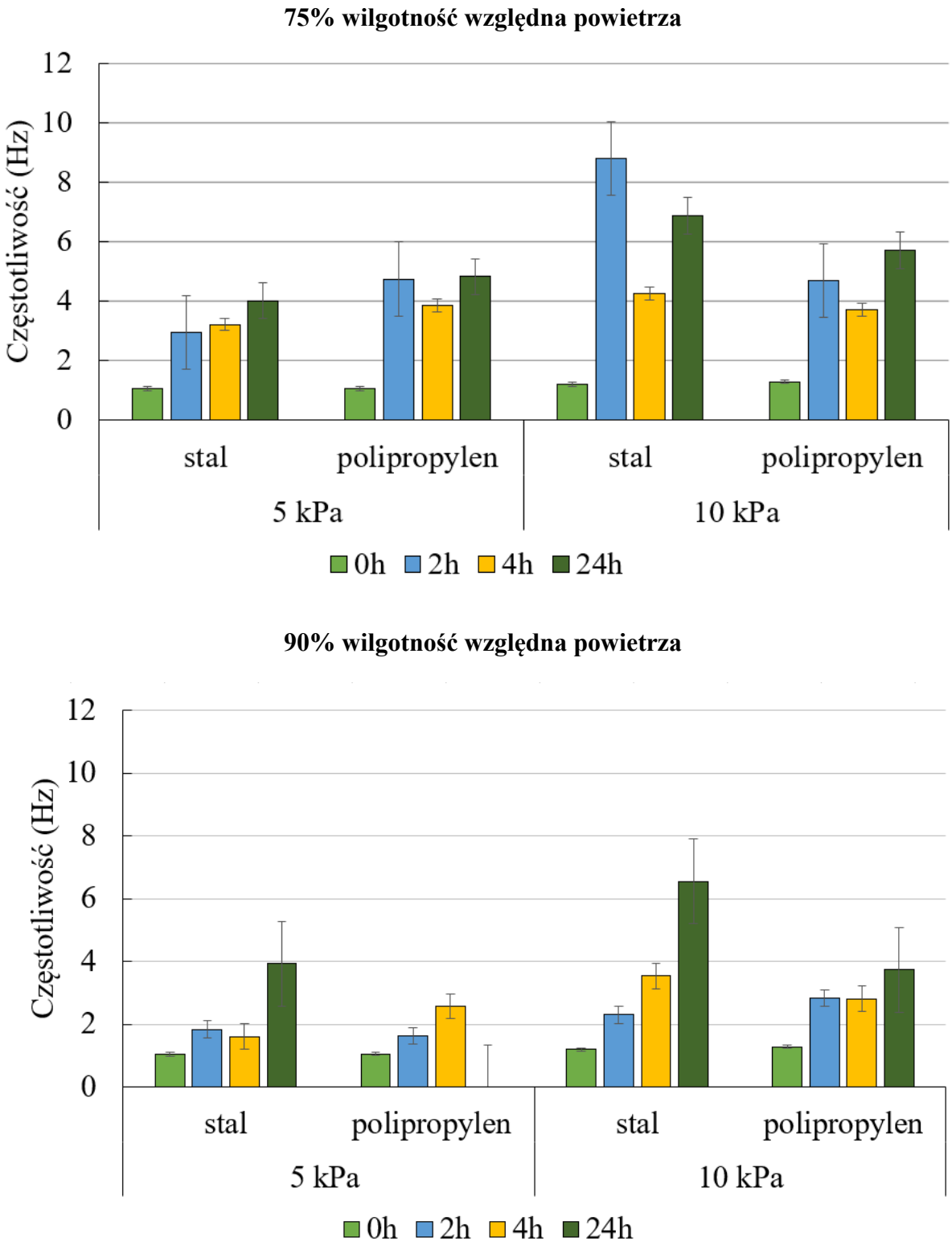


Rys. 16. Liczba pików uzyskanych z wykresów pomiaru siły dla mąki pszennej przechowywanej w 75% oraz 90% wilgotności względnej powietrza. Słupki błędów oznaczają odchylenie standardowe.

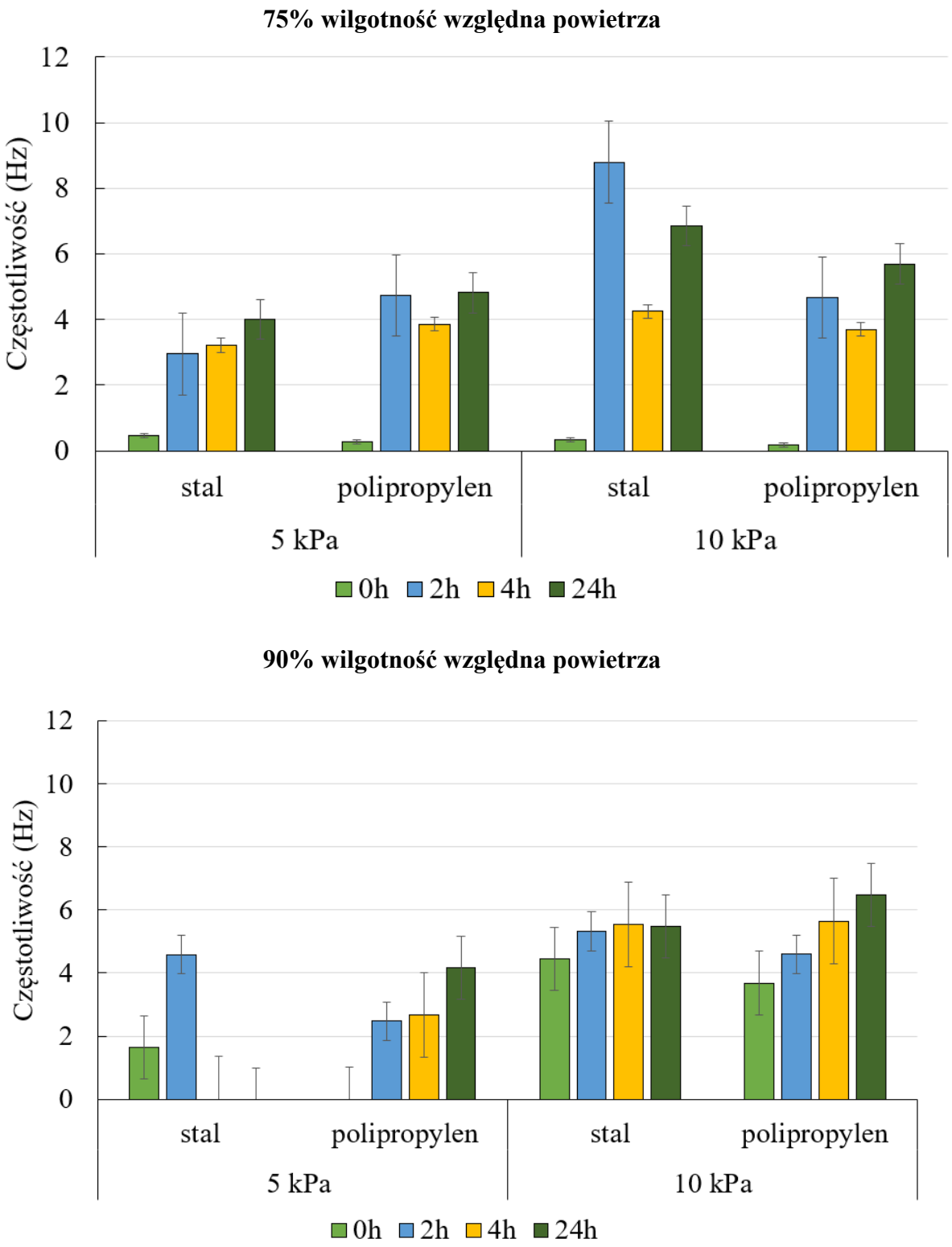


Rys. 17. Liczba pików uzyskanych z wykresów pomiaru siły dla skrobi ziemniaczanej przechowywanej w 75% oraz 90% wilgotności względnej powietrza. Słupki błędów oznaczają odchylenie standardowe.

Istotny wpływ warunków i czasu przechowywania skonsolidowanych próbek skrobi ziemniaczanej i maki pszennej wpływa także na częstotliwość drgań zarejestrowanych podczas wyciągania iglicy pomiarowej z proszków. W przypadku prób kontrolnych częstotliwość oscylacji w obu materiałach miała niższe wartości niż po konsolidacji czasowej. Zmiany w częstotliwości oscylacji zaobserwowano już po dwóch godzinach konsolidacji. Po 24-godzinnym przechowywaniu zarówno mąka pszenna, jak i skrobia ziemniaczana charakteryzowały się wzrostem częstotliwości oscylacji, z wyłączeniem pojedynczych przypadków gdzie oscylacje nie występowały. Jak wspomniano wcześniej, na zmianę częstotliwości drgań ma wpływ wilgotność otoczenia w jakim znajdują się próbki. Odpowiada za to woda zaadsorbowana przez materiał. Zawartość wody w próbkach skrobi ziemniaczanej niekonsolidowanej czasowo wynosiła 8%, natomiast po 24 godzinach przechowywania materiału w 75% wilgotności względnej powietrza wartość ta wzrosła do około 13%. Z kolei, w warunkach 90% wilgotności względnej otoczenia po tym samym czasie wartość ta sięgała około 20%. Niniejsze wyniki pokazują, że częstotliwość oscylacji siły maleje wraz ze wzrostem wilgotności materiału. Podobne efekty zaobserwowano w pracy Opaliński i wsp. (2012), gdzie zwiększenie zawartości wilgoci znacznie zmniejszyło intensywność oscylacji, jeśli chodzi o jej częstotliwość i amplitudę. Bardzo podobne wyniki uzyskano dla złoża mleka w proszku, przy czym różnice w amplitudzie oscylacji były nieznaczne.



Rys. 18. Częstotliwość oscylacji dla mąki pszennej przechowywanej w 75% oraz 90% wilgotności względnej powietrza. Słupki błędów oznaczają odchylenie standardowe.



Rys. 19. Częstotliwość oscylacji dla skrobi ziemniaczanej przechowywanej w 75% oraz 90% wilgotności względnej powietrza. Słupki błędów oznaczają odchylenie standardowe.

Wyniki uzyskane z wykorzystaniem stanowiska do pomiaru wytrzymałości i sypkości proszków spożywczych charakteryzowały się wysoką powtarzalnością oraz dokładnością pomiarów przeprowadzonych dla skrobi ziemniaczanej i mąki pszennej. Oznacza to, że zaproponowana metoda pomiarowa może być wykorzystana do oceny stopnia zbrylenia tych proszków. Wykazano również, że nawet krótki czas ekspozycji proszków na 75% oraz 90% wilgotności względnej otoczenia wpływa na właściwości mechaniczne proszku, m.in na występowanie oscylacji siły wyciągania iglic pomiarowych z proszku. Dla obu proszków zaobserwowano różnice w wytrzymałości aglomeratów oraz zmiany częstotliwości oscylacji już po dwugodzinnej konsolidacji. Dotyczy to obu typów iglic pomiarowych, a także zastosowanych obciążeń. Znaczące zmiany w wytrzymałości proszków mogą wystąpić po 24 godzinach obciążenia materiału. Wyniki uzyskane za pomocą urządzenia mogą być również wykorzystane do scharakteryzowania zjawiska *slip-stick* w skrobi. Przeprowadzone doświadczenia pozwoliły także ustalić, że w przypadku oceny wytrzymałości skonsolidowanych materiałów sypkich oraz analizy oscylacji sił podczas wyciągania iglicy pomiarowej, z uwzględnieniem wilgotności, korzystniejsze będzie korzystanie ze stalowych elementów pomiarowych niż z elementów wykonanych z tworzywa. Wyniki uzyskane z udziałem stalowych iglic pomiarowych pozwoliły na wykazanie różnic właściwości badanych materiałów, podczas gdy różnice wyników uzyskanych przy użyciu iglic polipropylenowych były znacznie mniejsze. Zasadne jest stosowanie obu materiałów do analizy zjawiska *slip*-stick, jednak uzyskane wyniki będą różne. Uzyskanie wyników dających możliwość analizy zjawiska *slip-stick* zapewnią zatem elementy ze stali nierdzewnej.

6. Podsumowanie i wnioski końcowe

W niniejszej pracy zaprezentowano wyniki mające istotne znaczenie w procesie optymalizacji magazynowania produktów sypkich pochodzenia rolniczego. Odgrywają one ważną rolę w globalnym rynku dóbr konsumpcyjnych, ale także leżą w kręgach zainteresowań wielu innych branż. Zmiany klimatyczne, przemiany społeczno-gospodarcze, konflikty geopolityczne oraz ryzyko kryzysu żywnościowego wymuszają zwiększanie produkcji oraz stanów magazynowych kluczowych surowców, takich jak skrobia oraz mąka. Ważne również jest rozpoznanie warunków przechowywania, które mogą doprowadzić do rozwoju patogenów grzybowych, których występowanie może doprowadzić do konieczności utylizacji zasobów magazynowych.

Badania zrealizowane w ramach niniejszego doktoratu koncentrowały się na ocenie wpływu długoterminowego i krótkoterminowego przechowywania oraz wpływie wilgotności na zbrylanie proszków spożywczych. Przeprowadzona została analiza mikrobiologiczna umożliwiająca ocenę wpływu mikroorganizmów grzybowych na proces zbrylania roślinnych materiałów sypkich. Zaproponowano nową metodę pomiarową do oznaczenia wytrzymałości tych materiałów przy różnej ich wilgotności, zaś analiza uzyskanych wyników pozwoliła na potwierdzenie postawionych hipotez badawczych.

W trakcie długoterminowego przechowywania w wysokiej wilgotności otoczenia badane materiały uległy zbryleniu, o czym świadczyły wysokie wartości siły przebicia przez próbki proszków. Wyniki te stanowią dowód zmian wytrzymałości i struktury zaglomerowanych materiałów, na skutek adsorpcji wody z otoczenia. Podwyższona wilgotność materiałów przyczyniła się również do szybkiego rozwoju patogenów grzybowych, których obecność wpłynęła na stabilność utworzonych aglomeratów. Rozwój grzybów może mieć wpływ na obniżenie wytrzymałości skrobi i stopnia jej krystaliczności. Liczne przesunięcia i zmienność intensywności widm FTIR pokazują, że zmiany wilgotności otoczenia mogą wpływać na strukturę materiału. Potwierdzono tym samym wrażliwość regionu 900-1200 cm^{-1} na zawartość wody w materiale. Wykazano, że warunki przechowywania wpływają na frakcje krystaliczne skrobi ziemniaczanej i mąki pszennej. Znalazło to potwierdzenie w analizie indeksu krystaliczności podczas przechowywania długoterminowego w wysokiej wilgotności, ale także w trakcie krótkoterminowego przechowywania, gdzie obserwowano zmianę częstotliwości oraz liczbę pików siły w czasie wyciągania iglicy z próbek proszku.

Podczas pomiarów wytrzymałościowych mąki pszennej nie zaobserwowano zwiększonej liczby pików, co oznacza, że zbrylanie w tym materiale jest jednolite w całej objętości próbki. W skrobi ziemniaczanej natomiast zbrylanie przebiega warstwowo. Powstałe warstwy materiału oraz rosnące wartości siły wyciągania iglicy pomiarowej sugerują, że pod wpływem przechowywania przy zwiększonej wilgotności materiał stał się bardziej stabilny, a jego wytrzymałość wzrosła. Oznacza to, że 75% wilgotność względna powietrza stanowi sprzyjające warunki do zbrylania skrobi ziemniaczanej. Wzrost wilgotności proszku wpływał także na jego zagęszczenie. Rozwój mikroorganizmów, zintensyfikowany przy wyższych wilgotnościach materiału, mógł zatem wpływać na gęstość warstwy skrobi ziemniaczanej, a tym samym na wzrost wartości wytrzymałości materiału. Podobny efekt uzyskano w pierwszym etapie badań, gdzie ilość zanieczyszczeń grzybowych wpływała na zmiany wytrzymałości otrzymanych aglomeratów.

Różne przebiegi siły penetracji w czasie, uzyskane podczas testu przebicia, świadczą o odmiennych właściwościach badanych proszków. Ich źródłem jest odrębne pochodzenie botaniczne materiałów. W skrobi ziemniaczanej obserwowano wzrost liczby pików na przebiegach siły penetracji w czasie oraz liniowy przyrost siły wraz z rosnących okresem przechowywania, podczas gdy w przebiegach otrzymanych dla mąki pszennej zmian takich nie zaobserwowano.

Rozwój grzybów zależy od warunków środowiskowych, takich jak aktywność wody (Sautour i wsp., 2002). Za najbardziej optymalne warunki dla rozwoju pleśni uznaje się wilgotność otoczenia wynoszącą 85% lub więcej (Mannaa i Kim, 2017). Niskie wartości CFU uzyskane w przeprowadzonym doświadczeniu mogą zatem stanowić dowód nieodpowiednich warunków wzrostu mikroorganizmów w badanych proszkach. Niski poziom zanieczyszczenia grzybami może sugerować, że zastosowane warunki przechowywania są odpowiednie dla tych materiałów i zapobiegają rozwojowi pleśni.

Wpływ krótkoterminowego przechowywania w 75% oraz 90% wilgotności względnej powietrza wyznaczony został w oparciu o nowe urządzenie do pomiaru wytrzymałości proszków spożywczych. Duża powtarzalność wyników pomiarów wykonanych dla mąki pszennej i skrobi ziemniaczanej potwierdza możliwość zastosowania nowego urządzenia do pomiaru stopnia zbrylenia proszków spożywczych. Obok dobrej powtarzalności, zaproponowana metoda charakteryzuje się szybkim pomiarem i łatwą analizą wyników, co jest

niezwykle ważnym aspektem przy doborze właściwych parametrów testu. Do innych zalet urządzenia należy możliwość badania parametrów wytrzymałościowych przy różnych obciążeniach konsolidacyjnych oraz możliwość konsolidacji próbki z jednoczesnym zwilżaniem proszku.

Przebiegi siły wyciągania iglicy z próbek proszku w czasie, uzyskane dla badanych materiałów, wykazały istotne różnice. Mogą one wynikać z różnych właściwości fizycznych i chemicznych badanych proszków. Analiza oscylacji siły wyciągania pręta pomiarowego ze skrobi ziemniaczanej pozwoliła na zidentyfikowanie w tym materiale zjawiska *slip-stick*. Dowodzi to możliwości wykorzystania zaprojektowanego na cele niniejszego doktoratu aparatu do charakterystyki tego zjawiska w proszkach o różnym pochodzeniu botanicznym.

Różnice wytrzymałości badanych materiałów, zmierzone przy użyciu prętów pomiarowych o dwóch głębokościach rowków mogą wynikać z różnic w strukturze morfologicznej cząstek proszku. Analiza wyników uzyskanych dla dwóch materiałów pręta wykazała znaczny jego wpływ na otrzymane wyniki.

Wyniki badań, uzyskane podczas realizacji niniejszego doktoratu mogą być interesujące dla rolników, producentów oraz przedsiębiorstw przetwarzających badane surowce. Poruszone problemy zbrylania i wzrostu mikroorganizmów podczas przechowywania mogą skutkować modyfikacją obecnych procedur w zakładach zajmujących się proszkami spożywczymi, tak aby zminimalizować ryzyko niepożądanych zjawisk i zanieczyszczeń mikrobiologicznych, a tym samym przyczynić się do ograniczenia strat materiału. Badania przeprowadzone w ramach pracy doktorskiej umożliwiły stworzenie nowego stanowiska pomiarowego, a także opracowanie i zoptymalizowanie nowej metody pomiaru wytrzymałości materiałów sypkich. Przeprowadzone badania zjawiska zbrylania proszków spożywczych pochodzenia rolniczego oraz opracowanie nowej metody i stanowiska pomiarowego, stanowi istotny wkład w rozwój nauk rolniczych w dyscyplinie rolnictwo i ogrodnictwo.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań, opublikowanych w czasopismach naukowych, uzyskanych patentów oraz wyników badań uzupełniających zweryfikowano hipotezy badawcze, co pozwoliło na sformułowanie następujących wniosków:

Publikacja 1:

1. W materiale aglomerowanym pod wpływem zaadsorbowanej z otoczenia wody zachodzą zmiany w wytrzymałości oraz w strukturze, a proszek staje się siedliskiem grzybów.

2. Podczas przechowywania w warunkach wysokiej wilgotności skrobia ziemniaczana oraz mąka pszenna ulegają aglomeracji, o czym świadczą wysokie wartości siły przebicia przez próbki proszku.

3. Analiza widm FTIR potwierdziła wrażliwość obszaru 900-1200 cm^{-1} na zawartość wody w materiale, co obserwowano w postaci licznych przesunięć i zmian intensywności pików. Wykazano, że zbrylanie wpływa również na frakcje krystaliczne skrobi ziemniaczanej i mąki pszennej.

4. Rozwój grzybów ma wpływ na utratę wytrzymałości skrobi, a także obniżenie jej stopnia krystaliczności. Aktywność mikroorganizmów grzybowych, obok czynników fizycznych takich jak temperatura czy wilgotność, może być nową determinantą wpływającą na zmiany parametrów wytrzymałości i zbrylanie proszków spożywczych.
5. Szybszy rozwój zanieczyszczeń grzybowych w mące pszennej podczas przechowywania w 100% wilgotności otoczenia sugeruje, że materiał ten stanowi bogatszą pożywkę dla rozwoju grzybów. Ekspozycja mąki pszennej na działanie wysokiej wilgotności może narazić ją na utratę bezpieczeństwa mikrobiologicznego w wyniku pojawienia się patogennej mikroflory.

Publikacja 2:

6. Im dłużej skrobia ziemniaczana była narażona na działanie wilgoci, tym większa była głębokość zagęszczenia materiału, co można zaobserwować w postaci skrócenia liniowych odcinków wzrostu i rosnącej liczby pików siły.

7. Wilgotność względna powietrza 75% sprzyja procesowi zbrylania w skrobi ziemniaczanej. Wchłanianie wody z otoczenia powoduje zagęszczanie skrobi ziemniaczanej i tworzenie się warstw materiału, które niosą ryzyko zbrylania się materiału i osadzania się na ściankach zbiornika. Uzyskane niskie wartości

wytrzymałości próbek mąki pszennej sugerują, że materiał ten ma małe powinowactwo do zbrylania w tych warunkach i pozostaje w formie niezaglomerowanego proszku.

8. Różne wykresy testu przebicia dla mąki pszennej i skrobi ziemniaczanej świadczą o innych mechanizmach powstawania zbryleń. Skrócenie liniowych przyrostów i wzrastająca liczba pików siły w skrobi ziemniaczanej może świadczyć o stopniowym zbrylaniu w kilku miejscach próbki, a następnie łączeniu się powstałych zagęszczonych warstw, podczas gdy w mące pszennej jest on jednorodny w całej objętości próbki.

9. Korelacja skrócenia pierwszego liniowego odcinka wzrostu siły w skrobi ziemniaczanej, z rozwojem zanieczyszczeń grzybowych, może sugerować, że pleśń wpływa na zbrylanie. Jednak ilość pleśni zarówno w mące pszennej jak i skrobi ziemniaczanej jest bardzo mała. Aby całkowicie wykluczyć lub potwierdzić wpływ zanieczyszczeń grzybowych na zjawisko zbrylania w warunkach 75% wilgotności względnej powietrza, należy przeprowadzić dodatkowe eksperymenty.

10. Wzrost zanieczyszczeń grzybowych w skrobi ziemniaczanej w warunkach 75% wilgotności względnej powietrza rozpoczyna się od 42 dnia. Można więc przyjąć, że do tego dnia materiał jest bezpieczny pod względem mikrobiologicznym. Dotyczy to jednak wyłącznie pleśni i drożdży. Po tym czasie, aby wykorzystać skrobię, należy wykonać badanie poziomu zanieczyszczenia grzybowego materiału, a także innych grup mikroorganizmów.

<u>Patenty oraz badania uzupełniające:</u>

11. W oparciu o nowe stanowisko oraz sposób badania stopnia zbrylenia i wytrzymałości skonsolidowanych materiałów proszkowych określono skutki 24-godzinnego przechowywania przy wilgotności względnej otoczenia 75% i 90%. Seria badań mąki pszennej i skrobi ziemniaczanej z wysoką powtarzalnością potwierdziła możliwość zastosowania nowego urządzenia do pomiaru stopnia zbrylenia proszków spożywczych. Efektem tych badań jest uzyskanie dwóch patentów (P.436420; P.436421).
12. Niezależnie od rodzaju proszku, wartości wytrzymałości zmierzone przy użyciu iglicy polipropylenowej były wyższe w porównaniu z iglicą stalową. Efekt ten może wynikać z adhezji proszku i wpływu chropowatości powierzchni materiału iglicy.

13. Ekspozycja proszków spożywczych przez dobę na warunki wilgotności względnej otoczenia 75% oraz 90% może skutkować zmianami w wytrzymałości materiału już po dwóch godzinach przechowywania.
14. Zaprojektowane urządzenie oraz nowa metoda pomiarowa do badania wytrzymałości i zbrylenia proszków spożywczych może być wykorzystana również do oceny zjawiska *slip-stick*.
15. Przechowywanie mąki pszennej w 75% wilgotności względnej powietrza skutkuje pojawieniem się zjawiska *slip-stick*.
16. Czas przechowywania wpływa na zjawisko *slip-stick* w skrobi ziemniaczanej oraz mące pszennej. Liczba zarejestrowanych oscylacji w próbkach badanych materiałów oraz ich częstotliwość maleje wraz z czasem przechowywania. Zaadsorbowana woda przez skrobię ziemniaczaną podczas przechowywania w 90% wilgotności względnej powietrza skutkowała mniejszą liczbą zarejestrowanych oscylacji, a w niektórych przypadkach ograniczyła zjawisko *slip-stick*.
17. Liczba drgań uzyskanych w pomiarach mąki pszennej była wyższa podczas przechowywania próbek proszku w 90% wilgotności względnej otoczenia. Zależność ta może wynikać z obecności dodatkowych składników wchodzących w kontakt z zaadsorbowaną wodą.

7. Teksty publikacji oraz opisy patentowe

7.1 Tekst publikacji 1

Int. Agrophys., 2020, 34, 203-211
doi: 10.31545/intagr/118413

INTERNATIONAL
Agrophysics
www.international-agrophysics.org

Influence of storage under unfavourable conditions on the caking properties and fungal contamination of potato starch and wheat flour

*Justyna Wajs, Maciej Bańda, Jacek Panek, Agnieszka Nawrocka, Magdalena Frąc, and Mateusz Stasiak**

Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences, Doświadczalna 4, 20-290 Lublin, Poland

Received January 20, 2020; accepted February 24, 2020

Abstract. In recent years, there has been growing interest in the elimination of undesirable phenomena in the processing of bulk materials. In this study, the relationship between the mechanical properties of caking, as analysed with FTIR structural measurements, and the phenomena connected with fungal growth were investigated in wheat flour and potato starch. The materials were stored in high humidity conditions at room temperature (20 ± 2°C) in order to rapidly cause caking. The results showed changes in cake strength, for which the maximum force recorded by the sensor during storage was assumed. For the potato starch, the maximum strength occurred on the 8th day of storage and amounted to 29.4 N. From that day, the level of strength in this powder started to decrease, however, an increase in fungal contamination was also observed. Day 8 also marked the beginning of structural changes in the potato starch, which were observed in the FTIR spectra. The results obtained suggest that the strength of the agglomerates correlates with structural changes and fungal contamination.

Keywords: caking, food powders, mechanical properties, fungal spoilage, powder quality

INTRODUCTION

Powdered ingredients play a very important role in many branches of the food industry. Powdered materials are easier to transport, store, weigh and process (Bröckel *et al.*, 2006; Cuq *et al.*, 2011; Freeman *et al.*, 2015). However, at each of the production stages, problems may occur that hinder the correct production process, which may in turn cause changes in the physical parameters of the material, and can lead to changes in its structure and chemical composition. Any change to the material properties of powders during processing may be associated with the risk of undesirable features that lower the quality of the raw materials.

One of the unfavourable characteristics that develop during the processing of bulk powder is caking (Bröckel *et al.*, 2006; Freeman *et al.*, 2015). The phenomenon of caking occurs when a free-flowing powder begins to form larger agglomerates (Zafar *et al.*, 2017). The presence of agglomerates in the final product is associated with a deterioration in its favourable sensory properties. It is also possible that a reduction may occur in the solubility of the material along with an increase in the enzymatic activity and lipid oxidation (Chung *et al.*, 2003). For the consumer, clumped powder is a sign of poor product quality and may be associated with an increased risk of microbiological contamination. The presence of agglomerates (Chung *et al.*, 2003) and increased air humidity promote the development of pathogenic bacteria and fungi in bulk food materials (Pereira and Sant'Ana, 2018).

The occurrence of caking is influenced by the internal characteristics of the bulk material such as particle size, cohesion and the content of amorphous structures, as well as external factors. External factors include temperature, ambient humidity, and external load (Zafar *et al.*, 2017). Due to their physicochemical nature, food powders are sensitive to changes in temperature and water content. Therefore, at constant temperatures, humidity plays a major role in caking (Wang *et al.*, 2017). Agglomeration is

*Corresponding author e-mail: m.stasiak@ipan.lublin.pl

© 2020 Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences

developed *via* the formation of intramolecular and intermolecular bonds facilitated by absorbed water, making the powder grains viscous and leading to larger agglomerations (Chung *et al.*, 2000).

For food powders, the most frequently described parameters are particle size, density and flow (Cuq *et al.*, 2011), which may be determined using a Powder Characteristics Tester (PT-S, Hosokawa) (Carr, 1965). Investigations of food powders should be extended to include a parameter related to the identification and estimation of the powder caking level. The currently proposed agglomeration indexes are based on the mechanical properties of the powder (*e.g.*, force displacement test, penetration test, shear test), particle morphology based on microscopic image analysis (*e.g.*, aspect ratio, sphericity, bluntness), and statistical analysis (Carpin *et al.,* 2016; Chen *et al.,* 2018; Zafar *et al.,* 2017). A significant part of the research conducted to describe caking in the literature was designed to determine parameters related to the flowability and strength of the powder. There are many methods used to test the strength of powders. Fitzpatrick *et al.* (2017) used an indenter to describe the phenomenon of caking, by means of which the strength of the agglomerates was determined. In a study by Descamps *et al.* (2013), a ring shear test was used to describe the strength of agglomerates. Research experience with agglomerates is generating new methods of measurement, such as the study of flow changes during the formation of agglomerates (Freeman *et al.*, 2015) or the modification of the existing methods of measurement of other parameters. Investigations related to structural changes and the process of creating crystalline bridges are important elements in the process of learning about the mechanisms of agglomerate formation. For this purpose, it is worth using modern techniques to determine changes in the structure, such as Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance (NMR), and Raman spectroscopy, which may contribute to a deeper understanding of the phenomenon of caking (Chen *et al.*, 2018).

The purpose of this work was to search for the relationships between the mechanical properties of agglomerates during their formation and the structural changes occurring in the particles of the material during storage. The work focuses on the caking process for two different materials. The current literature abounds with publications regarding agglomerates and their formation in various humidity conditions. This study aimed to generate the agglomerate as rapidly as possible with the aid of a high level of humidity. In addition, high humidity conditions are very favourable for the growth of microorganisms. These research conditions make it possible to assess the period of time in which the bulk material can still be used in the event of a breakdown in the normal transport and warehousing system. This study aims to observe the correlation between the occurrence of microorganisms and the phenomenon of caking. An attempt was made to characterize the role of microorganisms in the process of creating agglomerates. It was also designed to determine whether there is a real causal relationship between caking and the number of emerging microorganisms. Strength measurements and spectrophotometric measurements of changes in the characteristics of powder during storage were carried out, these constitute a novel approach to assessing the phenomenon of caking. From the literature review, it was determined that no other studies have described changes in the formation of agglomerates during wheat flour and potato starch storage, and there are no literature data linking mechanical tests with microbial activity and FTIR measurements.

MATERIALS AND METHODS

Potato starch (PPZ Trzemeszno, Poland) and wheat flour type 500 (Młyn Szczepanki, Łasin, Poland) were used as the research materials. The powders were dried in a SUP-30 laboratory dryer (Wamed, Warsaw, Poland) until their moisture content was 3% ±0.5. The process of drying the powders to achieve the aforementioned humidity level was aimed at unifying the water content of the samples, so that in each sample the initial water content was at the same low level. A batch of each of the materials was passed through a sieve to create a more homogeneous system. Measuring vessels (perforated cylinders) were completely filled with the sieved material – 100 vessels were filled with powder, each vessel constituted a separate sample. The net weight of each sample filled with powder was 6 g.

Prepared samples were placed in a desiccator with increased air humidity, which was provided by distilled water at the bottom of the desiccator. Storing powder samples under such humidity conditions aimed to induce a rapid caking process. The material was stored under high air humidity conditions and room temperature (20 ± 2°C) until mould hyphae growth on the surface of the powder was observed. The potato starch was tested on days 2, 4, 8, 10, 17, and 24, while measurements of wheat flour were taken on days 2, 4, and 8 due to the rapid appearance of mould on the material. In order to maintain natural storage conditions, sterilization was not performed. The control sample for each analysis consisted of three powder samples that were dried but not stored. The results were averaged and the control sample was recorded on the charts as day 0. The storage time periods for potato starch and wheat flour were terminated when mould began to appear, this occurred on day 24 and day 8, respectively.

A Mettler Toledo HG63 automatic moisture analyser (Laboratory and Weighing Technologies, Greifensee, Switzerland) was used to measure the moisture content. The instrument carries out measurements based on the thermogravimetric principle. The moisture content is determined on the basis of the weight loss which occurs due to the drying (by heating) of the sample. The measurements

were carried out in triplicate for each test at 105ºC until the measuring device stopped, which meant that no further weight loss had occurred.

In the next stage, an experiment was carried out to determine the strength of the agglomerates being formed in the ensuing days of storage at high humidity. Penetration force measurements were carried out in cylindrical perforated vessels with a diameter of 24 mm, a height of 30 mm and a mesh diameter of 1.5 mm in order to maximally increase the surface area of the material open to moisture access. An indenter was applied in the study, which was similar to that used by Fitzpatrick *et al.* (2017). A universal testing machine (Instron, Norwood, USA) was used to measure the force required for penetration. A cylindrical penetrometer (5 mm diameter, 14 mm long) was used, which moved at a constant speed of 30 mm min^{-1} until it reached a depth of 14 mm (Fig. 1). The largest force registered by the sensor was adopted as the cake strength (Fitzpatrick *et al.*, 2010). For each storage day selected for the analysis, a strength measurement was carried out for the three samples, the average of which produced the final result.

A Nicolet 6700 FTIR spectrometer (Thermo Scientific, USA) was used for spectrophotometric measurements. Spectra were recorded in the range of 400-4 000 cm^{-1} with 128 combined scans. Each measurement was performed in five repetitions, and the spectra were averaged. Baseline correction and further analysis were performed using OMNIC software.

In order to determine the structural changes in the powders studied, difference spectra in the spectral regions of 900-1 800 and 2 400-3 800 cm^{-1} were calculated according to Nawrocka *et al.* (2018). Briefly, all spectra were band area-normalized, and then the spectrum of the control sample was subtracted from the spectra of the moisturized samples.

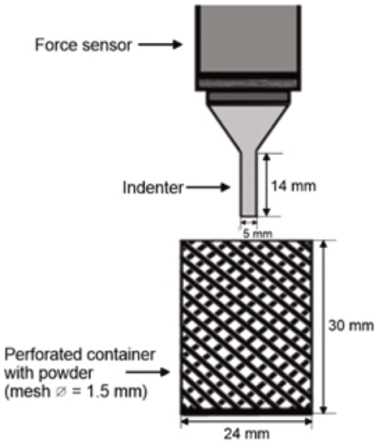


Fig. 1. Diagram of the measurement of cake strength.

On the basis of the FTIR spectra, a crystallinity index analysis of the examined materials was also performed. The crystallinity index (CI) was defined as the intensity ratio of the bands at 1022 and 1000 cm^{-1} (CI = I(1022)/I(1000)) (Warren *et al.*, 2016).

The assessment of mould growth within the material after a certain number of days of storage (2, 4, 8, 10, 17, 24) at 25°C was performed according to the protocol of ISO 21527:2009. In this method the stored powder samples were homogenised (Biocorp, Warsaw, Poland), diluted 10-fold in sterile distilled water, and mixed thoroughly. Serial dilutions were prepared, and dilutions of 10^{-2} and 10^{-3} were selected for the analyses. Sterile Potato Dextrose Agar – PDA (BioMaxima, Lublin, Poland) on a Petri dish was inoculated with a 100 µl suspension of the diluted material. The spread-plate technique was used, and the inoculum was spread with a sterile plastic L-shaped spreader onto a solid PDA medium that supports fungal growth. The plates were then incubated according to the recommendations of the standard method at 25°C for 7 days. Colonies were counted after 2, 5 and 7 days of incubation and then converted to colony forming units (CFU) per gram of dry matter (CFU g^{-1}). The analysis for each selected day were made in triplicate.

RESULTS AND DISCUSSION

In the first step, the caking force of the samples was measured. The potato starch and wheat flour were placed in perforated vessels (Fig. 2), which made it possible to evenly moisten the powder and thus to obtain model agglomerates.

The aim of the measurements was to determine the changes in agglomerate strength depending on the storage time in high humidity. On the basis of the obtained results, the average maximum cake strength was determined over the course of the storage period, which is presented in Fig. 3.

The potato starch and wheat flour samples from day 0, which was a control sample are characterized by a very low cake strength value of 0.22 and 0.05 N, respectively. Additionally, for both of these materials, a rapid increase in agglomerate strength was found. In the case of the wheat flour, the cake strength values for days 2, 4, and 8 were 0.61,

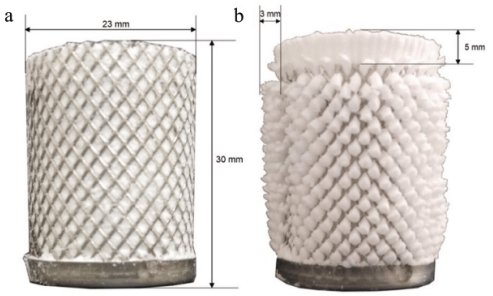


Fig. 2. Perforated potato starch containers: a – control sample, b – after 8 days of storage.

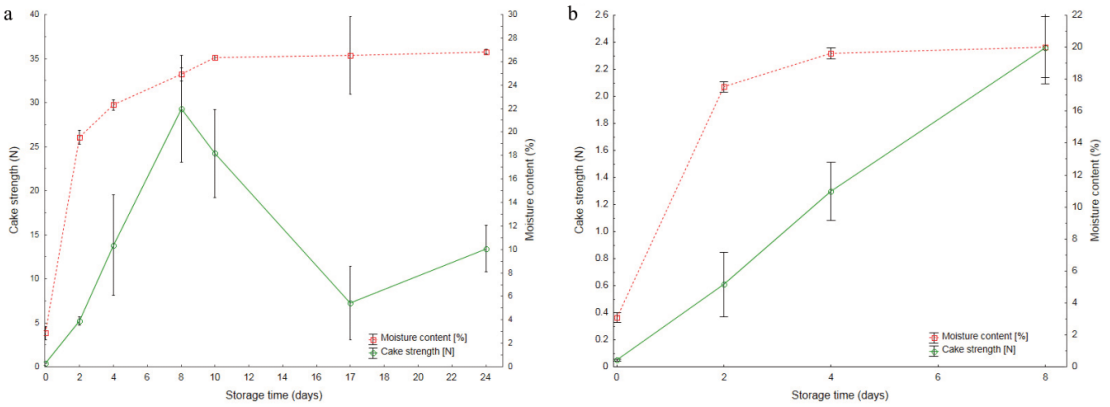


Fig. 3. Changes in the maximum cake strength and material moisture content over the storage period for: a – potato starch and b – wheat flour. Error bars represent the standard deviation.

1.31, and 2.36 N, respectively, which were significantly lower than those of potato starch on the same days (5.27, 13.78, and 29.40 N, respectively). On day 8, the strength of the agglomerates was at its highest. After this time, no further increase in strength was observed. On day 10, the value of the cake strength started to decrease. Additionally, at the same time, the maximum absorption of ambient water took place. In the ensuing days of measurements, the moisture content of the material did not change, which may mean that all chemical groups that could bind water *via* hydrogen bonds were saturated. The absorbed water caused the powder material to swell and escape through the holes in the pot. Fitzpatrick *et al.* (2017) carried out similar strength tests for whey and maltodextrin permeate and "non-sticky" powders exposed to 76% moisture. In the case of this work, an increase in the strength of the agglomerates during storage in an environment with increased humidity was also observed. The authors suggest that the caking of the permeate is associated with the absorption of moisture by amorphous lactose, and a slight decrease in humidity may indicate its crystallization. Amorphous powder particles possess viscous properties, which contribute to changes in the structure, *e.g.*, through the formation of intermolecular bridges (Descamps *et al.*, 2013). Additionally, in a study of skimmed milk powder (Fitzpatrick *et al.*, 2008), the strength of the powder increased in high humidity air. This means that agglomerates resulting from water absorption were also formed in this material. In addition, these agglomerates formed much faster at higher temperatures, suggesting that temperature also plays an important role in the formation of agglomerates.

In the case of wheat flour, due to the presence of mould, the maximum strength of the agglomerates could not be determined. On the other hand, as in the case of potato starch, the moisture content of the wheat flour increased rapidly during the first days of measurement. However, the moisture content of wheat flour stabilized much faster than that of potato starch, as early as day 4 and to a much lower maximum moisture level. Such a difference may result from the smaller number and lower availability of all these groups that can bind water through hydrogen bonds. In a study by Fitzpatrick *et al.* (2017), wheat flour was subjected to storage in ambient humidity (76%). In this study, wheat flour reached a very low cake strength of 0.17 N and 12.8% moisture content on the 6th day of storage. In the presented experiment, both the cake strength and moisture content of the material were already higher on the 2nd day, which means that the ambient conditions affect the powder characteristics such as caking.

By analysing moisture dependence, one can observe that the powder material strength increases as the moisture content increases up to a point. This result was found for both potato starch and wheat flour in the present experiment. The relationship between moisture content and strength only existed up to day 8 (Fig. 3a) and day 4 (Fig. 3b). In the experiment of Fitzpatrick *et al.* (2010), maltodextrin and skimmed milk powder placed in 100% moisture behaved similarly, however, the crystalline salt showed a different tendency. The increasing moisture content of the material only slightly increased the strength of the crystalline salt agglomerate (about 1 to 2N), and in addition, this increase only occurred in the first days of the measurements, because the strength decreased in the following days.

FTIR spectra were analysed in order to observe structural changes occurring during the process of potato starch and wheat flour agglomeration. The obtained difference spectra were divided into three ranges: 900-1 200, 1 200-1 800, and 2 400-3 800 cm^{-1}. As in the case of the measurement of the strength of caking, fungal contamination was observed on the 8th day for wheat flour and on the 24th day for potato starch.

In the range of 900-1 200 cm^{-1}, significant changes were observed in both wheat flour and potato starch (Fig. 4a, b). Differences in this range may indicate changes in structure,

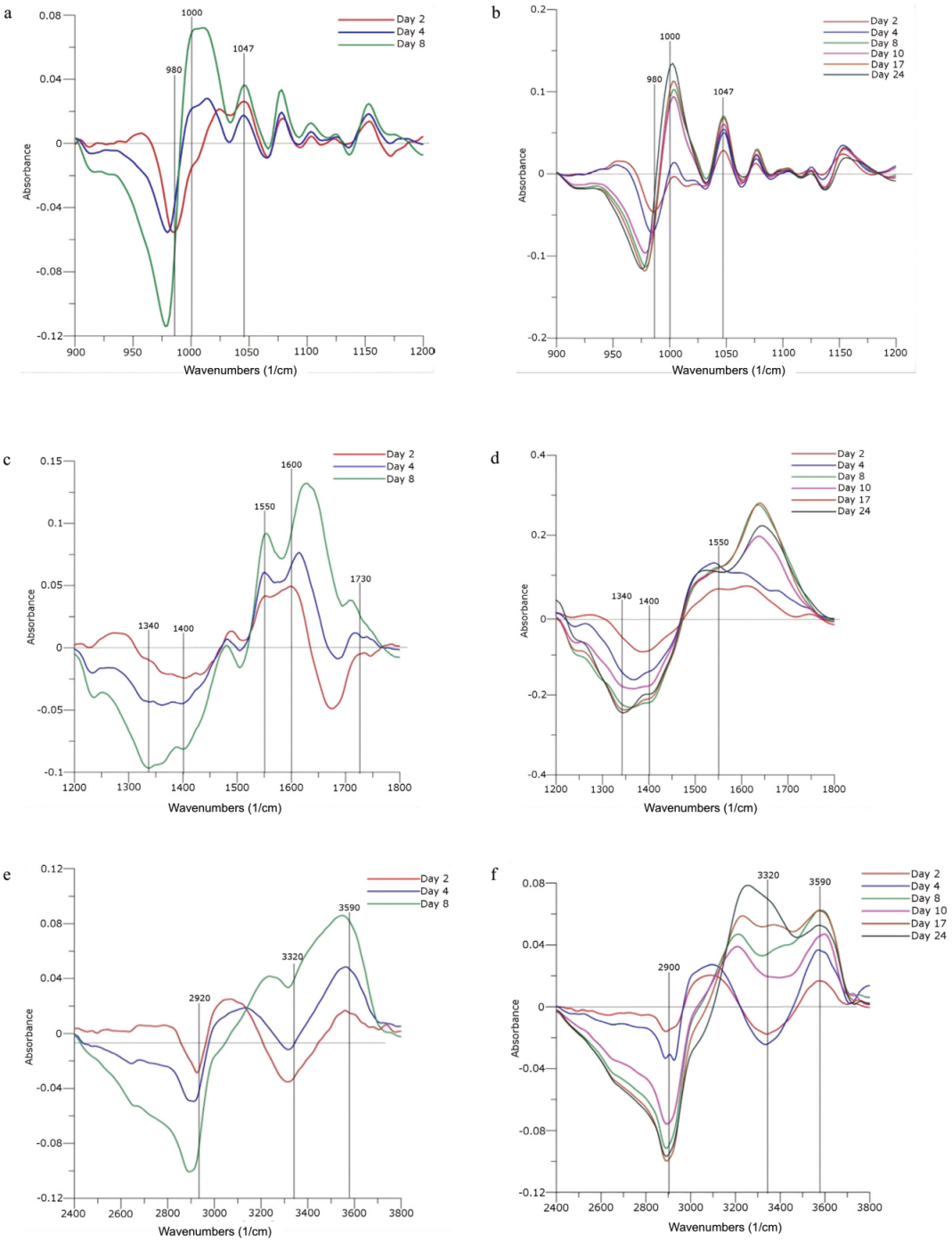


Fig. 4. Difference spectra of: a) 900-1 200 cm^{-1} for wheat flour, b) 900-1 200 cm^{-1} for potato starch, c) 1 200-1 800 cm^{-1} for wheat flour, d) 1 200-1 800 cm^{-1} for potato starch, e) 2 400-3 800 cm^{-1} for wheat flour, f) 2 400-3 800 cm^{-1} for potato starch.

as the region of 400-1 500 cm^{-1} is the fingerprint region of starch (Dankar *et al.*, 2018). A significant change in the spectra of both powders was the reduction in band intensity at 980 cm^{-1}. In potato starch, this decrease was gradual, while in wheat flour the band intensity was at a similar level on days 2 and 4, and on day 8 there was a sharp drop in intensity. In addition, this band shifted after subsequent days of storage. The shift of this band to 975 cm^{-1} in potato starch was observed only until the 8th day. No further peak changes were observed over the subsequent days of measurement. In wheat flour, there is also a shift in this band to 975 cm^{-1}; however, due to the completion of measurements on day 8, it is not clear whether this band undergoes further transformations. This band is characteristic for starch and is associated with the vibration of the COH groups, and the changes occurring in it may be the result of a reduction in the numbers of hydrogen bonds. A similar change in this same peak was observed in a study by Siemion *et al.* (2004). As a result of heating, the peak shifted to 1 022 cm^{-1}, which indicates that both heating and humidity affect the changes associated with the reorganization of the starch structure. A characteristic modification in the range of 900-1 200 cm^{-1} is also an increase in peak intensity at 1 047 cm^{-1} in wheat flour and potato starch. This peak can be related to the crystalline phase in starch grains; therefore, this value, together with the intensities of the peaks at 1 000 and 1 022 cm^{-1}, is used to characterize amorphous and crystalline starch (Warren *et al.*, 2016; Dankar *et al.*, 2018). Important changes in the range of 900-1 200 cm^{-1} are also the differences in the peak intensity of the peaks at 1 000 and 1 022 cm^{-1}. These bands are most susceptible to changes in starch structure and show significant sensitivity to water (Warren *et al.*, 2016). The peak at 1022 cm^{-1} in the spectra of wheat flour undergoes a shift and an additional increase in intensity. Potato starch is also characterized by an increase in the intensity of this band, but without a significant change in the wavelength. Warren *et al.* (2016) and Dankar *et al.* (2018) suggested that the 1 022 cm^{-1} band is related to amorphous structural changes in starch. The exposure of native starch to changes in temperature, humidity or radiation may contribute to amorphous modifications in the form of changes in intensity in the spectral range of 1 000-1 022 cm^{-1}. On the basis of the absorbance values of the bands at 1 000, 1 022 and 1 047 cm^{-1}, it is possible to determine the orderly molecular structure of starch. Two indicators, the intensity ratios of the bands at 1 022 to 1000 and 1047 to 1022 cm^{-1}, were used for this purpose. For hydrated starches, the former ratio is more accurate and more frequently used, which, together with other techniques, may be a predictor of an ordered structure. The 1 047 to 1 022 cm^{-1} intensity ratio does not show a correlation with hydrated starches, but it is relevant to non-hydrated starches (Warren *et al.*, 2016). The crystallinity index values were calculated for each powder material, and the results are presented in Fig. 5.

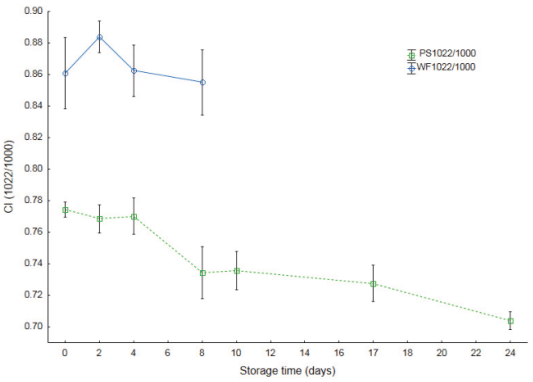


Fig. 5. Changes in the starch crystallinity index during storage in high humidity conditions. Error bars represent the standard deviation. PS1022/1000 - coefficient for potato starch; WF1022/1000 – coefficient for wheat flour.

The crystallinity index values were higher for wheat flour. The crystallinity index of wheat flour reached its maximum value on the second day, and after the next two days, it decreased. On day 8, the value of the ratio of the intensities of the 1 022 to the 1 000 cm^{-1} bands increased marginally. Slight changes in the calculated ratio for wheat flour are probably due to a lower content of crystalline structures and the presence of additional ingredients such as proteins, vitamins and other components (Guo *et al.*, 2018). Potato starch is characterized by a lower value of the crystallinity index. Until day 8, this value remains relatively constant, while it decreased in subsequent days. The reason for this decrease may be the gradual hydration and destruction of the crystalline phase of starch, which results in the reduction of its orderly structure. Structural changes occurring in the starch during these days were observed in the form of a clear delamination of the material, as well as the occurrence of the highest strength of the agglomerates. After 10 days of storage in high humidity, the crystallinity index continued to decrease. With the decrease in crystallinity after 10 days, a decrease in cake strength was also observed. Additionally, on day 10, the material reached its maximum water saturation, which did not change in the ensuing days. On the basis of the obtained results, it was shown that caking and the moisture content also affects the crystalline fractions of the materials. Due to the short storage time of the experiment, it is not possible to accurately predict changes in the crystallinity index for wheat flour. The crystallinity index for potato starch decreased during the process of agglomerate formation. This decrease may indicate that the crystalline fraction of amylopectin, which represents a higher proportion than amylose in potato starch, was destabilized. The destruction of this structure may be caused by the swelling of amorphous structures, for which the water absorbed from the environment is responsible. The absorption of water by

the material favours the swelling of the amorphous fraction, which causes disturbances and destabilization in the crystalline structure. These changes, in turn, may affect the agglomeration of the material (Zhu, 2018; Fitzpatrick *et al.*, 2017; Warren *et al.*, 2016).

In the spectral range of 1 200-1 800 cm^{-1}, the most important changes were observed in the bands at 1 340, 1 400, 1 550 and 1 640 cm^{-1}. These changes mainly concern the differences in the intensity of the marked peaks. During storage, the intensity of the 1 400 cm^{-1} band decreased, which may be associated with the vibrations of the –CH2 and –COO groups. According to Dankar *et al.* (2018), the vibrations of these groups have been attributed to the 1 412 cm^{-1} band, which, in addition to the bands at 1 047 and 1 022 cm^{-1}, is also a characteristic starch band. The highest increase in absorbance values in wheat flour was observed for the peak at 1 600 cm^{-1}. Additionally, the maximum of this peak shifted from 1 608 to 1 635 cm^{-1}over 10 days. This shift was also present in the spectra of potato starch, but it was not as pronounced as was the case of wheat flour. These changes may be related to the hydration of gluten proteins observed in the amide II band (Nawrocka *et al.*, 2017) or they may be related to the vibrations of the C=O groups belonging to the starch. Dankar *et al.* (2018) and Dar *et al.* (2018) also observed changes in the 1640 cm^{-1} band in their studies. The reason for the changes in these groups is the presence of water, which is absorbed by amorphous regions (Dankar *et al.*, 2018) and becomes attached to starch structures by hydrogen bonds (Dar *et al.*, 2018). Wheat flour consists of approximately 75% starch (Guo *et al.*, 2018), and shifts were observed for both wheat flour and potato starch, suggesting that the changes in the 1 640 cm^{-1} band correspond to the hydrogen-linked carbonyl groups of the starch. It should be noted that these shifts are unlikely to be the result of the hydration of gluten proteins because potato starch contains only 0.33% protein (Alvani *et al.*, 2011).

In the spectral range of 2 400-3 800 cm^{-1}, a 2 920 cm^{-1} band was observed in wheat starch, the intensity of which decreased with storage time, and it also shifted to 2 900 cm^{-1}. In potato starch, this band also appeared at 2 900 cm^{-1} and its intensity also decreased, but without an obvious shift. The intensity of this band decreased until day 8, while in subsequent days, it remained relatively constant. Another significant change was the increase in the intensity of the 3 200 cm^{-1} band for both potato and wheat starch. Dar *et al.* (2018) described similar changes at 3 267 cm^{-1} in their experiment. Bashir and Aggarwal (2017) observed a very wide band at 3 235 cm^{-1}. They attributed this band to the stretching vibrations of –OH groups. An increase in the intensity of the band at 3 550 cm^{-1} was also observed in the spectrum. This peak was also attributed to the vibrations of the –OH groups (Dankar *et al.* 2018). Warren *et al.* (2016) noted in their experiment that all irrigated starch samples were characterized by an increase in intensity and more pronounced peak values in the whole range of 3 000-3 700 cm^{-1}, which may suggest that changes in this area are significantly influenced by water content.

The last stage of the experiment was an analysis of fungal contaminants, which grew over the subsequent storage days. An increase in mould counts was observed in both materials. It was also observed that one type of fungus dominated in wheat flour and potato starch, and in potato starch after day 17, it may be that one genus inhibits the growth of other microorganisms. A similar observation was made by Berghofer *et al.* (2003) who studied wheat microflora and its grinding processes. The results presented in that study indicate the dominance of *Aspergillus* sp. and *Penicillium* sp. in flour.

The development of fungal contamination in the following days was shown in Fig. 6. No fungal growth was observed in the control samples as well as in the first days of storage of the samples of both materials. After the 8th day, the number of colonies increased rapidly in both materials. An increase in the amount of mould was observed much earlier in wheat flour, where colonies began to appear on the 4th day. The rapid growth of microorganisms on wheat flour was also observed by Abdullah *et al.* (2000). As was the case of the research presented, during periods of high relative humidity, they observed the appearance of fungi after approximately 8 days. The more rapid growth on this material is probably due to better conditions for development because in addition to wheat starch, wheat flour also contains proteins, vitamins and other components that microorganisms are able to assimilate more easily (Guo *et al.*, 2018). An additional factor affecting the development of microbiological contamination may be the different amylose contents of the tested materials. Previous literature data showed that the amylose content was much lower in potato starch than in wheat starch (Buléon *et al.*, 1998; Themeier *et al.*; 2005, Moorthy *et al.*, 2006; Piecyk *et al.*, 2009), which is one of the components of wheat flour. Arifin *et al.* (2014) showed that differentiation in the amount of amylose fractions may affect the growth rate of microorganisms. The presence of microorganisms depends primarily on the quality of the grain delivered for production. An important role is also played by the activities employed in its transportation and processing to form a final product, such as grinding. Sediments may accumulate in equipment during grinding, which leads to the presence of microorganisms in the final product (Berghofer *et al.*, 2003). In addition to these factors, the growth of microorganisms in the stored material is affected by water activity, temperature, and the concentrations of oxygen and carbon dioxide. The development of microorganisms depends on the water activity in a given product (Sautour *et al.*, 2002), especially in bulk products.

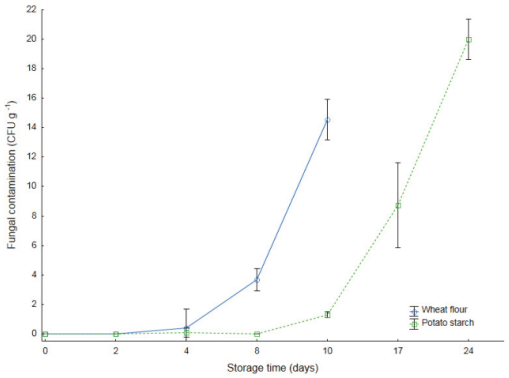


Fig. 6. Fungal contamination in potato starch and wheat flour after 5 days of incubation. Error bars represent the standard deviation.

Under storage conditions, the water activity is already at the critical level of 0.85 where it contributes to the growth of storage fungi (Mannaa and Kim, 2017).

In comparing the graphs of the caking force with the graph of fungal contamination in potato starch, it may be observed that when the growth of fungi starts, the caking force begins to decrease. This negative relationship suggests that the growth of mould can also affect the strength of the powdered material. Additionally, on day 8, the starch crystallinity index drops. This decrease may be related to the breakdown of the crystal structure by the absorbed water, but the increasing number of fungi may also suggest that the microorganisms began to breakdown the starch as a nutrient medium. Another factor in the decrease in crystallinity may be the breakup of starch structures by the growing mycelium. The relationship between the strength of the powder and the increase in the number of fungi was difficult to determine in wheat flour. This strength may originate from the starch contained in the flour, whereas the initial growth of mould may be mainly due to other components that are contained in wheat flour. In the case of crystallinity, the situation was similar. There were no differences in the crystallinity measurements for wheat flour. These observations may mean that the starch that is contained in the wheat flour had not yet been used by fungi.

CONCLUSIONS

A study concerning agglomerate formation in wheat flour and potato starch during storage at elevated humidity levels is presented.

1. In the material agglomerated under the influence of moisture, changes in strength, and in structure take place, and the powder becomes a habitat for fungi.

2. As the moisture content of the samples increases up to a point of 25 and 20% respectively, the degree of caking increases. The absorption of ambient water also contributes to the strength of the agglomerates.

3. The analysis of FTIR spectra confirmed the sensitivity of the 900-1200 cm^{-1} region to the water content of the material, which was observed in the form of numerous shifts and changes in the intensity of the peaks. It was shown that caking also affects the crystalline fractions of potato starch and wheat flour.

4. The growth of fungi can have an influence over the loss of starch strength, as well as decreasing its degree of crystallinity.

This work draws attention to the influence of moulds in the caking process and to changes in the behaviour of potato starch and wheat flour during the formation of agglomerates. Another issue worth pursuing in future research should be a better understanding of the mechanisms responsible for caking and its assessment under controlled conditions similar to those prevailing in warehouses and an investigation of the conditions that prevent the development of microbes. It is suggested that the study should take place over a longer time period in order to more thoroughly evaluate caking phenomena.

Conflict of interest: The Authors do not declare conflict of interest.

REFERENCES

Abdullah N., Nawawi A., and Othman I., 2000. Fungal spoilage of starch-based foods in relation to its water activity (aw). J. Stored Prod. Res., 36, 47-54. https://doi.org/10.1016/s0022-474x(99)00026-0

Alvani K., Qi X., Tester R.F., and Snape C.E., 2018. Physico-chemical properties of potato starches. Food Chemistry, 125, 958-965. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.09.088

Arifin R., Dewanti-Hariyadi R., Hariyadi P., and Fardiaz D., 2014. Profile of microorganisms and amylose content of white corn flours of two local varieties as affected by fermentation process. 2nd Int. Conf. Food and Agricultural Sciences, IPCBEE, November 12-14, Auckland, New Zealand, 77, 13. https://doi.org/10.4236/fns.2014.521215

Bashir K. and Aggarwal M., 2017. Physicochemical, thermal and functional properties of gamma irradiated chickpea starch. Int. J. Biol. Macromol., 97, 426-433. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.01.025

Berghofer L.K., Hocking A.D., Miskelly D., and Jansson E., 2003. Microbiology of wheat and flour milling in Australia. Int. J Food Microbiol., 85, 137-149. https://doi.org/10.1016/s0168-1605(02)00507-x

Bröckel U., Whal M., Kirsch R., and Feise H.J., 2006. Formation and growth of crystal bridges in bulk solids. Chem. Eng. Technol., 29, 691-695. https://doi.org/10.1002/ceat.200600066

Buléon A., Colonna P., Planchot V., and Ball S., 1998. Starch granules: structure and biosynthesis. Int. J. Biol. Macromol., 23, 85-112. https://doi.org/10.1016/s0141-8130(98)00040-3

Carpin M., Bertelsen H., Bech J.K., Jeantet R., Risbo J., and Schuck P., 2016. Caking of lactose: A critical review. Trends Food Sci. Technol. 53, 1-12. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.04.002

Carr R.L., 1965. Classifying flow properties of solids. Chem. Eng., 72, 69-72.

Chen M., Wu S., Xu S., Yu B., Shilbayeh M., Liu Y., Zhu X., Wang J., and Gong J., 2018. Caking of crystals: Characterization, mechanisms and prevention. Powder Technol., 337, 51-67. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.04.052

Chung M.S., Ruan R.R., Chen P., Chung S.H., Ahn T.H., and Lee K.H., 2000. Study of caking in powdered foods using nuclear magnetic resonance spectroscopy. J. Food Sci., 65, 134-138. https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2000.tb15968.x

Chung M.S., Ruan R., Chen P., Kim J.H., Ahn T.H., and Baik C.K., 2003. Predicting caking behaviors in powdered foods using a low-field nuclear magnetic resonance (NMR) technique. Lebensm. Wiss. Technol., 36, 751-761. https://doi.org/10.1016/s0023-6438(03)00096-3

Cuq B., Rondet E., and Abecassis J., 2011. Food powders engineering, between knowhow and science: Constraints, stakes and opportunities. Powder Technol., 208, 244-251. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.08.012

Dankar I., Haddarah A., Omar F.E.L., Pujola M., and Sepulcre F., 2018. Characterization of food additive-potato starch complex by FTIR and X-ray diffraction. Food Chem., 260, 7-12. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.03.138

Dar M. Z., Deepika K., Jan K., Swer T. L., Kumar P., Verma R., Verma K., Prakash K., Jan S., and Bashir K., 2018. Modification of structure and physicochemical properties of buckwheat and oat starch by ɣ-irradiation. Int. J. Biol. Macromol., 108, 1348-1356.

Descamps N., Palzer S., Roos Y.H., and Fitzpatrick J.J., 2013. Glass transition and flowability/caking behaviour of maltodextrin DE 21. J. Food Eng., 119, 809-813. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.06.045

Fitzpatrick J.J., Descamps N., O'Meara K., Jones C., Walsh D., and Spitere M., 2010. Comparing the caking behaviours of skim milk powder, amorphous maltodextrin and crystalline common salt. Powder Technol., 204, 131-137. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.07.029

Fitzpatrick J.J., Descamps N., O'Meara K., O'Callaghan E., and O'Flynn J., 2008. A force-displacement tester for investigating the caking of powders. Proc. Int. Symp. Reliable Flow of Particulate Solids IV, June 10-12, Tromsø, Norway, RELPOWFLO IV, 600-605.

Fitzpatrick J.J., O'Connor J., Cudmore M., and Dos Santos D., 2017. Caking behaviour of food powder binary mixes containing sticky and non-sticky powders. J. Food Eng., 204, 73-79. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.02.021

Freeman T., Brockbank K., and Armstrong B., 2015. Measurement and quantification of caking in powders. Procedia Eng., 102, 35-44. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.01.104

Guo P., Yu J., Copeland L., Wang S., and Wang S., 2018. Mechanisms of starch gelatinization during heating of wheat flour and its effect on in vitro starch digestibility. Food Hydrocolloids, 82, 370-378. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.04.012

ISO 21527: **2009.** Microbiology of food and animal feeding stuffs – Horizontal method for the enumeration of yeasts and moulds. Polish Committee for Standardization. https://doi.org/10.3403/bsiso21527

Mannaa M. and Kim K.D., 2017. Influence of temperature and water activity on deleterious fungi and mycotoxin production during grain storage. Mycobiology, 45(4), 240-254. https://doi.org/10.5941/myco.2017.45.4.240

Moorthy S.N., Andersson L., Eliasson A., Santacruz S., and Ruales J., 2006. Determination of Amylose content in different starches using modulated differential scanning calorimetry. Starch/Stärke, 58, 209-214. https://doi.org/10.1002/star.200500438

Nawrocka A., Krekora M., Niewiadomski Z., and Miś A., 2018. Characteristics of the chemical processes induced by cellulose in the model and gluten dough studied with application of FTIR spectroscopy. Food Hydrocolloids, 85, 176-184. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.07.020

Nawrocka A., Miś A., and Niewiadomski Z., 2017. Dehydratation of gluten matrix as a result of dietary fibre addition – A study on model flour with application of FT-IR spectroscopy. J. Cereal Sci., 74, 86-94. https://doi.org/10.1016/j.jcs.2017.02.001

Pereira A.P.M. and Sant'Ana A.S., 2018. Diversity and fate of spore forming bacteria in cocoa powder, milk powder, starch and sugar during processing: A review. Trends Food Sci. Technol., 76, 101-118. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.04.005

Piecyk M. and Godlewska M., 2009. The effect of isolation and thermal treatment on the digestibility of the pea starch (in Polish). Nauka Przyr. Technol., 3, 4.

Sautour M., Soares Mansur C., Divies C., Bensoussan M., and Dantigny P., 2002. Comparison of the effects of temperature and water activity on growth rate of food spoilage moulds. J. Ind. Microbiol. Biotechnol., 28, 311-315. https://doi.org/10.1038/sj.jim.7000248

Siemion P., Jabłońska J., Kapuśniak J., and Kozioł J.J., 2004. Solid state reactions of potato starch with urea and biuret. J. Polym. Environ. 12, 247-255. https://doi.org/10.1007/s10924-004-8152-2

Themeier H., Hollmann J., Neese U., and Lindhauer M.G., 2005. Structural and morphological factors influencing the quantification of resistant starch II in starches of different botanical origin. Carbohydrate Polymers, 71, 245-252. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.02.017

Wang S., Wang S., Guo P., Liu L., and Wang S., 2017. Multiscale structural changes of wheat and yam starches during cooking and their effect on in vitro enzymatic digestibility. J. Agric. Food Chem., 65(1), 156-166. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b04272

Warren F.J., Gidley M.J., and Flanagan B.M., 2016. Infrared spectroscopy as a tool to characterize starch ordered structure – a joint FTIT-ATR, NMR, XRD and DSC study. Carbohydrate Polymers, 139, 35-42. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.11.066

Zafar U., Vivacqua V., Calvert C., Ghadiri M., and Cleaver J.A.S., 2017. A review of bulk powder caking. Powder Technology, 313, 389-401. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.02.024

Zhu F., 2018. Relationships between amylopectin internal molecular structure and physicochemical properties of starch. Trends Food Sci. Technol.,78, 234-242. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.05.024

7.2 Tekst publikacji 2

materials

MDPI

Article

Influence of Long-Term Storage on the Caking Properties Determined in Punch Test and Fungal Contamination of Potato Starch and Wheat Flour

Justyna Wajs, Jacek Panek, Magdalena Frąc and Mateusz Stasiak *

Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences, Doświadczalna 4, 20-290 Lublin, Poland; j.wajs@ipan.lublin.pl (J.W.); j.panek@ipan.lublin.pl (J.P.); m.frac@ipan.lublin.pl (M.F.)
* Correspondence: m.stasiak@ipan.lublin.pl

Abstract: The presented results are an attempt to identify the changes taking place during a punch test experiment and the development of fungal impurities of powdered food materials over long-term storage at 75% RH. The potato starch and wheat flour market has a large share of the global production of bulk materials. The growing interest in powdered food materials requires additional production expenditure. This is associated with an increase in storage time of the discussed product and providing it with the appropriate conditions. The samples of potato starch and wheat flour were stored in perforated containers in a climatic chamber at 75% humidity and 21 °C for five months and then samples were measured by a punch test in a Lloyd LRX materials testing machine. The graphs obtained in the potato starch punch test differed significantly from wheat flour. The thickening of potato starch was observed in the form of layers, while potato starch was uniformly thickened throughout the experiment. The conditions of 75% humidity and 21 °C can be described as the beginning of the caking process. In potato starch, linear sections were observed, which changed the length of their storage time and, additionally, was correlated with the appearance of fungal contamination. These results may suggest the influence of fungi on the phenomenon of bulk material caking.

Keywords: punch test; powder materials; mechanical properties; fungal spoilage; powder quality

check for updates

Citation: Wajs, J.; Panek, J.; Frąc, M.; Stasiak, M. Influence of Long-Term Storage on the Caking Properties Determined in Punch Test and Fungal Contamination of Potato Starch and Wheat Flour. *Materials* **2021**, *14*, 331. https://doi.org/10.3390/ma14020331

Received: 7 December 2020
Accepted: 8 January 2021
Published: 11 January 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

1. Introduction

Statistics show that the consumption of wheat flour in 2018 reached 385 million tons, while the potato starch world market reached 3.7 million tons. Both of these food powders play an important role not only in the food industry, but also in other industries such as pharmacy, the textile and paper processing as well as the chemical industry. Moreover flour and starch are increasingly being proposed as carriers for microorganisms in production of biopreparation for agricultural use [1,2]. The growing interest in potato starch and wheat flour requires additional production expenditure, which is associated with an increase in the storage of these products and providing them with appropriate conditions. Long-term and poor storage of the material may affect the quality of the products [3]. In the case of some raw materials, such as fruit, it may also involve changes in flavor parameters [4]. Therefore, it is extremely important to maintain optimal conditions and forms of controlling them by using modeling and simulation methods. This can contribute to a better understanding of the material behavior during the technological process [5]. Food powders are very sensitive to temperature and humidity. Too high humidity can result in adsorption of water by material particles and cause a decrease in the flowability of the material and, in particular cases, even cause caking of the material [6–8].

Additional problems associated with improper storage conditions that result in the deterioration of product quality are biological agents. One of them is microorganisms, especially molds, whose spores can be present at any stage of the production process.

When temperature and humidity exceed to the minimum limit for the development of microorganisms, they start to grow. For mold, the lower limit of relative humidity can start from 60–70% [9]. Therefore, it is necessary to maintain proper storage conditions of the material throughout the entire processing process. For powders, it is assumed that the optimal warehouse temperature should be 15 °C and humidity about 55–65% [10]. Exceeding these limits can promote the development of mold and also cause condensation of material on the walls of storage vessels.

The most recent research described in the scientific literature is focused on the issues concerning the influence of humidity on physical parameters of powders and changes in their composition, as well as their influence on powder flowability and caking degree. Methods used to assess caking may include rheometric tests [11], blowing tester [12], compression and destruction tests [13,14], sample penetration tests [6,15], as well as other experimental methods and their modifications. In our research we used penetration test. The punch test method, which was originally proposed by Manahan, Argon, and Harling [16], was used to characterize metal elements in the power industry. Currently, this method is used and developed for different branches such as the evaluation of plastic properties [17] or in the evaluation of powder materials such as milk powder [15] or sucrose [12], as well as modifications of this method based on the same principle of operation are used for hardness and texture testing [18,19].

There are also studies on water activity and microbiological impurities in powders. Abdullah et al. [20] studied the effect of water activity on the degree of fungal contamination during storage on six starch-based food products. Sautour et al. [21] conducted studies on the effect of temperature and water activity of isolates from pastry products. However, there is a lack of experiments that combined the study of mechanical properties with the microbiological aspect of food powders. In our previous work [22], we tried to find a relationship between cake strength of agglomerates, structural changes, and fungal contamination during short-term storage in high humidity. This study is a continuation of mention topic, which was never examined according our best knowledge. For this purpose, we performed caking tests over a longer period of time and under lower humidity conditions, in order to mimic the standard conditions in the environment where these type of powders are stored. Penetration tests were carried out to determinate the degree of contamination tested materials with fungi and to try to link observed changes with the results of the penetration tests, which has not been undertaken in the literature so far.

In this study, we are focused on the relationship between the degree of caking of food powders correlated with the development of fungal impurities during long-term storage in the highest humidity limit accepted as safe in typical warehouses (RH 75%). The determination of the caking was examined by the punch test. The aim of this study was to evaluate the changes in potato starch and wheat flour during the punch test after storage them under controlled conditions. Additionally, related occurred changes to fungi contamination of the tested material, as well as to assess and identify the depth of caking in material samples. Powders, which are the most commonly used materials in the loose materials industry, have been selected for testing based on their different properties. Potato starch is a more homogeneous system, while wheat flour has other ingredients besides starch. In addition, these materials have a different morphological structure of molecules, so both of them, although they belong to powders, represent different properties.

2. Materials and Methods

Potato starch (PPZ, Trzemeszno, Poland) and wheat flour type 500 (Młyn Szczepanki, Łasin, Poland) were used in the study. The materials were dried in a SUP-30 laboratory dryer (Wamed, Warsaw, Poland) to a maximum moisture content of 3% $\pm$ 0.5. The process of drying the powders to achieve the aforementioned humidity level was aimed at unifying the water content of the samples, so that in each sample the initial water content was at the same low level. Humidity measurements were performed using Mettler Toledo HG63 moisture analyzer (Laboratory and Weighing Technologies, Greifensee, Switzerland).

Cylindrical perforated vessels with a diameter of 24 mm, a height of 30 mm and mesh diameter 1.5 mm were used in the study, the purpose of which was to maximize the exposition of the material to humidity. The perforated cylinders had previously been sterilized in an autoclave (FVG2, Fedegari Autoklaven AG, Switzerland) to eliminate microorganisms originating from the vessel. The prepared materials were sieved through a sieve into measuring vessels to create more homogeneous deposit. Each vessel was completely filled with powder, whose net weight was about 6 g. Next, prepared samples were stored in a climatic chamber (HCP240, Memmert, Germany) at 75% humidity and 21 °C for five months. These conditions were intended to resemble the upper limit of the conditions prevailing in warehouses [9,10]. The measurements in the first phase (first 30 days) of the experiment were performed every two days, and then once a week. On each of the selected days, the measurements were taken in three repetitions. The control samples for both materials were dried to a maximum of 3% humidity and not stored. They were marked as day 0.

The procedure of measurement by means of a punch test is based on the method presented by Wajs et al. (2020) (Figure 1). The samples of material in perforated containers after prescribed storage time were tested in Lloyd LRX Materials Testing Machine and using Lloyd Nexygen software (Lloyd Instruments Ltd, Hampshire, UK). In the experiment, a 50 N load cell was used with a cylindrical shape indenter connected (diameter 5 mm and length 14 mm). The indenter moved into the material at a constant speed of 30 mm min^{-1}. The measurement started when the indenter touched the surface of the material in the vessel and was carried out until a depth of 14 mm.

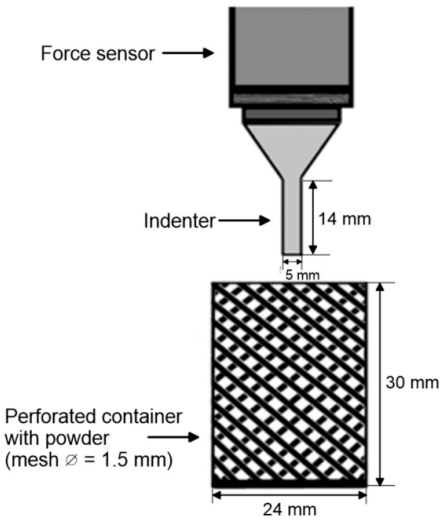


Figure 1. The measurement scheme of the punch test [22].

Measurement of the degree of fungal contamination was assessed based on the determination of the number of yeasts and molds by counting colonies according to the protocol described in the ISO 21527:2009 [23]. Samples after storage for prescribed days were collected, homogenized (Biocorp, Warsaw, Poland) and then diluted 10-fold in distilled water. A serial of dilutions were made and 100 µL of suspension was plated on sterile potato dextrose agar (PDA) medium (BioMaxima, Lublin, Poland) prepared in a Petri dish. The spread-plate technique with an L-shaped plastic, sterile pad was used to spread dilutions on the PDA medium. The prepared material was incubated for seven days at 25 °C. A 10^{-1} dilution was chosen for the analysis, from which the colonies were counted after five days as recommended by the standard. The measurements were made in triplicate. After

counting, the grown colonies were converted to colony forming units (CFU) per gram of dry matter (CFU g^{-1}) of tested material.

The obtained results were calculated with averages together with standard deviation, and then analysis of variance was carried out using software Statistica (v.13, StatSoft, Cracow, Poland). Information on the statistical significance was given as 0.95 confidence intervals shown as dotted lines on the graphs. *p*-value is the calculated probability (or level of statistical significance; $p < 0.05$ means statistically significant). A moving average was used to assess the development of fungal contamination. The use of a moving average was to mitigate the impact of random fluctuations in the results. The obtained CFU results were analyzed every six periods. Additionally, a matching line was inserted with the 95% confidence intervals (dotted lines).

3. Results and Discussion

In the first stage, the runs of the punch test were analyzed to estimate changes of the strength value that characterized the studied materials. Among the obtained graphs representing the discussed features of both powders, we could distinguish groups characterized by similarity. Three types of graphs describing potato starch were obtained. The model groups of the graphs presented in Figure 2 represent typical graphs obtained in the experiment.

The potato starch graphs are characterized by specific points that can be observed in each of them. Peak loads are the maximum values of periodic increases in strength, which are related to the gradual compaction of the material. The diagrams also show the first increase and the second increase, which describe the approximately linear sections of the increase between the peaks. Type A was characterized by one peak and one linear increase. This type of graph can be observed from days 1–7. From day 9, type B diagrams have been selected. They appeared until day 84 and were characterized by the presence of two peaks and two linear increases in force values. For the period over 84 days, type C graphs appeared. At the beginning, they were characterized by three peaks, while from day 114 of storage, another additional peak started to appear. Additionally, during the whole experiment in potato starch, a linear increase was observed after the first peak. The second growth developed over time and resembled an exponential function. The wheat flour treatments are markedly different from those observed for potato starch (Figure 3). Different model diagrams for time intervals cannot be distinguished here. The control sample (material dried to 3%, not stored) is slightly different from the others. In each run, one peak could be observed immediately after the start of the measurement. This is the moment when the sensor breaks through the powder surface. Then the force decreases sharply. In the control sample, the further part of the graph runs almost parallel to the x-axis without any further increase in force, while in the following days of storage the increase is also linear, however, increases in force can be observed. Only in some cases, in the final phases of the graph, disturbances were visible, but they decreased during storage time.

Along with the time of storage in elevated humidity, the potato starch is compacting and strengthening, resulting in an increasing number of peaks. The first peak load appears throughout the experiment and takes very low values up to 1 N. It was observed at a similar depth not exceeding 1.5 mm. It is, therefore, bound to the surface of the powder, and its values suggest the moment of penetration through the potato starch surface. The penetration tests of lumped skimmed milk powder [15] also showed an increase in strength at a depth of up to 1 mm, followed by a secondary increase. This suggests that also in this case we are dealing with a surface puncture of the powder. The strength graphs for wheat flour differed significantly from potato starch. During wheat flour strength measurements, no increased number of peaks was observed. This means that the caking in this material is uniform throughout the sample volume, while in potato starch the clumping is in layers. The punch test measurements in wheat flour showed single peaks at the beginning of the measurement. This sudden jump in the value is the moment when the sensor breaks

through the powder surface. Statistical analysis of peak strength values between individual days did not show significant differences. The maximum peaks from wheat flour did not exceed 0.06 N (Figure 4). These low values of surface strength of the powder layer are characteristic for these type of materials, while the strength of other materials such as fruit and vegetable tissues [24] show much higher values. Additionally, the first initial peak can be observed in plastic or metal punch tests [17,25], where the initial values differ significantly from those of powders. The maximum strength values for wheat flour (Figure 4) were obtained in the final phases of the graphs at the end of the measurements and at the same time they were the end of linear increases. The obtained maximum values ranged from 0.1 to 0.2 N and showed weak (r = 0.2107) linear correlation with storage time. Similar strength values for wheat flour were obtained by Fitzpatrick et al. [26]. In their studies, wheat flour was exposed to 76% RH. The measurement was done at a rod diameter of 5 mm, which was moved downwards with a constant speed of 30 mm/min through the thin layer of material (7 mm). After six days, the force measurement showed a value of 0.17 N, which is very similar to the result obtained in our experiment. Therefore, after storing wheat flour in the 75% humidity we can expect strength values in the range of 0.1 to 0.2N. Such a low strength value may be the result of the physical properties of this material. Wheat flour belongs to "non-sticky" powders and the moisture content provided in both experiments is not sufficient to form cohesive bridges between its molecules to increase strength [26]. Similarly, in the experiment with 100% air moisture content of wheat flour, there was a continuous increase of strength over the period of time and significantly lower values than in potato starch. This result may be associated with insufficient possibility to form bonds between the particles and weaker tendency to caking [22].

From the ninth day of storage, a second peak was observed in measurements of potato starch. Until the 78th day, it appeared irregularly at 4–13 mm depths, after the 78th day the peak depth decreased and it appeared more regularly at 5–7 mm. During the whole experiment, it took values from 1 N to 5 N. In addition, in the first and second peak, we can observe an increase in strength up to 18 days, which may be associated with an increase in material density. No further significant changes in these peaks may suggest that after this time a stabilized material layer was formed. After day 84, thickening of potato starch and the formation of the next layers were observed, which can be plotted as the third peak and from day 114 onwards as the fourth peak. The third peak load is the only peak that showed a downward trend in force values. This decrease may be related to the formation of the next layer of material (the fourth peak). In the case of peaks 1 and 2, the values increased slightly, until the moment of stabilization of the material's core and the appearance of three peaks. When the third layer of material forms, the situation is similar. In the initial days of its appearance, the values will be at a similar level, but over time they do not stabilize and their value decreases due to giving way to the next peak and moving closer to the surface. In addition to the above-mentioned downward trend of mean values of the third peak, among the remaining peaks no statistically significant differences in the matching lines were observed and no correlation between the variables was shown. The resulting layers of material and increasing force values suggest that under the influence of storage with increased humidity, the material became more stable and gained strength. The layering and the thickening of potato starch can be the beginning of the caking process. This means that conditions of 75% humidity and 21 °C can be the beginning of the caking process. A similar conclusion was drawn by Billings et al. [12]. They tested samples of sucrose using punch test method. After three days in an environment with water activity above 0.75, an increase in strength occurred. The samples tested by them showed higher strength with an increase in humidity. This study showed that in sucrose samples caking can be initiated already in conditions with water activity above 0.75, but only above 0.8 does it become significant. A similar conclusion was drawn in our previous studies [22]. In high humidity higher strength values were observed in both wheat flour and potato starch. Additionally, increases in strength occurred much earlier than in the results presented in this study, which indicates the occurrence of caking. In our results, the presence of a few peaks in

potato starch may also suggest the start of the caking phenomenon, however, similarly to the Billings et al. [12] study, above these values they begin to be significant.

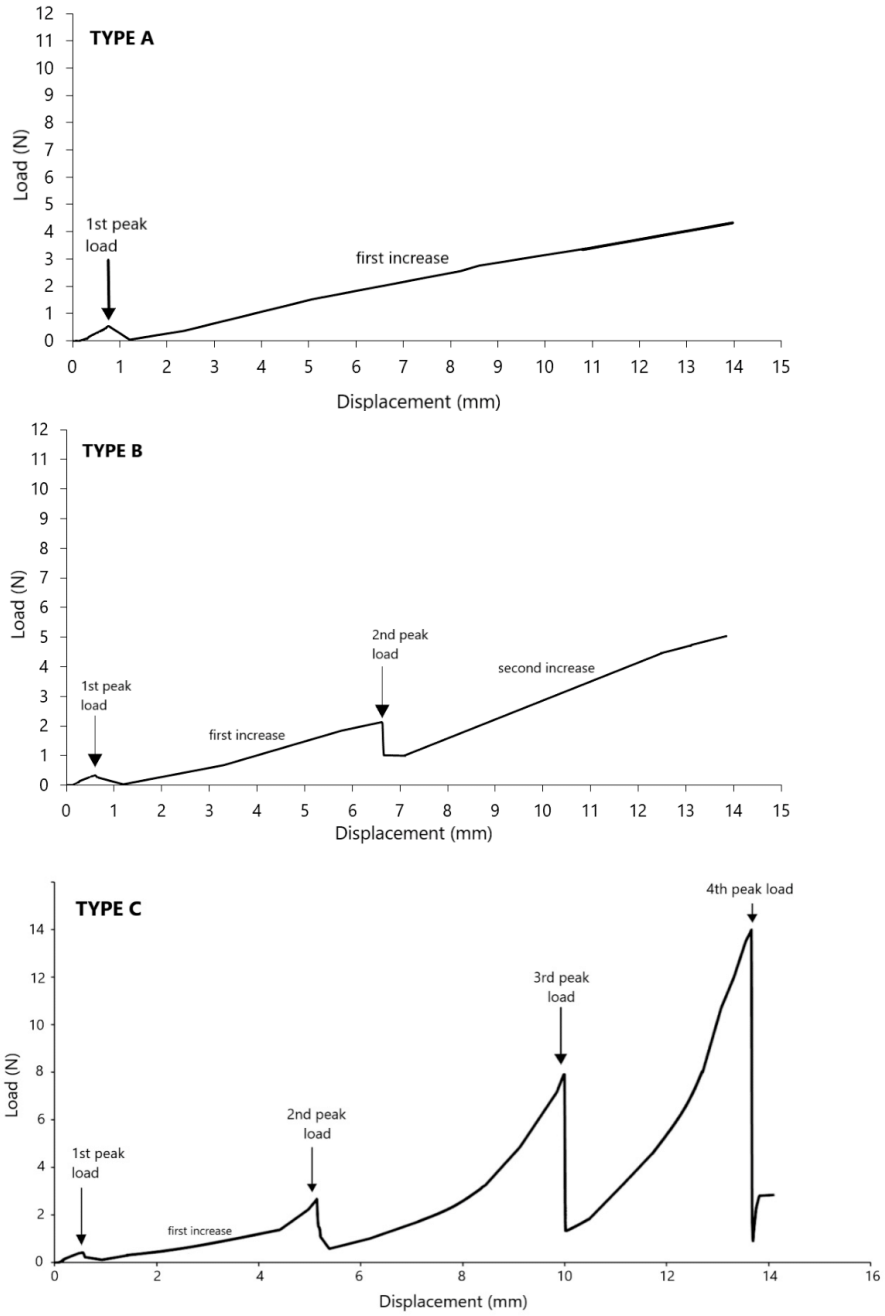


Figure 2. Model experimental runs of the punch test of the potato starch.

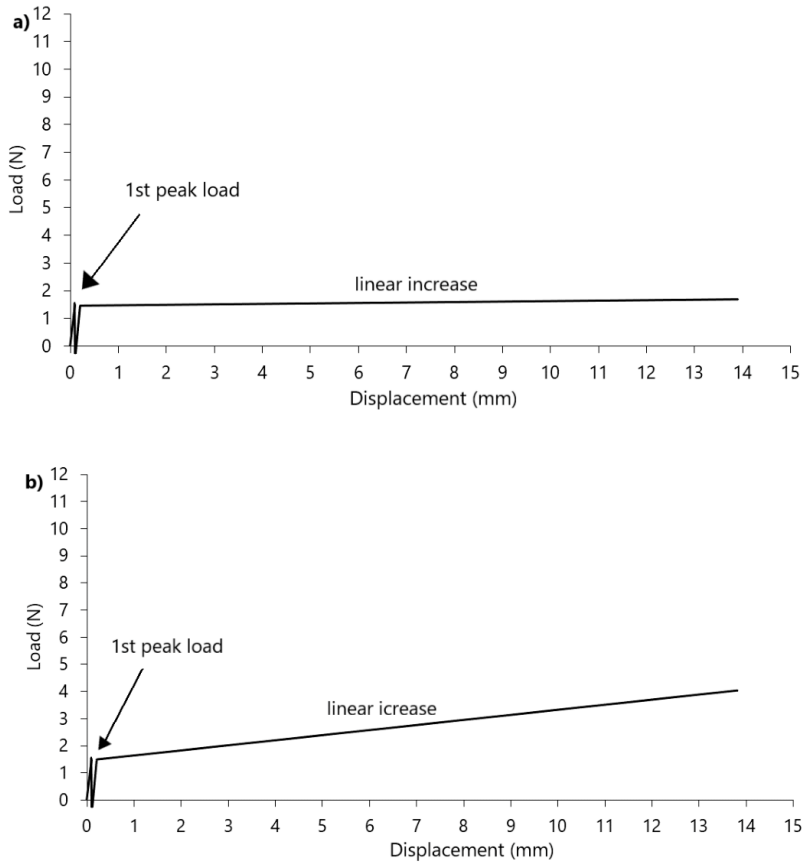


Figure 3. Model experimental runs of the punch test of the wheat flour: (**a**) control sample, (**b**) graph of other measurements.

A similar comparison of conditions of 100% RH and 76% at 20 °C was carried out by Fitzpatrick et al. [14] on skim milk powder. Additionally, in these studies, the difference in cake strength values was observed due to exposure of the material on different humidity. As a result of the penetration test and force measurement performed by the authors, different maximum cake strength values for 76% RH and 100% RH (6 N and 10 N, respectively) can be observed. The cake strength values, in this case, are almost twice as high. Comparing the maximum cake strength values of potato starch obtained in this study (about 16 N) in conditions of 75% RH and the strength value obtained in the study Wajs et al. [22] in conditions of 100% RH (about 30N), we can conclude that the strength, in both cases, almost doubled. Potato starch and skimmed milk powder belong to the so-called "sticky" powders, so we can assume that the powders belonging to this group will clump similarly, with cake strength values almost doubling concerning storage at 75% and 100% RH. This should be confirmed by additional studies.

An additional element that was observed in potato starch during the punch test were linear increases in strength. The analysis was based on the differences between the end of the growth and the start point. The calculated results are shown in Figures 5 and 6.

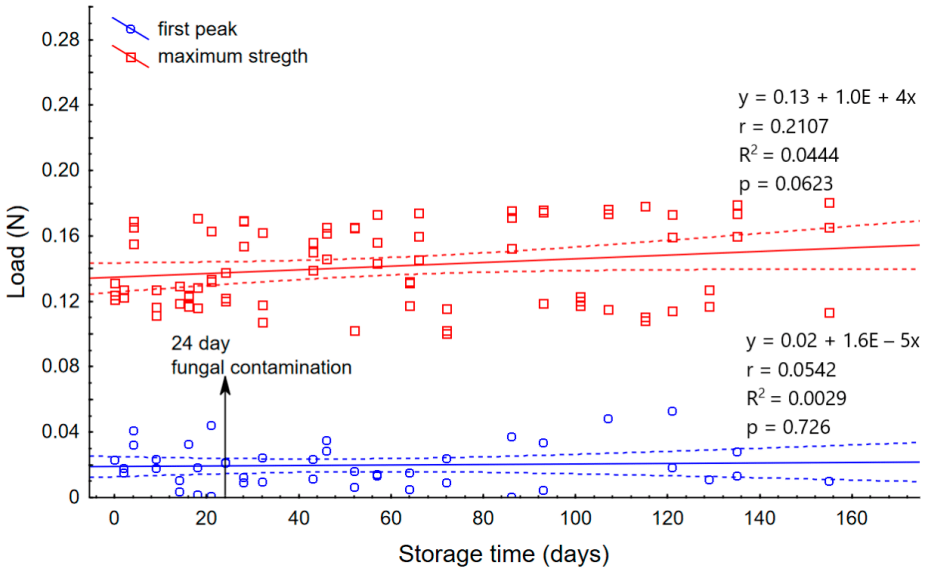


Figure 4. Average force values for the first peak and maximum force values for wheat flour. The dotted lines represent the 0.95 confidence intervals.

Both the first and second increase decreased during the time of storage of the tested potato starch. A linear matching function is also inserted into the chart, which also indicates that this distance is shortening. The shortening of the linear sections suggests that the material strengthening has become more homogenous.

Figure 5a shows the values obtained for the first linear increase that took place until day 114 and appeared after the first peak load. In the first days of the experiment, this section was about 8 mm long, while with the storage time, a shortening was observed. Statistical analysis showed high ($r = -0.759$) negative linear and significant ($p = 0.00$) correlation with the storage time. This correlation may result from the appearance of the next peaks in the following days as well as the second linear growth, which results in the shortening of the first linear segment. The situation is similar for the second linear growth. Additionally, here we can observed a strong ($r = -0.801$) negative linear and a significant ($p = 0.002$) correlation with the time of storage. However, this increase did not systematically appear during the measurements. This decrease can also be caused by the formation of the next layer of material, which is illustrated in the graphs as the fourth peak load. Another explanation for the shortening of the second increase may be the fact that fungal contamination appears at the same time as this decrease.

An increase in the strength of the second peak has been observed since the date of appearance of the fungus. It is known that moisture can affecting the density of the material. It may suggest that the development of microorganisms could also affect the density of the potato starch layer and, thus, increase the strength value. A similar effect was obtained in the work Wajs et al. [22], where the amount of fungal contamination affected changes in the strength of the resulting agglomerates. The shortening of the first linear growth is, therefore, the result of the appearance of a dense layer, observed as the second peak. The relationship between the amount of fungal contamination, the second strength peak, and the shortening of the linear growth in potato starch is particularly well visible in the period up to day 21 where there is a temporary decrease in both the strength of the layer and the number of fungi in materials. In the case of wheat flour, this analysis was also carried out (Figure 6). As in potato starch, the end and beginning of the linear section were taken into

account. Also in this case, a significant (p = 0.000) and a high (r = 0.710) linear correlation was observed between the linear section and storage time. The matching function indicates that the values of the linear growth section increased with the storage time and this is reflected in the graphs, as there were more disorders in the initial days of measurement in the end of the graphs. As the storage time passed, the test line was more "smooth", which may be related to the settling of wheat flour and its stabilization.

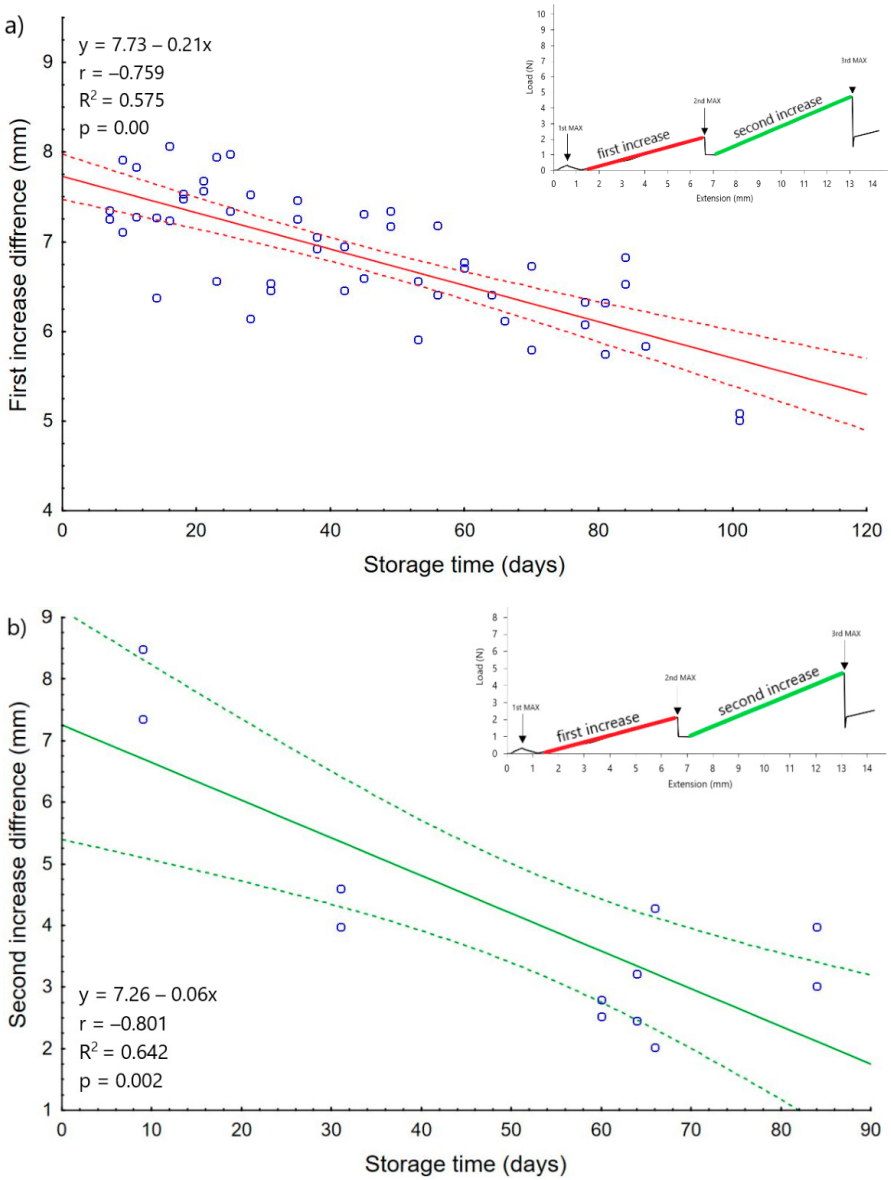


Figure 5. The average length of sections of the first (**a**) and second linear increase (**b**) of potato starch. The continuous line is the trend line, while the dotted lines are the 0.95 confidence interval.

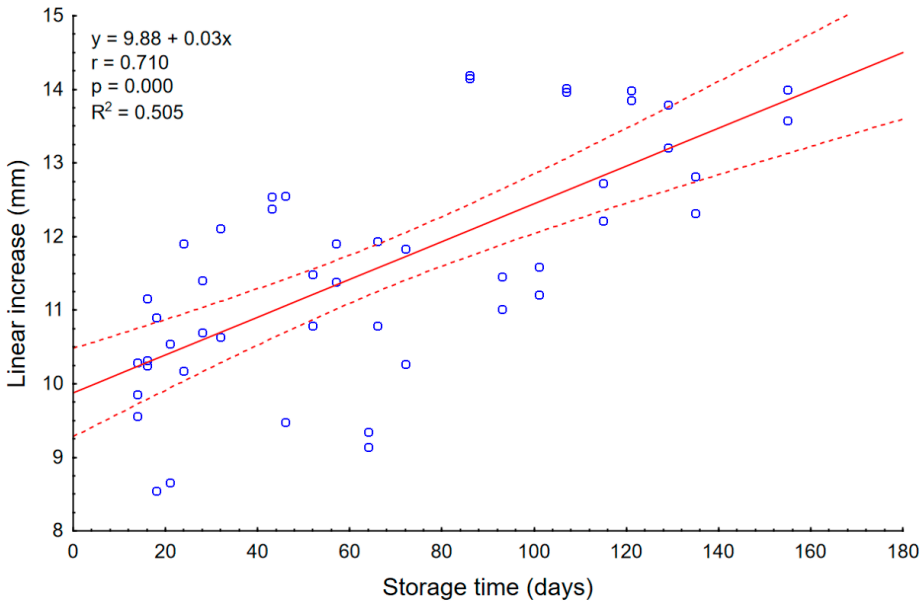


Figure 6. The average length of linear increase of wheat flour. The continuous line is the trend line, while the dotted lines are the 0.95 confidence interval.

The wheat flour charts are mainly characterized by linear growth. Only in the initial phase of measurement, a force peak was observed, which was related to the sensor breaking through the powder surface. However, it can be observed that the linear section in wheat flour was increasing, which differs from potato starch samples values. In the first days of measurements, where the material was not yet sufficiently thickened, the sensor pierced the powder surface rapidly. This resulting in a long time for the indenter to adapt to the material and, thus, the length of linear growth was shorter. With the storage time, the material has consolidated and less susceptible to the sensor hitting the surface. Teunou et al. [7] studied consolidated powders including wheat flour in different humidity. In the results obtained, they classified the flour as a cohesive difficult flow powder, whose flowability does not change significantly in 25–66% RH. It can be assumed that the 75% humidity used in the above-mentioned experiment also does not significantly affect wheat flour and it still behaves like a cohesive difficult flow powder. The absence of peaks and only one linear growth in wheat flour can correspond to the model created by Kang et al. [27]. According to their tests and the model elaborated, all force-depth curves can be translated into a pressure-depth standard curve, resulting from Archimedes' law. The results of their study suggest that the penetration of granular media will result in a non-linear initial phase and a later linear phase. In the presented experiment both wheat flour and potato starch represent non-linear phases and linear increases. According to Kang et al. [27], the differences in the transition to linear growths depend on the angle of internal friction of the powders tested and are a specific property of the bulk medium. Therefore, the curves obtained in this experiment may correspond to the model developed by them.

The different behavior of potato starch and wheat flour during the penetration test, resulting in distinct shapes of flow charts, a number of peaks, strength values, and linear growths may be due to the separate botanical origin of the materials and, consequently, other properties of the powders. Internal properties, specific for a particular powder, include, among others, parameters describing the morphology of particles, which can have a significant impact on the flow properties of powders. Fitzpatrick et al. [28] analyzed 13

powders with different parameters such as particle size, volume density, particle density and humidity. As a result, the materials were divided into groups and the results showed a significant influence of particle size and moisture on the flow properties of the powders. Molenda et al. [29] showed that potato starch has twice the particle diameter of wheat flour particles, and they also differ in shape. They also observed strong fluctuations in the stress-strain curve and slip-stick in potato starch, which may be the result of a wide range of particle size distributions (eight fractions), while small fluctuations were observed in wheat flour at three particle size fractions. The penetration tests using glass balls of different diameters have also shown that the particle size of the powder can be important for the degree of flowability. The greater the proportion of the fine fraction, the lower the powder flow rate, while an increase in the average particle size led to an increase in flow rate [30]. This means that particle size has an important role to play in material behavior [31]. Additionally, in the case of the studies presented in this article, changes may result from different particle size distributions in the tested materials. Furthermore, on the basis of the conducted experiments and available literature, it can be concluded that tests based on sensor penetration can be used to evaluate bulk flowability and caking degree in small powder samples [12,15,22,30,32].

Moreover, the analyzed materials differ in their chemical composition. In wheat flour, apart from starch, there are additional components such as vitamins, proteins and others [33] which may also affect the analyzed parameters. Additionally, the content of amylose and amylopectin, i.e., the components of starch grains, and their packaging are different in tuber and cereal starches, which may also result in different properties of starch [34].

The ratio of amylose to amylopectin, as well as the previously mentioned particle size and other physical and chemical properties, can also influence the behavior of starch in increased moisture [35]. This is related to the viscosity of starch and the compactness and form of phosphorus. Potato starch has the most phosphorus in the form of monoesters associated with amylopectin, which are responsible for viscosity. Phosphate groups on amylopectin also increase the swelling capacity of potato starch [34]. Thus, it can be concluded that in increased moisture, potato starch becomes more viscous and forms layers more easily. In addition, the viscosity is negatively correlated with the protein content, which means that wheat flour with more protein will have a lower viscosity than potato starch [34].

The degree of fungal contamination was determined as additional analysis of materials. Figure 7 shows the moving average for fungal contamination with a 0.95 confidence interval. The aim of the applied method was to level out fluctuations, which are very common in such analyses, and additionally to obtain smoother results and easier interpretation. The results show that the amount of mold increases with the storage time. However, this increase is not as high as in the results obtained in the experiment Wajs et al. [22], where one of the storage conditions was high ambient humidity (100% RH). The development of the fungus depends on environmental conditions such as water activity [21], where the most optimal conditions for mold development is an RH value of 85% and more [36]. Therefore, the low CFU values obtained in this experiment may be due to the shoulder of the appropriate conditions for growth. The fact that fungal contamination was very low in the materials tested may suggest that the storage conditions are suitable for these materials and prevent mold growth.

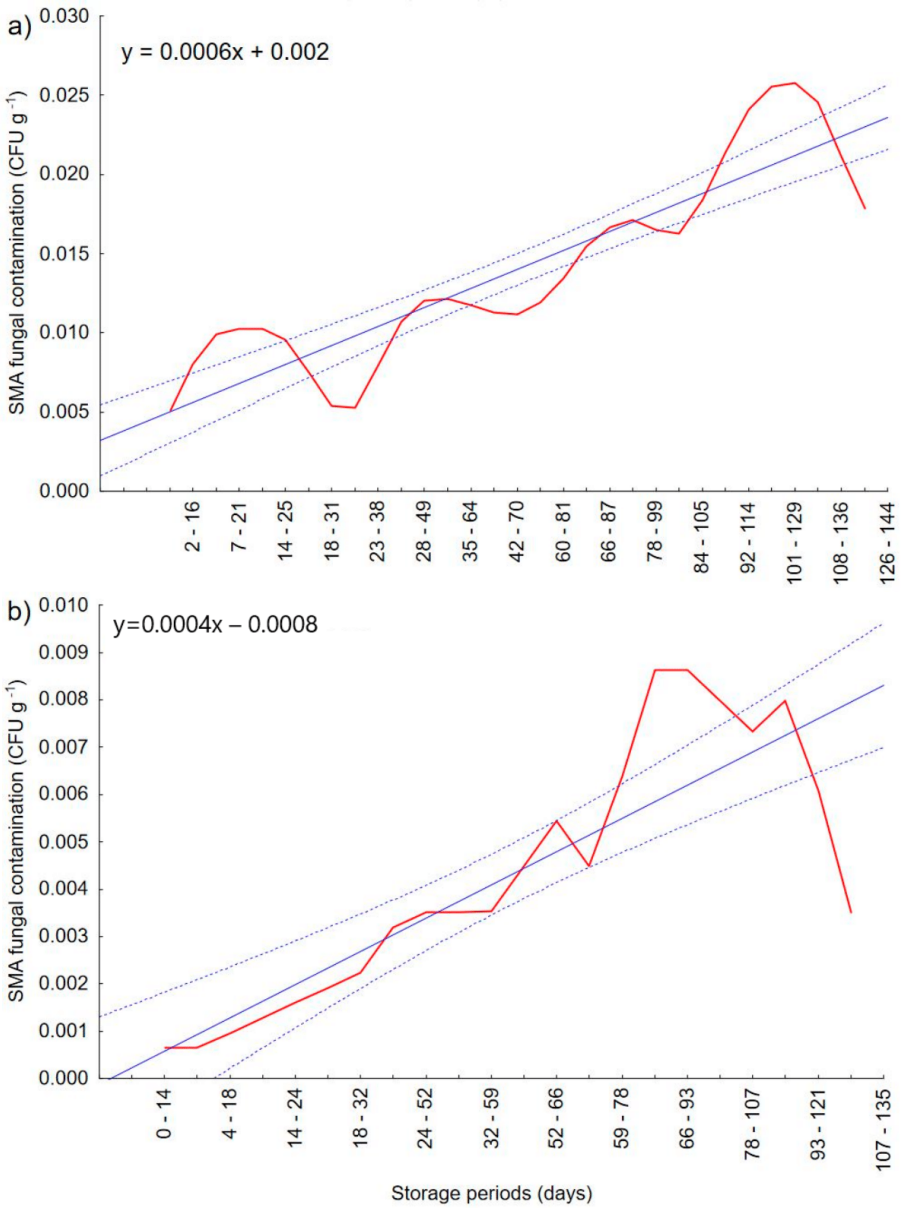


Figure 7. SMA (simple moving average) fungal contamination in (**a**) potato starch (**b**) wheat flour after. The blue continuous line is the trend line, while the dotted line is the 0.95 confidence interval.

The contamination of wheat flour with fungi was similar to that of potato starch. In wheat flour, the first appearance of fungal contamination at a very low level occurred on the 9th day, slightly earlier than in starch (14th day). This may be due to slightly better conditions for development than in potato starch, due to the compactness of additional ingredients such as proteins, vitamins, etc. [33]. It was observed that over time the number

of fungi increased. However, all the values were significantly lower than in potato starch, which is the opposite of the experiment carried out earlier [22], in which higher content of fungi occurred in wheat flour in high humidity conditions. Additionally, no correlation was observed between the strength obtained in the punch test and the number of microorganisms in potato starch and wheat flour. The opposite conclusions were obtained in the publication Wajs et. al. [22], where an increase in the number of molds significantly affected the decrease in agglomerate strength. In the case of this experiment, it is difficult to speak about the effect on caking. It may result from the previously mentioned too small number of fungal impurities. Based on the moving average graphs, it can be concluded that the upward trend in the number of microorganisms may continue and could affect caking over an even longer storage period. For this purpose, further studies are necessary.

4. Conclusions

The longer the potato starch was exposed to moisture, the higher the depth of the compacted material, which can be observed in the form of shortened linear growth segments and an increasing number of peaks.

The conditions of 75% humidity and 21 °C can be regarded as the beginning of the caking process. Adsorption of water from the environment contributes to an increase in the concentration of starch and the formation of material layers. As the moisture content of the material increases, the risk of caking in the material and settling on the walls of storage tanks increases.

Different punch test graphs in wheat flour and potato starch suggest that the caking process is different in both powders. The shortening of the linear growths and the zoom of the peaks in potato starch may show a gradual clumping at several points in the sample and then the joining of the resulting thickened layers, while the wheat flour is homogeneous in the entire volume of the sample.

The low strength values of wheat flour suggest that this material has a low affinity for caking under the given conditions.

The correlation of the shortening of the first linear growth section in potato starch, with the development of fungal contamination, may suggest that mold affects caking. However, the amount of mold in both wheat flour and potato starch is very low. To completely exclude or confirm the effect of fungal contamination on the caking phenomenon, an experiment with the above-mentioned powders should be carried out.

The increase of fungal impurities in the potato starch under the conditions of 21 °C 75% RH begins from day 42; therefore, it can be assumed that until this day the material is not microbiologically contaminated. However, this concerns mold and yeast only. After that time, to use the starch, the fungal contamination level of the material should be performed, and other groups of microorganisms should be tested.

Author Contributions: Conceptualization, J.W., M.S.; Investigation, J.W., M.S.; Methodology, J.W., J.P., M.F. and M.S.; Supervision, J.W., J.P., M.F. and M.S.; Validation, J.P., M.F. and M.S.; Visualization, J.W.; Writing—original draft, J.W.; Writing—review & editing, J.W., J.P., M.F. and M.S. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Data Availability Statement: Data sharing not applicable.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Lobo, C.B.; Tomás, M.S.J.; Viruel, E.; Ferrero, M.A.; Lucca, M.E. Development of low-cost formulations of plant growth-promoting bacteria to be used as inoculants in beneficial agricultural technologies. *Microbiol. Res.* **2019**, *219*, 12–25. [CrossRef] [PubMed]
2. Mącik, M.; Gryta, A.; Frąc, M. Biofertilizers in agriculture: An overview on concepts, strategies and effects on soil microor-ganisms. In *Advances in Agronomy*; Academic Press Inc.: Cambridge, MA, USA, 2020; pp. 31–87. [CrossRef]
3. Hrušková, M.; Machova, D. Changes of wheat flour properties during short term storage. *Czech J. Food Sci.* **2002**, *20*, 125–130. [CrossRef]

4. Farzaneh, V.; Ghodsvali, A.; Bakhshabadi, H.; Dolatabadi, Z.; Farzaneh, F.; Carvalho, I.S.; Sarabandi, K. Screening of the alterations in qualitative characteristics of grape under the impacts of storage and harvest times using artificial neural network. *Evol. Syst.* **2018**, *9*, 81–89. [CrossRef]
5. Farzaneh, V.; Ghodsvali, A.; Bakhshabadi, H.; Ganje, M.; Dolatabadi, Z.S.; Carvalho, I. Modelling of the Selected Physical Properties of the Fava Bean with Various Moisture Contents Using *Fuzzy Logic* Design. *J. Food Process Eng.* **2017**, *40*, e12366. [CrossRef]
6. Fitzpatrick, J.J.; Descamps, N.; O'Meara, K.; Jones, C.; Walsh, D.; Spitere, M. Comparing the caking behaviours of skim milk powder, amorphous maltodextrin and crystalline common salt. *Powder Technol.* **2010**, *204*, 131–137. [CrossRef]
7. Teunou, E.; Fitzpatrick, J.J. Effect of relative humidity and temperature on food powder.pdf. *J. Food Eng.* **1999**, *42*, 109–116. [CrossRef]
8. Chung, M.S.; Ruan, R.; Chen, P.; Kim, J.H.; Ahn, T.H.; Baik, C.K. Predicting caking behaviors in powdered foods using a low-field nuclear magnetic resonance (NMR) technique. *LWT Food Sci. Technol.* **2003**, *36*, 751–761. [CrossRef]
9. Cruz, J.; Diop, A. *Agricultural Engineering in Development: Warehouse Technique*; Fao Agricultural Services Bulletin: Rome, Italy, 1989.
10. Ou, Y.; Wang, X.; Liu, J. Warehouse multipoint temperature and humidity monitoring system design based on Kingview. In *AIP Conference Proceedings*; American Institute of Physics Inc.: College Park, MD, USA, 2017; p. 040009. [CrossRef]
11. Bode, A.A.C.; Verschuren, M.; Jansen, M.; Jiang, S.; Meijer, J.A.M.; van Enckevort, W.J.P.; Vlieg, E. Influence of anticaking agents on the caking of sodium chloride at the powder and two-crystal scale. *Powder Technol.* **2015**, *277*, 262–267. [CrossRef]
12. Billings, S.W.; Bronlund, J.E.; Paterson, A.H.J. Effects of capillary condensation on the caking of bulk sucrose. *J. Food Eng.* **2006**, *77*, 887–895. [CrossRef]
13. Röck, M.; Ostendorf, M.; Schwedes, J. Development of an Uniaxial Caking Tester. *Chem. Eng. Technol.* **2006**, *29*, 679–685. [CrossRef]
14. Fitzpatrick, J.J.; O'Callaghan, E.; O'Flynn, J. Application of a novel cake strength tester for investigating caking of skim milk powder. *Food Bioprod. Process.* **2008**, *86*, 198–203. [CrossRef]
15. Özkan, N.; Withy, B.; Chen, X.D. Effects of time, temperature, and pressure on the cake formation of milk powders. *J. Food Eng.* **2003**, *58*, 355–361. [CrossRef]
16. Manahan, M.P.; Argon, A.S.; Harling, O.K. The development of a miniaturized disk bend test for the determination of postirradiation mechanical properties. *J. Nucl. Mater.* **1981**, *104*, 1545–1550. [CrossRef]
17. Chandrasekaran, V.C.S.; Advani, S.G.; Santare, M.H. Influence of resin properties on interlaminar shear strength of glass/epoxy/MWNT hybrid composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2011**, *42*, 1007–1016. [CrossRef]
18. Král, M.; Pospiech, M.; Běhalová, H.; Dordevic, D.; Ošťádalová, M.; Tremlová, B.; Florkiewicz, A. Substitution of sodium chloride by salt microspheres in dough: Effect on dough rheological properties. *J. Texture Stud.* **2018**, *49*, 456–463. [CrossRef]
19. Szafrańska, J.O.; Muszyński, S.; Sołowiej, B.G. Effect of whey protein concentrate on physicochemical properties of acid casein processed cheese sauces obtained with coconut oil or anhydrous milk fat. *LWT* **2020**, *127*, 109434. [CrossRef]
20. Abdullah, N.; Nawawi, A.; Othman, I. Fungal spoilage of starch-based foods in relation to its water activity (a(w)). *J. Stored Prod. Res.* **2000**, *36*, 47–54. [CrossRef]
21. Sautour, M.; Soares Mansur, C.; Divies, C.; Bensoussan, M.; Dantigny, P. Comparison of the effects of temperature and water activity on growth rate of food spoilage moulds. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2002**, *28*, 311–315. [CrossRef]
22. Wajs, J.; Bańda, M.; Panek, J.; Nawrocka, A.; Frąc, M.; Stasiak, M. Influence of storage under unfavourable conditions on the caking properties and fungal contamination of potato starch and wheat flour. *Int. Agrophys.* **2020**, *34*, 203–211. [CrossRef]
23. ISO 21527: 2009; *Microbiology of Food and Animal Feeding Stuffs—Horizontal Method for the Enumeration of Yeasts and Moulds*; Polish Committee for Standardization: Warsaw, Poland, 2009.
24. Shiu, J.W.; Slaughter, D.C.; Boyden, L.E.; Barrett, D.M. Effect of the shear-to-compressive force ratio in puncture tests quantifying watermelon mechanical properties. *J. Food Eng.* **2015**, *150*, 125–131. [CrossRef]
25. Bruchhausen, M.; Holmström, S.; Simonovski, I.; Austin, T.; Lapetite, J.M.; Ripplinger, S.; de Haan, F. Recent developments in small punch testing: Tensile properties and DBTT. *Theor. Appl. Fract. Mech.* **2016**, *86*, 2–10. [CrossRef]
26. Fitzpatrick, J.J.; O'Connor, J.; Cudmore, M.; Dos Santos, D. Caking behaviour of food powder binary mixes containing sticky and non-sticky powders. *J. Food Eng.* **2017**, *204*, 73–79. [CrossRef]
27. Kang, W.; Feng, Y.; Liu, C.; Blumenfeld, R. Archimedes' law explains penetration of solids into granular media. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1–9. [CrossRef] [PubMed]
28. Fitzpatrick, J.J.; Barringer, S.A.; Iqbal, T. Flow property measurement of food powders and sensitivity of Jenike's hopper design methodology to the measured values. *J. Food Eng.* **2004**, *61*, 399–405. [CrossRef]
29. Molenda, M.; Stasiak, M.; Horabik, J.; Fornal, J.; Błaszczak, W.; Ornowski, A. Microstructure and mechanical parameters of five types of starch. *Polish J. Food Nutr. Sci.* **2006**, *15*, 161–168.
30. Stavrou, A.G.; Hare, C.; Hassanpour, A.; Wu, C.Y. Investigation of powder flowability at low stresses: Influence of particle size and size distribution. *Powder Technol.* **2020**, *364*, 98–114. [CrossRef]
31. Chen, M.; Zhang, D.; Dong, W.; Luo, Z.; Kang, C.; Li, H.; Wang, G.; Gong, J. Amorphous and humidity caking: A review. *Chin. J. Chem. Eng.* **2019**. [CrossRef]
32. Zafar, U.; Hare, C.; Hassanpour, A.; Ghadiri, M. Effect of strain rate on powder flow behaviour using ball indentation method. *Powder Technol.* **2020**, *380*, 567–573. [CrossRef]

33. Guo, P.; Yu, J.; Copeland, L.; Wang, S.; Wang, S. Mechanisms of starch gelatinization during heating of wheat flour and its effect on in vitro starch digestibility. *Food Hydrocoll.* **2018**, *82*, 370–378. [CrossRef]
34. Singh, N.; Singh, J.; Kaur, L.; Sodhi, N.S.; Gill, B.S. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chem.* **2003**, *81*, 219–231. [CrossRef]
35. Madsen, M.H.; Christensen, D.H. Changes in Viscosity Properties of Potato Starch During Growth. *Starch-Starke* **1996**, *48*, 245–249. [CrossRef]
36. Mannaa, M.; Kim, K.D. Influence of temperature and water activity on deleterious fungi and mycotoxin production during grain storage. *Mycobiology* **2017**, *45*, 240–254. [CrossRef] [PubMed]

7.3 Opis patentowy P.436420

RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **241621**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **436420**

(22) Data zgłoszenia: **21.12.2020**

(51) Int.Cl.
G01N 3/00 (2006.01)
G01N 3/08 (2006.01)
G01N 33/02 (2006.01)

(54) **Stanowisko do badania stopnia zbrylenia i wytrzymałości skonsolidowanych materiałów proszkowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
27.06.2022 BUP 26/22

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
07.11.2022 WUP 45/22

(73) Uprawniony z patentu:
INSTYTUT AGROFIZYKI IM. BOHDANA DOBRZAŃSKIEGO POLSKIEJ AKADEMII NAUK, Lublin, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
MATEUSZ STASIAK, Lublin, PL
JUSTYNA WAJS, Lublin, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Magdalena Tarała

PL 241621 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest stanowisko do badania stopnia zbrylenia i wytrzymałości skonsolidowanych materiałów sypkich, zwłaszcza proszków spożywczych, z uwzględnieniem warunków otoczenia, w szczególności wilgotności.

Każda zmiana właściwości materiału podczas przetwarzania może wiązać się ze zmianami parametrów fizycznych materiału, zmianami struktury i składu chemicznego, skutkując ryzykiem powstawania niepożądanych zjawisk obniżających jakość surowca. Jednym z niekorzystnych zjawisk zachodzących w przetwarzaniu materiałów sypkich jest zbrylanie. Dotychczasowa literatura prezentuje wiele metod służących określaniu wytrzymałości proszków. Istnieje jednak ciągła potrzeba poszukiwania nowych rozwiązań w celu określania stopnia zbrylania w materiale sypkim. Stopień zbrylenia indeksowany jest różnymi wielkościami fizycznymi określanymi przy pomocy stanowisk pomiarowych.

Z publikacji US5585569A znana jest aparatura i metoda oceny odporności sypkiego materiału na zbrylanie. Urządzenie zawiera komorę do umieszczania próbki materiału, komora ma kształt stożka. Dno komory stanowi wysuwana przesłona, a wewnętrzna ściana boczna komory posiada poprzeczne żebrowanie. Materiał w komorze konsolidowany – zbrylany jest za pomocą przyłożonego obciążenia. Poniżej wysuwanej przesłony umieszczona jest waga, do pomiaru ciężaru części próbki po przeprowadzonym zbryleniu i wysunięciu przesłony. Metoda pomiaru obejmuje etapy umieszczenia próbki materiału stałego o znanej masie, przykładania obciążenia ściskającego w celu zbrylenia części próbki, oddzielania niezbrylonej części próbki od zbrylonej części próbki po częściowej agregacji próbki i obliczenie wskaźnika stabilności materiału stałego przed zbrylaniem. Stabilność próbki indeksuje się poprzez określenie stosunku masy niezbrylonej części próbki do całkowitej masy próbki, albo masy niezbrylonej części próbki do masy zbrylonej części próbki. Rozwiązanie może nie zapewniać powtarzalnych pomiarów, mianowicie żebrowanie może zakłócić prawidłowe rozmieszczenie próbki materiału w próbce, mogą postawać pustki powietrzne, zatem uzyskane wyniki mogą być obarczone błędem.

W publikacji wzoru użytkowego CN205607751U przedstawiono urządzenie do badania zbrylenia nawozów sypkich pod kontrolowanym naciskiem. Urządzenie posiada ustawioną na podstawie komorę, w której umieszczana jest badana próbka. Próbka od góry ściskana jest górną płytą z dociskiem sprężynowym, pod kontrolowanym ciśnieniem.

Celem wynalazku jest zaproponowanie stanowiska pomiarowego, umożliwiającego wykonywanie badań z uzyskaniem powtarzalnych wyników. Pożądane jest, by istniała możliwość zapewnienia parametrów próbki, w szczególności parametrów wilgotnościowych o wartościach takich, jakie występują w rzeczywistych warunkach przechowywania materiału. Wyniki uzyskane z projektowanego stanowiska pomiarowego indeksowane będą do wartości siły.

Istota stanowiska do badania stopnia zbrylenia i wytrzymałości skonsolidowanych materiałów proszkowych, zawierającego naczynie do umieszczania próbki materiału i odważnik do konsolidacji, polega na tym, że zawiera pomiarowy pręt połączony linką z siłownikiem i wyposażony w czujnik siły. Stanowisko wyposażone jest w uchwyt podtrzymujący naczynie i uchwyt stabilizujący pomiarowy pręt. Naczynie ustawione jest na płytce, w której wykonane jest centrujące kołowe zagłębienie o wymiarach dopasowanych do wymiarów naczynia, a ponadto naczynie ma kształt cylindra i ma podstawę, w której wykonany jest centrujący otwór, dla wycentrowania pomiarowego pręta. Ściana boczna naczynia posiada perforację. Pomiarowy pręt ma kołowy przekrój poprzeczny i posiada na jednym końcu stożkowe zakończenie, a na powierzchni bocznej ma wykonane poziome dookólne żłobienia. Odważnik ma kształt walca o wymiarach podstawy dopasowanych do wymiarów naczynia i ponadto posiada wykonany środkowo przelotowy otwór do osadzenia na pomiarowym pręcie.

Korzystnie, dookólne żłobienia pomiarowego pręta mają trójkątny zarys i głębokość od 0,5 do 1,4 mm.

Korzystnie, uchwyt podtrzymujący naczynie i uchwyt stabilizujący pomiarowy pręt mocowane są na trzpieniu zamocowanym do płytki.

Stanowisko o budowie według obecnego wynalazku pozwala uzyskać powtarzalne wyniki, indeksowane do wartości siły. Dokładność pomiaru zapewniają elementy centrujące i uchwyty. Natomiast perforacja naczynia pozwala zwiększyć kontakt zawartego w nim materiału z otoczeniem. Dzięki temu ułatwione jest badanie próbek materiału przechowywanego w zwiększonej wilgotności otoczenia.

Stanowisko według wynalazku przedstawione zostało w przykładzie realizacji na rysunku, na którym:
Fig. 1 przedstawia schemat stanowiska,
Fig. 2 przedstawia naczynie w widoku perspektywicznym i przekroju wzdłużnym,
Fig. 3 przedstawia płytkę w przekroju poprzecznym,

Fig. 4 przedstawia pomiarowy pręt w widoku z boku,
Fig. 5 przedstawia obciążnik w przekroju poprzecznym.

Stanowisko do badania stopnia zbrylenia i wytrzymałości skonsolidowanych materiałów proszkowych, zawiera naczynie 1 do umieszczania próbki materiału, odważnik 2 do konsolidacji oraz pomiarowy pręt 3. Naczynie 1 ma kształt cylindra i ma podstawę 11, w której wykonany jest centrujący otwór 12, dla wycentrowania pomiarowego pręta 3. Naczynie 1 ma wykonaną perforację 13 o średnicy oczek 1,5 mm. Wysokość naczynia to 30 mm, średnica: 24 mm. Pomiarowy pręt 3 połączony jest rozłącznie linką 31 z siłownikiem 32 i wyposażony jest w czujnik siły 33. Pomiarowy pręt 3 ma kołowy przekrój poprzeczny i posiada na jednym końcu stożkowe zakończenie 34. Zakończenie 34 centrowane jest w centrującym otworze 12. Pręty pomiarowe 3 mają długość 93,7 mm oraz średnicę 4,82 mm i są wykonane w dwóch wariantach: ze stali nierdzewnej oraz tworzywa sztucznego. Na powierzchni bocznej pomiarowy pręt 3 ma wykonane poziome dookólne żłobienia 35 o trójkątnym zarysie. Dookólne żłobienie wykonane jest na długości ok. 33 mm od stożkowego zakończenia 34. Zastosowano cztery typy pomiarowych prętów 3:

- stal nierdzewna ze żłobieniami o głębokości h = 1,3 mm,
- stal nierdzewna ze żłobieniami o głębokości h = 0,65 mm,
- tworzywo sztuczne ze żłobieniami o głębokości h = 1,3 mm,
- tworzywo sztuczne ze żłobieniami o głębokości h = 0,65 mm.

Odważnik 2 ma kształt walca o wymiarach podstawy dopasowanych do wymiarów naczynia 1 i ponadto posiada wykonany środkowo przelotowy otwór 21 do osadzenia na pomiarowym pręcie 3. Przykładowy zestaw zawiera obciążniki 2 realizujące napór 5 kPa i 10 kPa. Stanowisko posiada uchwyt 4 podtrzymujący naczynie 1 i uchwyt 5 stabilizujący pomiarowy pręt 3, które zamocowane są na trzpieniu 6 zamocowanym do płytki 7. W płytce 7 wykonane jest centrujące kołowe zagłębienie 71 o wymiarach dopasowanych do wymiarów naczynia 1, w którym ustawione i ustabilizowane jest naczynie 1.

Badanie próbki w stanowisku według wynalazku

Naczynie 1 z umieszczonym w nim i ustabilizowanym w centrującym otworze 12 wybranym pomiarowym prętem 3 umieszcza się w zagłębieniu 71 płytki 7 i uchwycie 4, a pręt 3 dodatkowo stabilizowany jest w uchwycie 5. Tak przygotowane naczynie 1 uzupełnia się do pełnej objętości materiałem sypkim, a następnie poddaje się konsolidacji naporem pionowym wywołanym odważnikiem 2. Odważniki 2 nasadzane są na pomiarowy pręt 3 dzięki przelotowym otworom 21 i przesuwają się wzdłuż niego swobodnie, bez tarcia. Po obciążeniu materiału, pomiarowy pręt 3 jest wycentrowany i stabilnie utrzymywany przez badany proszek, dlatego nie wymaga dalszego wspomagania uchwytem 5. Po usunięciu uchwytu 5 w górnej części pomiarowego pręta 3 zaczepia się linkę 31. Drugi koniec linki 31 osadzony jest w trzonie napędzanym siłownikiem 32. W trzonie osadzony jest czujnik siły 33 mierzący wartość siły przenoszonej przez linkę 31 w zakresie 4,4 N. Siłownik 32 umożliwia napęd linki 31 z prędkością przesuwu od 1,75 do 9 mm/min. Za pomocą linki 31 oraz zadanej prędkości przesuwu, żłobiona część pomiarowego pręta 3 jest wysuwana z materiału sypkiego. Urządzenie połączone jest z komputerem wyposażonym w program przeprowadzania i rejestracji wykonywanych testów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Stanowisko do badania stopnia zbrylenia i wytrzymałości skonsolidowanych materiałów proszkowych, zawierające naczynie do umieszczania próbki materiału i odważnik do konsolidacji **znamienne tym**, że zawiera pomiarowy pręt (3) połączony rozłącznie linką (31) z siłownikiem (32) i wyposażony w czujnik siły (33) oraz uchwyt (4) podtrzymujący naczynie (1) i uchwyt (5) stabilizujący pomiarowy pręt (3), przy czym naczynie (1) ustawione jest na płytce (7), w której wykonane jest centrujące kołowe zagłębienie (71) o wymiarach dopasowanych do wymiarów naczynia (1), ponadto naczynie (1) ma kształt cylindra i ma podstawę (11), w której wykonany jest centrujący otwór (12), dla wycentrowania pomiarowego pręta (3), a ściana boczna naczynia (1) posiada perforację (13), natomiast pomiarowy pręt (3) ma kołowy przekrój poprzeczny i posiada na jednym końcu stożkowe zakończenie (34), a na powierzchni bocznej ma wykonane poziome dookólne żłobienia (35), natomiast odważnik (2) ma kształt walca o wymiarach podstawy dopasowanych do wymiarów naczynia (1)

i ponadto posiada wykonany środkowo przelotowy otwór (21) do osadzenia na pomiarowym pręcie (3).

2. Stanowisko według zastrz. 1, **znamienne tym**, że dookólne żłobienia (35) pomiarowego pręta (3) mają trójkątny zarys i głębokość (h) od 0,5 do 1,4 mm.
3. Stanowisko według zastrz. 1 albo 2, **znamienne tym**, że uchwyt (4) podtrzymujący naczynie (1) i uchwyt (5) stabilizujący pomiarowy pręt (3) mocowane są na trzpieniu (6) zamocowanym do płytki (7).

Rysunki

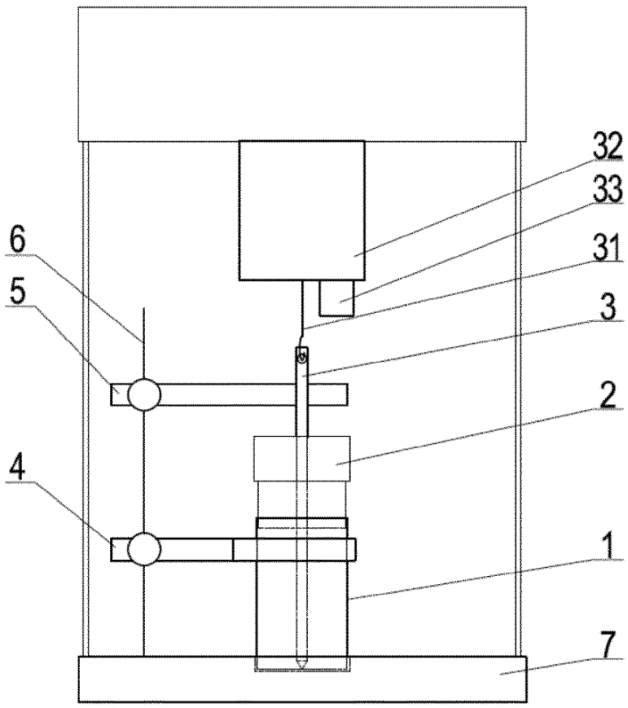


Fig.1

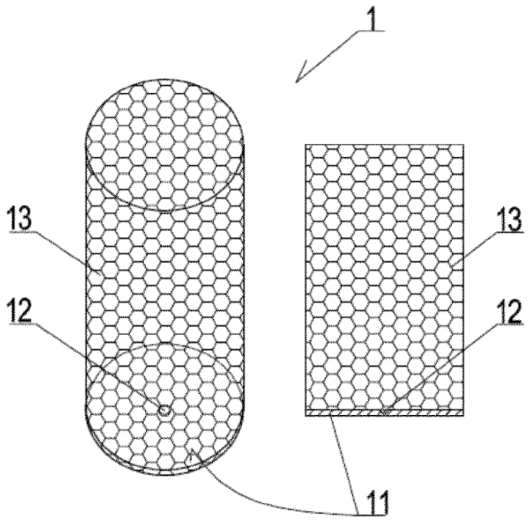


Fig.2

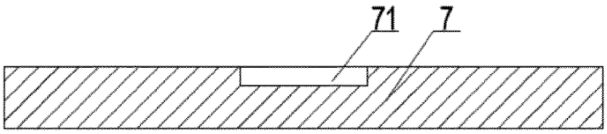


Fig.3

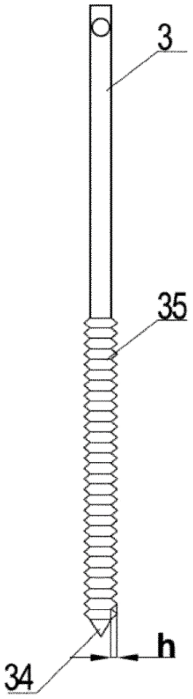


Fig.4

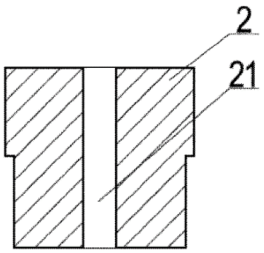


Fig.5

7.4 Opis patentowy P.436421

RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **241622** (13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **436421**

(22) Data zgłoszenia: **21.12.2020**

(51) Int.Cl.
G01N 3/00 (2006.01)
G01N 3/08 (2006.01)
G01N 33/02 (2006.01)

(54) **Sposób badania stopnia zbrylenia i wytrzymałości skonsolidowanych materiałów proszkowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
27.06.2022 BUP 26/22

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
07.11.2022 WUP 45/22

(73) Uprawniony z patentu:
INSTYTUT AGROFIZYKI IM. BOHDANA DOBRZAŃSKIEGO POLSKIEJ AKADEMII NAUK, Lublin, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
MATEUSZ STASIAK, Lublin, PL
JUSTYNA WAJS, Lublin, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Magdalena Tarała

PL 241622 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób badania stopnia zbrylenia i wytrzymałości skonsolidowanych materiałów sypkich, zwłaszcza proszków spożywczych, z uwzględnieniem warunków otoczenia, w szczególności wilgotności.

Każda zmiana właściwości materiału podczas przetwarzania może wiązać się ze zmianami parametrów fizycznych materiału, zmianami struktury i składu chemicznego, skutkując ryzykiem powstawania niepożądanych zjawisk obniżających jakość surowca. Jednym z niekorzystnych zjawisk zachodzących w przetwarzaniu materiałów sypkich jest zbrylanie. Dotychczasowa literatura prezentuje wiele metod służących określaniu wytrzymałości proszków. Istnieje jednak ciągła potrzeba poszukiwania nowych rozwiązań w celu określania stopnia zbrylania w materiale sypkim. Stopień zbrylenia indeksowany jest różnymi wielkościami fizycznymi określanymi przy pomocy stanowisk pomiarowych.

Z publikacji US5585569A znana jest aparatura i metoda oceny odporności sypkiego materiału na zbrylanie. Urządzenie zawiera komorę do umieszczania próbki materiału, komora ma kształt stożka. Dno komory stanowi wysuwana przesłona, a wewnętrzna ściana boczna komory posiada poprzeczne żebrowanie. Materiał w komorze konsolidowany – zbrylany jest za pomocą przyłożonego obciążenia. Poniżej wysuwanej przesłony umieszczona jest waga, do pomiaru ciężaru części próbki po przeprowadzonym zbryleniu i wysunięciu przesłony. Metoda pomiaru obejmuje etapy umieszczenia próbki materiału stałego o znanej masie, przykładania obciążenia ściskającego w celu zbrylenia części próbki, oddzielania niezbrylonej części próbki od zbrylonej części próbki po częściowej agregacji próbki i obliczenie wskaźnika stabilności materiału stałego przed zbrylaniem. Stabilność próbki indeksuje się poprzez określenie stosunku masy niezbrylonej części próbki do całkowitej masy próbki, albo masy niezbrylonej części próbki do masy zbrylonej części próbki. Rozwiązanie może nie zapewniać powtarzalnych pomiarów, mianowicie żebrowanie może zakłócić prawidłowe rozmieszczenie próbki materiału w próbce, mogą postawać pustki powietrzne, zatem uzyskane wyniki mogą być obarczone błędem.

W publikacji wzoru użytkowego CN205607751U przedstawiono urządzenie do badania zbrylenia nawozów sypkich pod kontrolowanym naciskiem. Urządzenie posiada ustawioną na podstawie komorę, w której umieszczana jest badana próbka. Próbka od góry ściskana jest górną płytą z dociskiem sprężynowym, pod kontrolowanym ciśnieniem.

Celem wynalazku jest zaproponowanie sposobu prowadzenia badania, umożliwiającego wykonywanie badań z uzyskaniem powtarzalnych wyników. Pożądane jest, by istniała możliwość zapewnienia parametrów próbki, w szczególności parametrów wilgotnościowych o wartościach takich, jak występują w rzeczywistych warunkach przechowywania materiału. Wyniki uzyskane z projektowanego stanowiska pomiarowego indeksowane będą do wartości siły.

Istota sposobu badania stopnia zbrylenia i wytrzymałości skonsolidowanych materiałów proszkowych, w którym próbkę umieszcza się w naczyniu i poddaje konsolidacji z zastosowaniem obciążenia przyłożonego od góry próbki, **polega na tym**, że próbkę umieszcza się w naczyniu, w którym umieszczony jest pomiarowy pręt, przy czym naczynie ma kształt cylindra i ma podstawę, w której wykonany jest centrujący otwór, dla wycentrowania pomiarowego pręta. Ściana boczna naczynia posiada perforację. Pomiarowy pręt ma kołowy przekrój poprzeczny i posiada na jednym końcu stożkowe zakończenie, a na powierzchni bocznej ma wykonane poziome dookólne żłobienia. Po uzyskaniu przez próbkę właściwych parametrów otoczenia, naczynie ustawia się na płytce, w której wykonane jest centrujące kołowe zagłębienie o wymiarach dopasowanych do wymiarów naczynia, a pomiarowy pręt stabilizuje się poprzez zamocowanie w uchwycie. Następnie dokonuje się konsolidacji próbki odważnikiem, który ma kształt walca o wymiarach podstawy dopasowanych do wymiarów naczynia i ponadto posiada wykonany środkowo przelotowy otwór do osadzenia na pomiarowym pręcie. Kolejno, po skonsolidowaniu próbki, odejmuje się uchwyt stabilizujący pomiarowy pręt, a do górnej części pomiarowego pręta mocuje się linkę połączoną z siłownikiem i czujnikiem siły. Naczynie mocuje się uchwytem podtrzymującym naczynie. Następnie siłownik wyciąga pomiarowy pręt z próbki z prędkością przesuwu od 1,5 do 12 mm/min, a czujnik siły mierzy wartość siły i przekazuje informację do komputera wyposażonego w program przeprowadzania i rejestracji wykonywanych testów.

Korzystnie, dookólne żłobienia pomiarowego pręta mają trójkątny zarys i głębokość od 0,5 do 1,4 mm.

Korzystnie, próbka konsolidowana jest naporem o wartości od 4 kPa do 11 kPa.

Sposób badania stopnia zbrylenia i wytrzymałości skonsolidowanych materiałów proszkowych, prowadzony z zastosowaniem stanowiska do badania obejmującego przedstawione powyżej elementy

umożliwia uzyskanie powtarzalnych wyników. Pozwala ponadto na badanie próbek w różnych warunkach otoczenia, w szczególności wilgotnościowych. Mianowicie, wykonanie ściany naczynia jako perforowanej ułatwia kontakt próbki z otoczeniem.

Sposób według wynalazku przedstawiony został w przykładowym wykonaniu, natomiast stanowisko do realizacji sposobu przedstawione jest na rysunku, na którym:

Fig. 1 przedstawia schemat stanowiska,

Fig. 2 przedstawia naczynie w przekroju wzdłużnym,

Fig. 3 przedstawia płytkę w przekroju poprzecznym,

Fig. 4 przedstawia pomiarowy pręt w przekroju wzdłużnym,

Fig. 5 przedstawia obciążnik w przekroju poprzecznym.

Sposób badania stopnia zbrylenia i wytrzymałości skonsolidowanych materiałów proszkowych według obecnego wynalazku, wykonywany jest przy użyciu stanowiska, które zawiera naczynie 1 do umieszczania próbki materiału, odważnik 2 do konsolidacji oraz pomiarowy pręt 3. Naczynie 1 ma kształt cylindra i ma podstawę 11, w której wykonany jest centrujący otwór 12, dla wycentrowania pomiarowego pręta 3. Naczynie 1 ma wykonaną perforację 13 o średnicy oczek 1,5 mm. Wysokość naczynia to 30 mm, średnica: 24 mm. Pomiarowy pręt 3 połączony jest linką 31 z siłownikiem 32 i wyposażony jest w czujnik siły 33. Pomiarowy pręt 3 ma kołowy przekrój poprzeczny i posiada na jednym końcu stożkowe zakończenie 34. Zakończenie 34 centrowane jest w centrującym otworze 12. Pręty pomiarowe mają długość 93,7 mm oraz średnicę 4,82 mm i są wykonane w dwóch wariantach: ze stali nierdzewnej oraz tworzywa sztucznego. Na powierzchni bocznej pomiarowy pręt 3 ma wykonane poziome dookólne żłobienia 35 o trójkątnym zarysie. Dookólne żłobienie wykonane jest na długości ok. 33 mm od stożkowego zakończenia 34. Zastosowano 4 typy pomiarowych prętów 3:

- stal nierdzewna ze żłobieniami o głębokości h = 1,3 mm,
- stal nierdzewna ze żłobieniami o głębokości h = 0,65 mm,
- tworzywo sztuczne ze żłobieniami o głębokości h = 1,3 mm,
- tworzywo sztuczne ze żłobieniami o głębokości h = 0,65 mm.

Odważnik 2 ma kształt walca o wymiarach podstawy dopasowanych do wymiarów naczynia 1 i ponadto posiada wykonany środkowo przelotowy otwór 21 do osadzenia na pomiarowym pręcie 3. Przykładowy zestaw zawiera obciążniki 2 realizujące napór 5 kPa i 10 kPa. Stanowisko posiada uchwyt 4 podtrzymujący naczynie 1 i uchwyt 5 stabilizujący pomiarowy pręt 3, które zamocowane są na trzpieniu 6 zamocowanym do płytki 7. W płytce 7 wykonane jest centrujące kołowe zagłębienie 71 o wymiarach dopasowanych do wymiarów naczynia 1, w którym ustawione i ustabilizowane jest naczynie 1.

Sposób badania próbki wykonywany jest następująco.

Naczynie 1 z umieszczonym w nim i ustabilizowanym w centrującym otworze 12 wybranym pomiarowym prętem 3 umieszcza się w zagłębieniu 71 płytki 7 i uchwycie 4, a pręt dodatkowo stabilizowany jest w uchwycie 5, podtrzymującym pomiarowy pręt. Tak przygotowane naczynie 1 uzupełnia się do pełnej objętości materiałem sypkim, a następnie poddaje się konsolidacji naporem pionowym wywołanym odważnikiem 2. Odważniki 2 nasadzane są na pomiarowy pręt 3 dzięki przelotowym otworom 21 i przesuwają się wzdłuż niego swobodnie, bez tarcia. Po obciążeniu materiału, pomiarowy pręt 3 jest wycentrowany i stabilnie utrzymywany przez badany proszek, dlatego nie wymaga dalszego wspomagania uchwytem 5. Po usunięciu uchwytu 5 w górnej części pomiarowego pręta 3 zaczepia się linkę 31. Drugi koniec linki 31 osadzony jest w trzonie napędzanym siłownikiem 32. W trzonie osadzony jest czujnik siły 33 mierzący wartość siły przenoszonej przez linkę 31 w zakresie 4,4 N. Siłownik 32 umożliwia napęd linki 31 z prędkością przesuwu od 1,75 do 9 mm/min. Za pomocą linki 31 oraz zadanej prędkości przesuwu, żłobiona część pomiarowego pręta 3 jest wysuwana z materiału sypkiego. Urządzenie połączone jest z komputerem wyposażonym w program przeprowadzania i rejestracji wykonywanych testów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób badania stopnia zbrylenia i wytrzymałości skonsolidowanych materiałów proszkowych, w którym próbkę umieszcza się w naczyniu i poddaje konsolidacji z zastosowaniem obciążenia przyłożonego od góry próbki, **znamienny tym**, że próbkę umieszcza się w naczyniu (1), w którym umieszczony jest pomiarowy pręt (3), przy czym naczynie (1) ma kształt cylindra i ma podstawę (11), w której wykonany jest centrujący otwór (12), dla wycentrowania pomiarowego pręta (3), a ściana boczna naczynia (1) posiada perforację (13), natomiast

pomiarowy pręt (3) ma kołowy przekrój poprzeczny i posiada na jednym końcu stożkowe zakończenie (34), a na powierzchni bocznej ma wykonane poziome dookólne żłobienia (35) i po uzyskaniu właściwych parametrów otoczenia, naczynie (1) ustawia się na płytce (7), w której wykonane jest centrujące kołowe zagłębienie (71) o wymiarach dopasowanych do wymiarów naczynia (1), a pomiarowy pręt (3) stabilizuje się uchwytem (5), po czym dokonuje się konsolidacji próbki odważnikiem (2), który ma kształt walca o wymiarach podstawy dopasowanych do wymiarów naczynia (1) i ponadto posiada wykonany środkowo przelotowy otwór (21) do osadzenia na pomiarowym pręcie (3) i następnie odejmuje się uchwyt (5) stabilizujący pomiarowy pręt (3), a do górnej części pomiarowego pręta (3) mocuje się linkę (31) połączoną z siłownikiem (32) i czujnikiem siły (33), a naczynie (1) mocuje się uchwytem (4) podtrzymującym naczynie (1), po czym siłownik (32) wyciąga pomiarowy pręt (3) z próbki z prędkością przesuwu od 1,5 do 12 mm/min, natomiast czujnik siły (33) mierzy wartość siły i przekazuje informację do komputera wyposażonego w program przeprowadzania i rejestracji wykonywanych testów.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dookólne żłobienia (35) pomiarowego pręta (3) mają trójkątny zarys i głębokość (h) od 0,5 do 1,4 mm.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że próbka konsolidowana jest naporem o wartości od 4 kPa do 11 kPa.

Rysunki

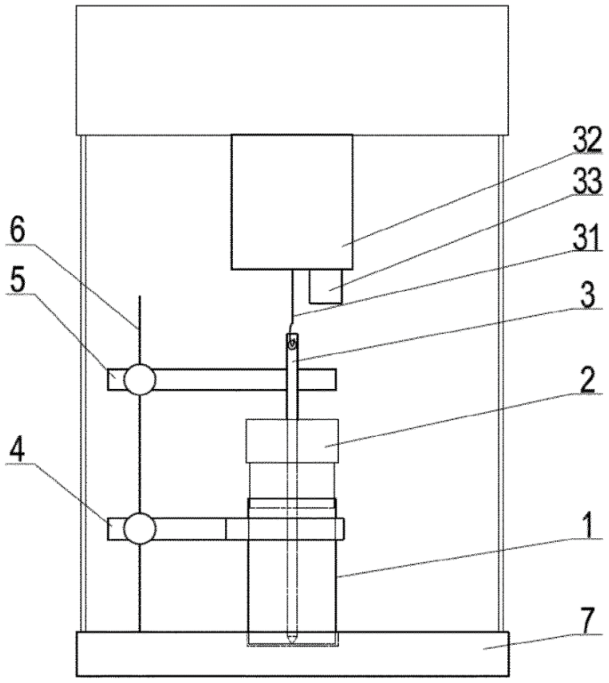


Fig.1

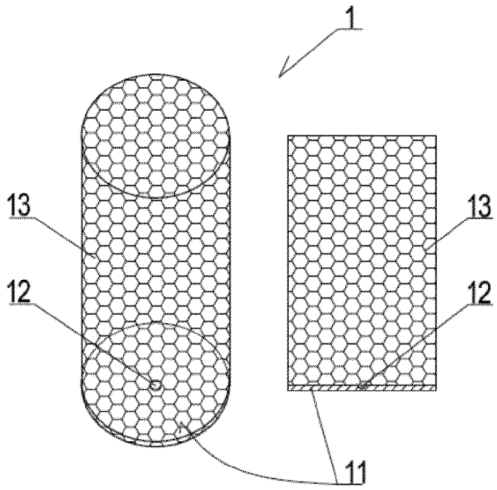


Fig.2

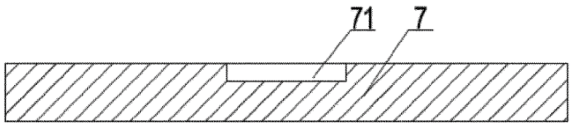


Fig.3

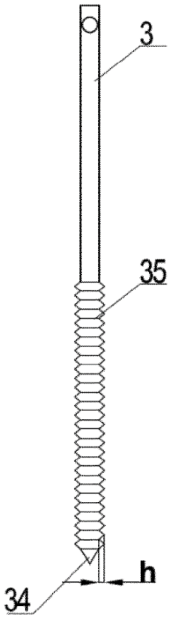


Fig.4

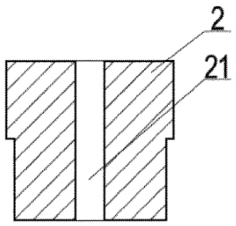


Fig.5

8. Bibliografia

Abdo, J., Tahat, M., Abouelsoud, A., & Danish, M. (2010). The effect of frequency of vibration and humidity on the stick–slip amplitude. *International Journal of Mechanics and Materials in Design*, 6(1), 45–51. https://doi.org/10.1007/S10999-010-9117-3

Ashogbon, A. O. (2021). The Recent Development in the Syntheses, Properties, and Applications of Triple Modification of Various Starches. *Starch - Stärke*, 73(3–4), 2000125. https://doi.org/10.1002/star.202000125

Barbosa-Cánovas, G. V., Ortega-Rivas, E., Juliano, P., Yan, H. (2005). Undesirable Phenomena and their Relation to Processing. In *Food Powders Physical Properties, Processing, and Functionality* (pp. 305–360). Springer. https://doi.org/10.1007/0-387-27613-0_12

Bröckel, U., Wahl, M., Kirsch, R., & Feise, H. J. (2006). Formation and Growth of Crystal Bridges in Bulk Solids. *Chemical Engineering & Technology*, 29(6), 691–695. https://doi.org/10.1002/ceat.200600066

Carr, R. L. (1965). Evaluating Flow Properties of Solids. *Chemical Engineering Journal*, 72, 163–168.

Chen, M., Wu, S., Xu, S., Yu, B., Shilbayeh, M., Liu, Y., Zhu, X., Wang, J., & Gong, J. (2018). Caking of crystals: Characterization, mechanisms and prevention. *Powder Technology*, 337, 51–67. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.04.052

Chung, M. S., Ruan, R., Chen, P., Kim, J. H., Ahn, T. H., & Baik, C. K. (2003). Predicting caking behaviors in powdered foods using a low-field nuclear magnetic resonance (NMR) technique. *LWT - Food Science and Technology*, 36(8), 751–761. https://doi.org/10.1016/S0023-6438(03)00096-3

Cuq, B., Rondet, E., & Abecassis, J. (2011). Food powders engineering, between knowhow and science: Constraints, stakes and opportunities. *Powder Technology*, 208(2), 244–251. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.08.012

Falcão, L. de S., Coelho, D. B., Veggi, P. C., Campelo, P. H., Albuquerque, P. M., & de Moraes, M. A. (2022). Starch as a Matrix for Incorporation and Release of Bioactive Compounds:

Fundamentals and Applications. *Polymers*, 14(12). https://doi.org/10.3390/polym14122361

Fitzpatrick, J. J., Descamps, N., O'Meara, K., Jones, C., Walsh, D., & Spitere, M. (2010). Comparing the caking behaviours of skim milk powder, amorphous maltodextrin and crystalline common salt. *Powder Technology*, 204(1), 131–137. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.07.029

Fitzpatrick, J. J., O'Connor, J., Cudmore, M., & Dos Santos, D. (2017). Caking behaviour of food powder binary mixes containing sticky and non-sticky powders. *Journal of Food Engineering*, 204, 73–79. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.02.021

Food and agriculture organization. (2009). Agribusiness Handbook. FAO Agribusiness, 49.

Freeman, T., Brockbank, K., & Armstrong, B. (2015). Measurement and Quantification of Caking in Powders. *Procedia Engineering*, 102, 35–44. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.01.104

Glenn, G. M., Klamczynski, A. P., Ludvik, C., Shey, J., Imam, S. H., Chiou, B. Sen, McHugh, T., DeGrandi-Hoffman, G., Orts, W., Wood, D., & Offeman, R. (2006). Permeability of Starch Gel Matrices and Select Films to Solvent Vapors. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(9), 3297–3304. https://doi.org/10.1021/jf053262z

Glenn, G. M., Orts, W., Imam, S., Chiou, B. Sen, & Wood, D. F. (2014). Starch Plastic Packaging and Agriculture Applications. In *Starch Polymers: From Genetic Engineering to Green Applications* (pp. 421–452). Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53730-0.00032-4

Grgić, I., Ačkar, Đ., Barišić, V., Vlainić, M., Knežević, N., & Medverec Knežević, Z. (2019). Nonthermal methods for starch modification—A review. *Journal of Food Processing and Preservation*, 43(12), e14242. https://doi.org/10.1111/jfpp.14242

Guo, P., Yu, J., Copeland, L., Wang, S., & Wang, S. (2018). Mechanisms of starch gelatinization during heating of wheat flour and its effect on in vitro starch digestibility. *Food Hydrocolloids*, 82, 370–378. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.04.012

Horabik, J., & Grochowicz, M. (2002). Strength characteristics and dilatation of food powders. *International Agrophysics*, 16(3), 183–189. http://www.international-agrophysics.org/Strength-characteristics-and-dilatation-of-food-powders,106794,0,2.html

Kaliyan, N., & Vance Morey, R. (2009). Factors affecting strength and durability of densified biomass products. *Biomass and Bioenergy*, 33(3), 337–359. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.08.005

Kaur, B., Ariffin, F., Bhat, R., & Karim, A. A. (2012). Progress in starch modification in the last decade. *Food Hydrocolloids*, 26(2), 398–404. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.02.016

Kyrikou, I., & Briassoulis, D. (2007). Biodegradation of agricultural plastic films: A critical review. *Journal of Polymers and the Environment*, 15(2), 125–150. https://doi.org/10.1007/s10924-007-0053-8

Lisowski, A., Matkowski, P., Mieszkalski, L., Mruk, R., Stasiak, M., Piątek, M., Świętochowski, A., Dąbrowska, M., Obstawski, P., Bakoń, T., & Karpio, K. (2020). Influence of Fraction Particle Size of Pure Straw and Blends of Straw with Calcium Carbonate or Cassava Starch on Pelletising Process and Pellet. *Materials*, 13(20), 4623. https://doi.org/10.3390/ma13204623

Lobo, C. B., Juárez Tomás, M. S., Viruel, E., Ferrero, M. A., & Lucca, M. E. (2019). Development of low-cost formulations of plant growth-promoting bacteria to be used as inoculants in beneficial agricultural technologies. *Microbiological Research*, 219, 12–25. https://doi.org/10.1016/j.micres.2018.10.012

Lyashenko, I. A., & Pohrt, R. (2020). Adhesion between rigid indenter and soft rubber layer: Influence of roughness. *Frontiers in Mechanical Engineering*, 6, 1–10. https://doi.org/10.3389/fmech.2020.00049

Mącik, M., Gryta, A., & Frąc, M. (2020). Biofertilizers in agriculture: An overview on concepts, strategies and effects on soil microorganisms. *Advances in Agronomy*, 162, 31–87.

Academic Press Inc. https://doi.org/10.1016/bs.agron.2020.02.001

Mannaa, M., & Kim, K. D. (2017). Influence of temperature and water activity on deleterious fungi and mycotoxin production during grain storage. *Mycobiology*, 45(4), 240–254. https://doi.org/10.5941/myco.2017.45.4.240

Masina, N., Choonara, Y. E., Kumar, P., du Toit, L. C., Govender, M., Indermun, S., & Pillay, V. (2017). A review of the chemical modification techniques of starch. *Carbohydrate Polymers*, 157, 1226–1236. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.094

Matkowski, P., Lisowski, A., & Świętochowski, A. (2020). Characterisation of Wheat Straw Pellets Individually and in Combination with Cassava Starch or Calcium Carbonate under Various Compaction Conditions: Determination of Pellet Strength and Water Absorption Capacity. *Materials*, 13(19), 4375. https://doi.org/10.3390/MA13194375

Mehos, G., & Clement, S. (2008). Prevent caking and unintended agglomeration: learn what causes caking and how testing methods can help identify critical parameters for controlling it. *Chemical Engineering*, 115(8), 55–62. https://cutt.ly/L8PkE88

Molenda, M., Montross, M. D., Horabik, J., & Ross, I. J. (1998). Mechanical Properties of Granular Feed Ingredients. *ASAE Annual Meeting*, 014019, 2001 https://doi.org/10.13031/2013.7449

Molenda, M., Stasiak, M., Horabik, J., Fornal, J., Błaszczak, W., & Ornowski, A. (2006). Microstructure and mechanical parameters of five types of starch. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 15(2), 161–168.

Nawrocka, A., Krekora, M., Niewiadomski, Z., & Miś, A. (2018). Characteristics of the chemical processes induced by celluloses in the model and gluten dough studied with application of FTIR spectroscopy. *Food Hydrocolloids*, 85, 176–184. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.07.020

Nawrocka, A., Miś, A., & Niewiadomski, Z. (2017). Dehydration of gluten matrix as a result of dietary fibre addition – A study on model flour with application of FT-IR spectroscopy. *Journal of Cereal Science*, 74, 86–94. https://doi.org/10.1016/j.jcs.2017.02.001

Opaliński, I., Chutkowski, M., & Stasiak, M. (2012). Characterizing moist food-powder flowability using a Jenike shear-tester. *Journal of Food Engineering*, 108(1), 51–58. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.07.031

Ou, Y., Wang, X., & Liu, J. (2017). Warehouse multipoint temperature and humidity monitoring system design based on Kingview. *AIP Conference Proceedings*, 1834(1), 040009. https://doi.org/10.1063/1.4981605

Pęksa, A., & Miedzianka, J. (2021). Potato Industry By-Products as a Source of Protein with Beneficial Nutritional, Functional, Health-Promoting and Antimicrobial Properties. *Applied Sciences*, 11(8), 3497. https://doi.org/10.3390/app11083497

Pereira, A. P. M., & Sant'Ana, A. S. (2018). Diversity and fate of spore forming bacteria in cocoa powder, milk powder, starch and sugar during processing: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 76, 101–118. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.04.005

PN-ISO 21527-1:2009 - wersja polska. (n.d.). Retrieved January 9, 2021, from https://sklep.pkn.pl/pn-iso-21527-1-2009p.html

Potato Starch Market Share, Growth; Global Report [2020-2027]. (n.d.). Retrieved May 16, 2022, from https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/potato-starch-market-101789

Rathore, S., Desai, P. M., Liew, C. V., Chan, L. W., & Heng, P. W. S. (2013). Microencapsulation of microbial cells. *Journal of Food Engineering*, 116(2), 369–381. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.12.022

Sautour, M., Soares Mansur, C., Divies, C., Bensoussan, M., & Dantigny, P. (2002). Comparison of the effects of temperature and water activity on growth rate of food spoilage moulds. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 28, 311–315. https://doi.org/10.1038/sj/jim/7000248

Schulze, D. (2021). Powders and Bulk Solids. *Powders and Bulk Solids*. https://doi.org/10.1007/978-3-030-76720-4

Serrano, C., Monedero, E., Lapuerta, M., & Portero, H. (2011). Effect of moisture content,

particle size and pine addition on quality parameters of barley straw pellets. *Fuel Processing Technology*, 92(3), 699–706. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.11.031

Shiferaw, B., Smale, M., Braun, H. J., Duveiller, E., Reynolds, M., & Muricho, G. (2013). Crops that feed the world 10. Past successes and future challenges to the role played by wheat in global food security. *Food Security*, 5(3), 291–317. https://doi.org/10.1007/S12571-013-0263-Y/TABLES/9

Ståhl, M., Berghel, J., Frodeson, S., Granström, K., & Renström, R. (2012). Effects on Pellet Properties and Energy Use When Starch Is Added in the Wood-Fuel Pelletizing Process. *Energy and Fuels*, 26(3), 1937–1945. https://doi.org/10.1021/ef201968r

Stasiak M., Tomas J., Molenda M., M. P. (2009). Compression and Flow Behaviour of Cohesive Powders. *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities*, 12(2), 9. http://www.ejpau.media.pl/volume12/issue2/art-09.html

Stasiak, M., Molenda, M., Bańda, M., Wiącek, J., Parafiniuk, P., & Gondek, E. (2017). Mechanical and combustion properties of sawdust—Straw pellets blended in different proportions. *Fuel Processing Technology*, 156, 366–375. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.09.021

Stasiak, M., Molenda, M., Opaliński, I., & Błaszczak, W. (2013). Mechanical Properties of Native Maize, Wheat, and Potato Starches. *Czech Journal of Food Sciences*, 31(4), 347-354 https://doi.org/10.17221/348/2012-cjfs.

Stasiak, M., Rusinek, R., Molenda, M., Fornal, J., & Błaszczak, W. (2011). Effect of potato starch modification on mechanical parameters and granules morphology. *Journal of Food Engineering*, 102(2), 154–162. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.07.034

Surdi de Castro, P. G., de Siqueira, H. F., de Castro, V. R., Zanuncio, A. J. V., Zanuncio, J. C., Berger, M. da S., Martins, F. D. R., Carneiro, A. de C. O., Gominho, J., & de Oliveira Araújo, S. (2021). Quality of Pinus sp. pellets with kraft lignin and starch addition. *Scientific Reports*, 11(1), 1–8. https://doi.org/10.1038/s41598-020-78918-7

Swaminathan, S., Ramey, B., Hilden, J., & Wassgren, C. (2017). Characterizing the powder punch-face adhesive interaction during the unloading phase of powder compaction.

Powder Technology, 315, 410–421. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.04.003

The State of Food Security and Nutrition in the World 2022 - UNICEF DATA. (n.d.). Retrieved January 5, 2023, from https://data.unicef.org/resources/sofi-2022/

Tuśnio, A., Pastuszewska, B., Świech, E., & Taciak, M. (2011). Response of young pigs to feeding potato protein and potato fibre - nutritional, physiologicaland biochemical parameters. *Journal of Animal and Feed Sciences*, 20(3), 361–378. https://doi.org/10.22358/jafs/66192/2011

Wajs, J., Panek, J., Frac, M., & Stasiak, M. (2021). Influence of Long-Term Storage on the Caking Properties Determined in Punch Test and Fungal Contamination of Potato Starch and Wheat Flour. *Materials*, 14(2), 331. https://doi.org/10.3390/MA14020331

Wajs, J., Bańda, M., Panek, J., Nawrocka, A., Frąc, M., Stasiak, M. (2020) Influence of storage under unfavourable conditions on the caking properties and fungal contamination of potato starch and wheat flour. *International Agrophysics*, 34, 203–211. https://doi.org/10.31545/intagr/118413

Wang, S., Wang, S., Guo, P., Liu, L., & Wang, S. (2017). Multiscale structural changes of wheat and yam starches during cooking and their effect on in vitro enzymatic digestibility. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65(1), 156–166. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b04272

Wang, Y., & Jian, C. (2022). Sustainable plant-based ingredients as wheat flour substitutes in bread making. *Science of Food*, 6(1), 1–16. https://doi.org/10.1038/s41538-022-00163-1

Warren, F. J., Gidley, M. J., & Flanagan, B. M. (2016). Infrared spectroscopy as a tool to characterise starch ordered structure - A joint FTIR-ATR, NMR, XRD and DSC study. *Carbohydrate Polymers*, 139, 35–42. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.11.066

Zafar, U., Hare, C., Hassanpour, A., & Ghadiri, M. (2020). Effect of strain rate on powder flow behaviour using ball indentation method. *Powder Technology*, 380, 567–573. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.11.057

Zafar, U., Vivacqua, V., Calvert, G., Ghadiri, M., & Cleaver, J. A. S. (2017). A review of bulk

powder caking. *Powder Technology*, 313, 389–401. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.02.024

Strony internetowe:

https://www.danthermgroup.com

Engineering ToolBox, (2003). Roughness Surface Coefficients. [online] Available at: https://www.engineeringtoolbox.com/surface-roughness-ventilation-ducts-d_209.html [Accessed 20.02.2023]

9. Oświadczenia współautorów

INSTYTUT AGROFIZYKI PAN

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Lublin, 27.02.2023

mgr inż. Justyna Wajs
Zakład Fizycznych Właściwości Materiałów Roślinnych
Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN
ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin

Oświadczenie

Niniejszym oświadczam, że w poniższych publikacjach inicjatywa podjętych badań jest moim wkładem intelektualnym.

P.1: Wajs Justyna, Bańda Maciej, Panek Jacek, Nawrocka Agnieszka, Frąc Magdalena, Stasiak Mateusz. (2020). *Influence of storage under unfavourable conditions on the caking properties and fungal contamination of potato starch and wheat flour*. International Agrophysics, 34(2), 203-211.

P2: Wajs Justyna, Panek Jacek, Frąc Magdalena, Stasiak Mateusz (2021). *Influence of long-term storage on the caking properties determined in punch test and fungal contamination of potato starch and wheat flour*. Materials, 14(2), 331.

Mój wkład w powyższe prace polegał na:

- przeglądzie literatury,
- współudziale w opracowaniu koncepcji badań,
- realizacji zaplanowanych doświadczeń,
- analizie i interpretacji wyników badań,
- opracowaniu wyników oraz przygotowaniu rysunków i tabel,
- przygotowaniu manuskryptu,
- uczestnictwu w odpowiedzi na recenzje.

Justyna Wajs

INSTYTUT AGROFIZYKI PAN

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Lublin, 27.02.2023

mgr inż. Justyna Wajs
Zakład Fizycznych Właściwości Materiałów Roślinnych
Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN
ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin

Oświadczenie

Niniejszym oświadczam, że poniższych pracach inicjatywa podjętych badań jest moim wkładem intelektualnym.

P.436420 Stanowisko do badania stopnia zbrylenia i wytrzymałości skonsolidowanych materiałów proszkowych. Twórcy: Mateusz Stasiak, Justyna Wajs.

P.436421 Sposób badania stopnia zbrylenia i wytrzymałości skonsolidowanych materiałów proszkowych. Twórcy: Mateusz Stasiak, Justyna Wajs.

Mój wkład w powyższe prace polegał na:

- przeglądzie literatury,
- współudziale w pracach projektowych,
- współudział w przygotowaniu wniosku patentowego.

Justyna Wajs

INSTYTUT AGROFIZYKI PAN

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Lublin, 27.02.2023

prof. dr hab. inż. Mateusz Stasiak
Zakład Fizycznych Właściwości Materiałów Roślinnych
Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN
ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin

Oświadczenie

Niniejszym oświadczam, że w poniższych publikacjach inicjatywa podjętych badań jest wkładem intelektualnym mgr inż. Justyny Wajs.

P.1: Wajs Justyna, Bańda Maciej, Panek Jacek, Nawrocka Agnieszka, Frąc Magdalena, Stasiak Mateusz. (2020). *Influence of storage under unfavourable conditions on the caking properties and fungal contamination of potato starch and wheat flour*. International Agrophysics, 34(2), 203-211.

P.2: Wajs Justyna, Panek Jacek, Frąc Magdalena, Stasiak Mateusz (2021). *Influence of long-term storage on the caking properties determined in punch test and fungal contamination of potato starch and wheat flour*. Materials, 14(2), 331.

Mój wkład w powyższe prace polegał na:

- współudziale w opracowaniu koncepcji badań,
- analizie i interpretacji wyników badań,
- nadzorowaniu kolejnych etapów badań,
- udziale w edycji i recenzji manuskryptów,
- uczestniczeniu w odpowiedzi na recenzje.

Jednocześnie wyrażam zgodę, aby prace zostały wykorzystane w rozprawie doktorskiej mgr inż. Justyny Wajs.

INSTYTUT AGROFIZYKI PAN

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Lublin, 27.02.2023

prof. dr hab. inż. Mateusz Stasiak
Zakład Fizycznych Właściwości Materiałów Roślinnych
Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN
ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin

Oświadczenie

Niniejszym oświadczam, że w poniższych pracach inicjatywa podjętych badań jest wkładem intelektualnym mgr inż. Justyny Wajs.

P.436420 Stanowisko do badania stopnia zbrylenia i wytrzymałości skonsolidowanych materiałów proszkowych. Twórcy: Mateusz Stasiak, Justyna Wajs.

P.436421 Sposób badania stopnia zbrylenia i wytrzymałości skonsolidowanych materiałów proszkowych. Twórcy: Mateusz Stasiak, Justyna Wajs.

Mój wkład w powyższą pracę polegał na:

- współudziale w pracach projektowych,
- współudziale w tworzeniu wniosku patentowego,
- nadzorowaniu procesu złożenia wniosku patentowego.

Jednocześnie wyrażam zgodę, aby prace zostały wykorzystane w rozprawie doktorskiej mgr inż. Justyny Wajs.

INSTYTUT AGROFIZYKI PAN

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Lublin, 27.02.2023

dr inż. Jacek Panek
Zakład Badań Systemu Gleba – Roślina
Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN
ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin

Oświadczenie

Niniejszym oświadczam, że w poniższych publikacjach inicjatywa podjętych badań jest wkładem intelektualnym mgr inż. Justyny Wajs.

P.1: Wajs Justyna, Bańda Maciej, Panek Jacek, Nawrocka Agnieszka, Frąc Magdalena, Stasiak Mateusz. (2020). *Influence of storage under unfavourable conditions on the caking properties and fungal contamination of potato starch and wheat flour*. International Agrophysics, 34(2), 203-211.

P.2: Wajs Justyna, Panek Jacek, Frąc Magdalena, Stasiak Mateusz (2021). *Influence of long-term storage on the caking properties determined in punch test and fungal contamination of potato starch and wheat flour*. Materials, 14(2), 331.

Mój wkład w powyższą pracę polegał na:

- udziale w analizie i interpretacji wyników badań,
- edycji i korekcie manuskryptu,
- uczestnictwie w odpowiedzi na recenzje.

Jednocześnie wyrażam zgodę, aby publikacje zostały wykorzystane w rozprawie doktorskiej mgr inż. Justyny Wajs.

INSTYTUT AGROFIZYKI PAN

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Lublin, 27.02.2023

prof. dr hab. Magdalena Frąc
Zakład Badań Systemu Gleba – Roślina
Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN
ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin

Oświadczenie

Niniejszym oświadczam, że w poniższych publikacjach inicjatywa podjętych badań jest wkładem intelektualnym mgr inż. Justyny Wajs.

P.1: Wajs Justyna, Bańda Maciej, Panek Jacek, Nawrocka Agnieszka, Frąc Magdalena, Stasiak Mateusz. (2020). *Influence of storage under unfavourable conditions on the caking properties and fungal contamination of potato starch and wheat flour*. International Agrophysics, 34(2), 203-211.

P.2: Wajs Justyna, Panek Jacek, Frąc Magdalena, Stasiak Mateusz (2021). *Influence of long-term storage on the caking properties determined in punch test and fungal contamination of potato starch and wheat flour*. Materials, 14(2), 331.

Mój wkład w powyższe prace polegał na:

- udziale w analizie i interpretacji wyników badań,
- edycji i korekcie manuskryptu,
- uczestnictwie w odpowiedzi na recenzje.

Jednocześnie wyrażam zgodę, aby publikacje zostały wykorzystane w rozprawie doktorskiej mgr inż. Justyny Wajs.

Magdalena Frąc

INSTYTUT AGROFIZYKI PAN

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Lublin, 27.02.2023

mgr Maciej Bańda
Zakład Fizycznych Właściwości Materiałów Roślinnych
Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN
ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin

Oświadczenie

Niniejszym oświadczam, że w poniższej publikacji inicjatywa podjętych badań jest wkładem intelektualnym mgr inż. Justyny Wajs.

P.1: Wajs Justyna, Bańda Maciej, Panek Jacek, Nawrocka Agnieszka, Frąc Magdalena, Stasiak Mateusz. (2020). *Influence of storage under unfavourable conditions on the caking properties and fungal contamination of potato starch and wheat flour*. International Agrophysics, 34(2), 203-211.

Mój wkład w powyższą pracę polegał na:

- udziale w realizacji pomiarów wytrzymałościowych.

Jednocześnie wyrażam zgodę, aby publikacja została wykorzystana w rozprawie doktorskiej mgr inż. Justyny Wajs.

INSTYTUT AGROFIZYKI PAN

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Lublin, 27.02.2023

Dr hab. Agnieszka Nawrocka
Zakład Fizycznych Właściwości Materiałów Roślinnych
Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN
ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin

Oświadczenie

Niniejszym oświadczam, że w poniższej pracy inicjatywa podjętych badań jest wkładem intelektualnym mgr inż. Justyny Wajs.

P.1: Wajs Justyna, Bańda Maciej, Panek Jacek, Nawrocka Agnieszka, Frąc Magdalena, Stasiak Mateusz. (2020). *Influence of storage under unfavourable conditions on the caking properties and fungal contamination of potato starch and wheat flour*. International Agrophysics, 34(2), 203-211.

Mój wkład w powyższą pracę polegał na:

- udziale w analizie i interpretacji wyników badań,
- udziale w edycji i korekcie manuskryptu.

Jednocześnie wyrażam zgodę, aby została wykorzystana w rozprawie doktorskiej mgr inż. Justyny Wajs.

Agnieszka Nawrocka

10. Życiorys naukowy

Dane personalne: Justyna Wajs (poprzednie nazwisko Górmińska)

Wykształcenie:

10/2018 - obecnie Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego Polskiej Akademii Nauk, Zakład Fizycznych Właściwości Materiałów Roślinnych, Laboratorium Mechaniki Materiałów Sypkich.
Studia stacjonarne III°
Dyscyplina: rolnictwo i ogrodnictwo

01.09.2021 – 31.03.2022 urlop macierzyński

09/2016 - 06/2018 ACADEMIA Studium Policealne
Specjalizacja: Technik farmaceutyczny – zakończony państwowym egzaminem zawodowym

03/2016 - 06/2017 Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie
Kierunek: biotechnologia
Studia stacjonarne II°
Specjalizacja: biotechnologia żywności i leków
Uzyskanie tytułu magistra inżyniera za pracę pt. „Identyfikacja i różnicowanie bakterii *Lactococcus* z wykorzystaniem metod 16S rRNA i RAPD" pod kierunkiem dr Moniki Pytki.

10/2012 - 02/2016 Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie
Kierunek: biotechnologia
Studia stacjonarne I°
Uzyskanie tytułu inżyniera za pracę pt. „Antybiotykooporność bakterii *Lactobacillus* pochodzących z różnych środowisk" pod kierunkiem dr Moniki Pytki.

Publikacje naukowe:

1. Justyna Wajs, Maciej Bańda, Jacek Panek, Agnieszka Nawrocka, Magdalena Frąc, Mateusz Stasiak, *Influence of storage under unfavorable conditions on caking properties and fungal contamination of potato starch and wheat flour*. International Agrophysics, 2020, 34(2): 203–211.
2. Mateusz Stasiak, Marek Molenda, Maciej Bańda, Józef Horabik, Joanna Wiącek, Piotr Parafiniuk, Justyna Wajs, Marek Gancarz, Tomasz Oniszczuk, Ewa Gondek,

Aleksander Lisowski, *Friction and shear properties of pine biomass and pellets*. Materials, 2020, 13(16), 356.

3. Justyna Wajs, Jacek Panek, Magdalena Frąc, Mateusz Stasiak. *Influence of long-term storage on the caking properties determined in punch test and fungal contamination of potato starch and wheat flour*. Materials, 2021, 14(2), 331.
4. Marek Molenda, Józef Horabik, Piotr Parafiniuk, Anna Oniszczuk, Maciej Bańda, Justyna Wajs, Ewa Gondek, Marcin Chutkowski, Aleksander Lisowski, Joanna Wiącek, Mateusz Stasiak. *Mechanical and combustion properties of agglomerates of wood of popular Eastern European species*. Materials, 2021, 14(11), 2728.
5. Monika Pytka, Monika Kordowska-Wiater, Justyna Wajs, Paweł Glibowski, Ewa Sajnaga, *Usefulness of Potentially Probiotic L. lactis Isolates from Polish Fermented Cow Milk for the Production of Cottage Cheese*. Applied Sciences, 2022,12(23), 12088.

Udział w konferencjach:

- Górmińska J., Pytka M., „Antybiotykooporność potencjalnie probiotycznych szczepów *Lactobacillus* pochodzących z organizmu młodych kobiet", IV Ogólnopolska Konferencja Lubelskiego Towarzystwa Studentów Analityki Medycznej, 21.05.2016, Lublin, Polska.
- Górmińska J., Pytka M., Stasiak M., „Identyfikacja i różnicowanie bakterii *Lactococcus* z wykorzystaniem metod 16S rRNA i RAPD", VI Sympozjum Inżynierii Żywności, 26-27.06.18, Warszawa, Polska.
- Stasiak M., Molenda M., Górmińska J., "Tablets properties produced of starch straw mixtures", 12th International Conference on Agrophysics: Soil, Plant i Climate, 17-19.09.2018 r., Lublin, Polska.
- Górmińska J., Stasiak M., „Właściwości aglomeratów ze skrobi ziemniaczanej", XXVI Konferencja Naukowa „Postęp Naukowo-Techniczny i Organizacyjny w Rolnictwie", 04 – 08.02.2019, Zakopane, Polska.
- Wajs J., Stasiak M., „Identyfikacja mechanizmu zbrylania w proszkach spożywczych"; IX Ogólnokrajowa Konferencja Naukowa Młodzi Naukowcy w Polsce – Badania i Rozwój, 05.04.2019, Lublin, Polska.

- Wajs J., Stasiak M., „Mechanical properties of food powders" 18th International Workshop for Young Scientists (BioPhys Spring 2019); 22-24.05.2019, Gödöllő, Węgry.
- Wajs J., „Mój doktorat w trzy minuty", III Konferencja Doktorantów PAN, 11-13.10.2019, Warszawa, Polska.
- Wajs J., Stasiak M., „Charakterystyka procesu zbrylania w proszkach spożywczych"; II Konferencja Doktorantów Cztery Żywioły – współczesne problemy w naukach o życiu, 24.10.2019, Lublin, Polska.
- Wajs J., Stasiak M., „The analysis of the punch test of potato starch", 19th International Workshop for Young Scientists (BioPhys Spring 2020) – online, 21.05.2019.
- Wajs J., „W świecie materiałów sypkich", IV Konferencja Doktorantów PAN, 23.11.2020, Warszawa, Polska.
- Wajs J., Stasiak M., "Determination of degree of agglomeration and strength of consolidated powder materials" 20th International Workshop for Young Scientists (BioPhys Spring 2021), 15.05.2021, on-line.
- Wajs J., Stasiak M., „Determination of strength of time-consolidated potato starch using a new pulled-based caking tester" 21st International Workshop for Young Scientists (BioPhys Spring 2022), 30-31.05.2022, Nitra, Słowacja.
- Wajs J., Stasiak M., „Wyznaczanie stopnia wytrzymałości proszków spożywczych", VII Sympozjum Inżynierii Żywności 29-30.06.2022, Warszawa, Polska.
- Stasiak M., Wiącek J., Wajs J., „Nowe metody badań proszków spożywczych oraz biomasy", XX Konferencja Naukowo Techniczna Budowa i Eksploatacja Maszyn Przemysłu Spożywczego, 20-23.09.2022, Pułtusk, Polska.
- Wajs J., Stasiak M., „Standardowe metody badań oraz nowy sposób pomiaru wytrzymałości proszków spożywczych", Warsztaty dla Młodych Badaczy, 28-29.11.2022, Lublin, Polska.

Aktywność popularyzacyjno – naukowa:

- Organizacja warsztatów dla uczniów IX Liceum Ogólnokształcącego im. Mikołaja Kopernika „Biotechnologia – kluczem sukcesu", 17.05.2018, 15.06.2018.

- XV LFN: Piknik Naukowy: Zdrowotne właściwości olejów roślinnych, 16.09.2018, Lublin – współautor.
- XVI Lubelski Festiwal Nauki „W magicznym świecie materiałów sypkich” 15–20.09.2019 – współautor.
- 24 Piknik Naukowy Polskiego Radia i Centrum Nauki Kopernik "Klimat i my" - projekt: "Czysta energia z biomasy – Hity i mity" – 8-15.05.2021 – kierownik projektu.
- Warsztaty w ramach VII Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej INNOWACJE W PRAKTYCE "W świecie materiałów sypkich" – Lublin, 20.10.2020.
- 25 Piknik Naukowy Polskiego Radia i Centrum Nauki Kopernik "Woda" projekt: "Zbrylanie roślinnych materiałów sypkich jako niepożądany efekt działania wody" 21.05.2022, Warszawa – kierownik projektu.
- XIIIV LFN: Piknik Naukowy: „Zbrylanie w materiałach sypkich”, 11.09.2022, Lublin – kierownik projektu.
- XIIIV LFN: „Fizyka na wesoło, z materiałami sypkimi wkoło”,12-16.09.2022, Lublin – współautor.

Pełnione funkcje:

- Komitet organizacyjny 18th International Workshop for Young Scientists (BioPhys Spring 2019); 22-24.05.2019, Gödöllő, Węgry.
- Wiceprzewodnicząca Rady Samorządu Doktorantów Instytutu Agrofizyki PAN – kadencja październik 2019 – wrzesień 2020.
- Sekretarza Rady Samorządu Doktorantów Polskiej Akademii Nauk – kadencja październik 2019 – wrzesień 2020.
- Komitet organizacyjny II Konferencji Doktorantów „Cztery Żywioły – współczesne problemy w naukach o życiu” 24.10.2019, Lublin, Polska.
- Wiceprzewodnicząca Samorządu Doktorantów Instytutu Agrofizyki PAN – kadencja październik 2020 – wrzesień 2021.
- Sekretarz Rady Samorządu Doktorantów Polskiej Akademii Nauk – kadencja październik 2020 – wrzesień 2021.
- Komitet organizacyjny IV Konferencji Doktorantów PAN – Warszawa, 23.11.2020.
- Komitet organizacyjny V Konferencji Doktorantów PAN – Warszawa, 23.11.2020.

Wyróżnienia i nagrody:

- 2021, Stypendium Dyrektora Instytutu Agrofizyki Polskiej Akademii Nauk, prof. dra hab. Cezarego Sławińskiego, czł. koresp. PAN, dla najlepszych doktorantów na rok akademicki 2021/2022.
- 2018, Dyplom Rektora Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie, prof. dr hab. Zygmunta Litwińczuka, za wyróżniającą się pracę magisterską pt. „Identyfikacja i różnicowanie bakterii *Lactococcus* z wykorzystaniem metod 16S rRNA i RAPD".
- 2016, Stypendium Rektora dla Najlepszych Studentów za osiągnięcia naukowe, przyznane na rok akademicki 2016/2017.