

ZUZANNA MAŁYSZEK, JACEK LEWANDOWICZ

## WPLYW STOPNIA PODSTAWIENIA SKROBI E1422 NA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE W UKŁADACH ZAWIERAJĄCYCH CHLOREK SODU

### Streszczenie

Powszechność stosowania skrobi modyfikowanych wynika z konieczności poprawy właściwości funkcjonalnych skrobi naturalnej. Skrobie sieciowane i acetylowane są w technologii żywności najpowszechniej stosowanymi skrobiami modyfikowanymi, a ich właściwości zależą zarówno od rodzaju wprowadzonej grupy modyfikującej, jak i stopnia podstawienia. W związku z tym, że właściwości reologiczne skrobi są silnie uwarunkowane wieloma czynnikami środowiskowymi, takimi jak obecność cukrów, soli oraz pH, w pracy podjęto próbę przedstawienia zmian właściwości reologicznych kleików skrobiowych w układach zawierających chlorek sodu. Badanym materiałem był acetylowany adypinian diskrobiowy E1422, który ma szerokie zastosowanie jako dodatek do żywności i należy do najczęściej używanych hydrokoloidów w grupie produktów pochodzenia roślinnego. Otrzymany został ze skrobi ziemniaczanej o różnym stopniu podstawienia grupami acetylowymi oraz o różnym stopniu usieciowana grupami adypinowymi. Badania prowadzono w układach modelowych (5-procentowa zawiesina skrobiowa z 3-procentowym dodatkiem chlorku sodu), które analizowano pod względem przebiegu krzywej kleikowania za pomocą wiskografu Brabendera. Do badań reometrycznych użyto kleików skrobiowych wytworzonych w aparacie Brabendera. Ponadto przeprowadzono analizę profilu tekstury (TPA). Wykazano, że chlorek sodu w zasadniczy sposób wpływa na procesy fizycznej transformacji skrobi w czasie obróbki termicznej. Dodatek soli wpływa na przebieg krzywej kleikowania oraz w mniejszym stopniu na właściwości reologiczne kleików skrobiowych. Siła obserwowanych zmian jest zależna od stopnia podstawienia analizowanych preparatów acetylowanego adypinianu diskrobiowego.

**Słowa kluczowe:** acetylacja, sieciowanie, skrobia modyfikowana, właściwości reologiczne

### Wprowadzenie

Skrobia jako produkt pochodzenia roślinnego ma duże zastosowanie w przemyśle spożywczym. W wielu produktach komercyjnie dostępnych wykorzystuje się skrobie modyfikowane jako zagęstniki i stabilizatory. Dodatkowo właściwościami produktu

---

*Mgr Z. Małyszek, Zakład Koncentratów Spożywczych i Produktów Skrobiowych, Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego, ul. Starołęcka 40, 61-361 Poznań, dr inż. J. Lewandowicz, Katedra Zarządzania Produkcją i Logistyki, Wydz. Inżynierii Zarządzania, Politechnika Poznańska, ul. Strzelecka 11, 60-965 Poznań. Kontakt: zuzanna.malyszek@ibprs.pl*

końcowego można sterować poprzez wprowadzanie podwójnych modyfikacji chemicznych i/lub fizycznych [20]. Skrobia poddana takim modyfikacjom wykazuje właściwości inne od materiału wyjściowego. Odpowiednio dobrane czynniki modyfikujące zmieniają strukturę przestrzenną i chemiczną granulek skrobi, a tym samym umożliwiają otrzymanie właściwości wymaganych przez odbiorców. Wśród szeregu modyfikacji ważne miejsce zajmuje reakcja sieciowania. Proces ten polega na wzmocnieniu istniejących w skrobi natywnej oddziaływań międzycząsteczkowych poprzez wprowadzenie dodatkowych wiązań chemicznych pochodzących od di- lub wielofunkcyjnych reagentów, np. kwasu adypinowego lub trimetyfosforanu sodu. Modyfikacja ta umożliwia otrzymanie wielu nowych preparatów o ściśle określonych właściwościach funkcjonalnych i użytkowych [7]. Jednym z nich jest acetylowany adypinian diskrobiowy, który ma szerokie zastosowanie jako dodatek do żywności. Jednocześnie należy on do najczęściej stosowanych hydrokoloidów w grupie produktów pochodzenia roślinnego [13, 17].

W celu określenia przydatności skrobi do różnych zastosowań komercyjnych bada się jej właściwości reologiczne. Do najbardziej istotnych parametrów określanych w zmodyfikowanych preparatach skrobiowych należy zaliczyć lepkość. Badania te najczęściej prowadzi się za pomocą wiskografów – aparatów umożliwiających badanie charakterystyki kleikowania. Przyrządy tego typu wykorzystuje się do kontroli procesu w zakładach produkujących skrobie modyfikowane i w krochmalniach [10, 14, 15, 18]. W celu bardziej dogłębnego poznania właściwości reologicznych skrobi stosuje się reometrię. Najważniejszymi parametrami technologicznymi uzyskanymi przez pomiary reologiczne są: temperatura kleikowania, lepkość oraz stabilność reologiczna, w tym przede wszystkim odporność na siły ścinające. Za szczególne użyteczne należy uznać metody oscylacyjne pozwalające na nieniszczące badanie roztworów hydrokoloidów o charakterze żeli [1, 6, 10]. Zmiany właściwości reologicznych kleików skrobiowych mogą być wywołane poprzez dodanie substancji słodzących, soli spożywczych, jak i składników mineralnych, które mogą ograniczać przydatność aplikacyjną preparatów.

Celem pracy było określenie wpływu stopnia podstawienia skrobi E1422 na właściwości reologiczne jej kleików zawierających chlorek sodu.

### **Material i metody badań**

Materiałem badanym był acetylowany adypinian diskrobiowy E1422 otrzymany ze skrobi ziemniaczanej w wyniku modyfikacji różnymi dawkami środka sieciującego przy różnych poziomach acetylacji bezwodnikiem kwasu octowego [19]. Stopień podstawienia grupami acetylowymi (AC) oznaczano zgodnie z wytycznymi Połączonego Komitetu Ekspertów FAO/WHO [12]. Zawartość grup adypinowych (AD) oznaczano metodą chromatografii cieczowej [3] według procedury zalecanej przez JECFA [2]. Pomiar wykonywano przy użyciu chromatografu cieczowego 1200 Infinity LC (auto-

sampler G1329B, podwójna pompa G1312B, diodowy detektor G1315C, długość fali  $\lambda = 210$  nm) – Agilent Technologies, USA. Zastosowano kolumnę Aminex HPX-87H  $300 \times 7,8$  mm z Bio-Rad. Eluentem była mieszanina 0,001 M  $H_2SO_4$  i acetonitrylu w stosunku 96 : 4 przy prędkości przepływu 0,6 ml/min. Próbkę nastrzykiwano do kolumny w ilości 30  $\mu$ l. Jakościowe i ilościowe oznaczenie prowadzono metodą wzorca wewnętrznego (kwas pimelinowy). Ilości czynnika sieciującego i bezwodnika kwasu octowego użyte do modyfikacji przedstawiono w tab. 1. [15].

Tabela 1. Ilość czynnika sieciującego i bezwodnika kwasu octowego na 1000 g skrobi, użytego do syntezy skrobi E1422 oraz teoretyczna zawartość grup adypinowych i acetylowych

Table 1. The amount of crosslinking agent and acetic anhydride per 1000 g of starch used for the synthesis of starch E1422 and the theoretical content of adipic and acetyl groups

Nr próbki No. of sample	Ilość czynnika sieciującego Amount of cross-linking agent [g]	Ilość bezwodnika octowego Amount of acetic anhydride [g]	Teoretyczna zawartość grup adypinowych Theoretical content of adipic groups [%]	Teoretyczna zawartość grup acetylowych Theoretical content of acetyl groups [%]
1	0	5	0,00	2,50
2	1	4	0,23	2,38
3	1	0	0,23	0,38
4	2	3	0,45	2,27
5	2	0	0,45	0,77
6	3	2	0,68	2,16
7	3	0	0,68	1,16
8	4	1	0,91	2,05
9	4	0	0,91	1,54
10	5	0	1,14	1,93

Przebieg kleikowania wodnych zawiesin 5-procentowego kleiku skrobiowego z dodatkiem 3 % NaCl badano wiskografem Brabendera (Brabender® GmbH & Co. KG, Niemcy). Stosowano puszkę pomiarową 0,07 Nm, profil temperaturowy [°C]: 25 - 92,5 - 25, prędkość ogrzewania/chłodzenia – 1,5 °C/min oraz czas termostatowania – 20 min. Z krzywych przebiegu procesu kleikowania analizowano:

- temperaturę kleikowania [°C] – temperatura początku kleikowania (wzrostu lepkości),
- lepkość końcową [BU] – lepkość kleiku na końcowym etapie badania,
- wartość Breakdown [BU] – zmniejszenie lepkości (różnica między lepkością w pikie a minimalną lepkością w fazie termostatowania),
- wartość Setback [BU] – wzrost lepkości (różnica między lepkością końcową a minimalną lepkością w fazie termostatowania).

Do badań reometrycznych używano kleików skrobiowych wytworzonych w aparacie Brabendera zgodnie z zaleceniami [11]. Pomiar lepkości prowadzono z użyciem reometru RotoVisco1 (Haake, Niemcy) w temp. 20 °C. W badaniach stosowano rotor Z20 DIN oraz urządzenie termostatujące DC30-K10 (Haake, Niemcy). Pomiar w trybie CR prowadzono w zakresie szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$ : 0,01 ÷ 600,00 s<sup>-1</sup>. Otrzymane krzywe opisano modelem Ostwalda de Waele'a (1). Wyniki rejestrowano oraz obliczenia wykonano przy użyciu programu RheoWin 3.61.

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

Oznaczenia parametrów uniwersalnego profilu tekstury kleików wykonywano przy użyciu teksturometru TA.XT2 (Stable Micro Systems, Wielka Brytania). Badanie profilu tekstury polegało na dwukrotnej penetracji próbek badanych kleików aluminiową sondą cylindryczną o średnicy 35 mm na głębokość 20 mm z prędkością 0,5 mm·s<sup>-1</sup>. Do pomiaru używano kleików sporządzonych w aparacie Brabendera. Określano następujące parametry tekstury: twardość, adhezyjność, spójność, sprężystość, gumowatość [16].

Analizę statystyczną wykonano w programie Statistica 13.1 (Dell Software, USA). W celu określenia istotności różnic pomiędzy wartościami średnimi przeprowadzono jednoczynnikową analizę wariancji uzupełnioną o test Tukeya.

## Wyniki i dyskusja

Badane skrobie otrzymano laboratoryjnie, gdyż przemysł nie oferuje tego typu preparatów w pełnej gamie stopni podstawienia. Zawartość grup modyfikujących, jak i stopień podstawienia w badanych preparatach, przedstawiono w tab. 2. Efektywność podstawienia grupami adypinowymi wahała się w zakresie 29 ÷ 48 %, a w przypadku grup acetylowych – 42 ÷ 53 %.

Ze względu na przebieg procesu kleikowania preparaty skrobiowe dzieli się na trzy typy: high, medium oraz restricted [9]. Wszystkie analizowane próbki charakteryzowały się typowym dla skrobi modyfikowanych chemicznie na drodze sieciowania pośrednim rodzajem kleikowania (ang. *medium type of swelling characteristics*) [4]. Otrzymana charakterystyka przebiegu kleikowania mogła być również spowodowana dodatkiem chlorku sodu, co zostało zaobserwowane w przypadku skrobi natywnej [8] oraz sieciowanej [5]. Przebieg kleikowania według schematu pośredniego charakteryzuje się umiarkowanym wzrostem lepkości podczas ogrzewania, stabilizacją lepkości w fazie termostatowania oraz wzrostem lepkości w fazie chłodzenia [9]. Najważniejsze parametry opisujące tego typu przebieg kleikowania badanych skrobi przedstawiono w tab. 3. Najniższe temperatury początku kleikowania obserwowano w preparatach o wysokim stopniu podstawienia grupami acetylowymi, tj. próbki 1, 2 i 4. Z kolei

Tabela 2. Zawartość grup modyfikujących, stopień oraz efektywność podstawienia skrobi E1422  
 Table 2. Content of modifying groups, degree of substitution, and substitution efficiency of E1422 starch

Nr próbki No. of sample	Zawartość grup AD AD groups content [%]	Zawartość grup AC AC groups content [%]	Stosunek zawartości grup AD do AC AD to AC groups content ratio	Efektywność podstawienia grupami AD Efficiency of substitution with AD groups [%]	Efektywność podstawienia grupami AC Efficiency of substitution with AC groups [%]	DS grupami AD DS with AD groups	DS grupami AC DS with AC groups
1	-	1,23	0	-	49	-	0,047
2	0,09	1,26	0,07	39	53	0,0006	0,048
3	0,11	0,19	0,58	48	50	0,0008	0,007
4	0,15	1,10	0,14	33	48	0,0011	0,042
5	0,16	0,39	0,41	36	51	0,0011	0,015
6	0,21	0,97	0,22	31	45	0,0015	0,037
7	0,22	0,47	0,47	32	41	0,0016	0,018
8	0,28	0,96	0,29	31	47	0,0020	0,037
9	0,29	0,64	0,45	32	42	0,0021	0,024
10	0,33	0,92	0,36	29	48	0,0024	0,035

Objaśnienia / Explanatory notes:

AD – grupy adypinowe / adipic groups; AC – grupy acetylowe / acetyl groups; DS – stopień podstawienia / degree of substitution.

najwyższe temperatury odnotowano w próbkach 3, 5 i 7, które charakteryzowały się różnymi stopniami podstawienia grupami adypinowymi, ale relatywnie niskimi grupami acetylowymi. W przeciwieństwie do temperatury kleikowania lepkość końcowa (będąca najistotniejszym parametrem technologicznym w analizie przebiegu kleikowania) była zależna jedynie od zawartości grup adypinowych. Przy niewielkim stopniu usieciowania (próbki 2 i 3) zdolność zagęszczająca preparatów E1422 w układach zawierających sól kuchenną ulegała poprawie. Dalszy dodatek czynnika sieciującego (próbki 4 - 10) powodował nadmierne usieciowanie, które prowadzi do obniżenia lepkości tych preparatów. Powyższe wnioski potwierdzają także obserwowane wartości parametrów breakdown oraz setback. Zwiększanie usieciowania prowadzi do obniżenia wartości breakdown, co najprawdopodobniej wynika z wydłużonego lub częściowo ograniczonego procesu kleikowania. Podobną zależność można zaobserwować w odniesieniu do parametru setback, jednak w tym przypadku obok zawartości grup adypinowych znaczenie ma duża zawartość grup acetylowych. Świadczą o tym odbiegające od pozostałych wyniki próbek 1, 8 oraz 10.

Tabela 3. Parametry opisujące przebieg kleikowania preparatów E1422 z dodatkiem chlorku sodu

Table 3. Pasting parameters of E1422 suspensions with sodium chloride added

Nr próbki No. of sample	Temperatura kleikowania Pasting temperature [°C]	Lepkość końcowa Final viscosity [BU]	Breakdown [BU]	Setback [BU]
1	59,8 <sup>a</sup> ± 0,2	744 <sup>e</sup> ± 16	61 <sup>d</sup> ± 6	348 <sup>f</sup> ± 7
2	60,6 <sup>b</sup> ± 0,1	1107 <sup>f</sup> ± 18	49 <sup>c</sup> ± 4	571 <sup>h</sup> ± 10
3	63,5 <sup>f</sup> ± 0,3	1074 <sup>f</sup> ± 19	17 <sup>b</sup> ± 2	513 <sup>g</sup> ± 12
4	61,5 <sup>c</sup> ± 0,1	631 <sup>d</sup> ± 16	19 <sup>b</sup> ± 2	162 <sup>e</sup> ± 4
5	63,5 <sup>f</sup> ± 0,2	557 <sup>c</sup> ± 12	5 <sup>a</sup> ± 1	113 <sup>c</sup> ± 3
6	62,3 <sup>d</sup> ± 0,2	525 <sup>c</sup> ± 9	0 <sup>a</sup> ± 1	89 <sup>ab</sup> ± 2
7	63,5 <sup>f</sup> ± 0,1	473 <sup>ab</sup> ± 7	1 <sup>a</sup> ± 1	75 <sup>a</sup> ± 3
8	62,3 <sup>d</sup> ± 0,2	477 <sup>b</sup> ± 5	0 <sup>a</sup> ± 1	95 <sup>b</sup> ± 2
9	62,7 <sup>e</sup> ± 0,1	473 <sup>ab</sup> ± 6	1 <sup>a</sup> ± 1	85 <sup>ab</sup> ± 2
10	63,0 <sup>ef</sup> ± 0,2	439 <sup>a</sup> ± 5	0 <sup>a</sup> ± 1	138 <sup>d</sup> ± 2

Objaśnienia / Explanatory notes:

W tabeli przedstawiono wartości średnie ± odchylenia standardowe / Table shows mean values ± standard deviation; a - h – wartości średnie oznaczone różnymi literami różną się statystycznie istotnie ( $p \leq 0,05$ ) / mean values denoted by different letters differ statistically significantly ( $p \leq 0.05$ ).

Parametrami uniwersalnego profilu tekstury różnicującymi analizowane kleiki preparatu E1422 z dodatkiem chlorku sodu były jedynie adhezyjność oraz spójność (tab. 4). Największe różnice pomiędzy badanymi kleikami obserwowano w przypadku próbek o skrajnych wartościach usieciowania, tj. 1 oraz 10. W przypadku pozostałych parametrów, tj. twardości, sprężystości oraz gumowatości nie obserwowano zmian pomiędzy analizowanymi próbkami. Otrzymana charakterystyka uniwersalnego profilu tekstury może częściowo wynikać z niskich wartości twardości analizowanych kleików, która była spowodowana obecnością chlorku sodu. Pozostałe dwa parametry są bowiem wtórne do twardości, odpowiednio: ilorzem twardości w dwóch następujących cyklach badania oraz iloczynem twardości i spójności. Otrzymane rezultaty świadczą o niewielkiej przydatności metody profilowania tekstury w analizie kleików skrobiowych z dodatkiem chlorku sodu, co potwierdza wcześniejsze obserwacje innych badaczy [8].

Pod względem reologicznym kleiki skrobiowe stanowią pseudoplastyczne i tiksotropowe płyny nienewtonowskie, których przepływ można opisać modelem Ostwalda de Waele'a. Parametry tego równania reologicznego obliczone dla krzywych płynięcia analizowanych kleików skrobiowych przedstawiono w tab. 5. Zastosowany model charakteryzował się bardzo dobrym dopasowaniem do danych eksperymentalnych,

Tabela 4. Parametry uniwersalnego profilu tekstury kleików E1422 z dodatkiem chlorku sodu  
 Table 4. Universal texture profile parameters of E1422 pastes with sodium chloride added

Nr próbki No. of sample	Twardość Hardness [N]	Adhezyjność Adhesiveness [N·s]	Spójność Cohesiveness [-]	Sprężystość Springiness [-]	Gumowatość Guminess [N]
1	0,05 <sup>a</sup> ± 0,00	0,00 <sup>a</sup> ± 0,00	0,73 <sup>a</sup> ± 0,01	1,00 <sup>a</sup> ± 0,00	0,04 <sup>a</sup> ± 0,00
2	0,05 <sup>a</sup> ± 0,00	-1,24 <sup>c</sup> ± 0,06	0,80 <sup>b</sup> ± 0,02	1,00 <sup>a</sup> ± 0,00	0,04 <sup>a</sup> ± 0,00
3	0,05 <sup>a</sup> ± 0,00	-1,21 <sup>c</sup> ± 0,07	0,78 <sup>b</sup> ± 0,00	1,00 <sup>a</sup> ± 0,00	0,04 <sup>a</sup> ± 0,00
4	0,05 <sup>a</sup> ± 0,00	-1,54 <sup>d</sup> ± 0,03	0,81 <sup>b</sup> ± 0,01	1,00 <sup>a</sup> ± 0,00	0,04 <sup>a</sup> ± 0,00
5	0,05 <sup>a</sup> ± 0,00	-1,40 <sup>d</sup> ± 0,06	0,81 <sup>b</sup> ± 0,02	1,00 <sup>a</sup> ± 0,00	0,04 <sup>a</sup> ± 0,00
6	0,05 <sup>a</sup> ± 0,00	-2,03 <sup>e</sup> ± 0,08	0,80 <sup>b</sup> ± 0,01	1,00 <sup>a</sup> ± 0,00	0,04 <sup>a</sup> ± 0,00
7	0,05 <sup>a</sup> ± 0,00	-1,48 <sup>d</sup> ± 0,05	0,82 <sup>bc</sup> ± 0,01	1,00 <sup>a</sup> ± 0,00	0,04 <sup>a</sup> ± 0,00
8	0,05 <sup>a</sup> ± 0,00	-1,91 <sup>e</sup> ± 0,06	0,82 <sup>bc</sup> ± 0,01	1,00 <sup>a</sup> ± 0,00	0,04 <sup>a</sup> ± 0,00
9	0,05 <sup>a</sup> ± 0,00	-1,90 <sup>e</sup> ± 0,05	0,82 <sup>bc</sup> ± 0,02	1,00 <sup>a</sup> ± 0,00	0,04 <sup>a</sup> ± 0,00
10	0,05 <sup>a</sup> ± 0,00	-0,97 <sup>b</sup> ± 0,04	0,86 <sup>c</sup> ± 0,02	1,00 <sup>a</sup> ± 0,00	0,04 <sup>a</sup> ± 0,00

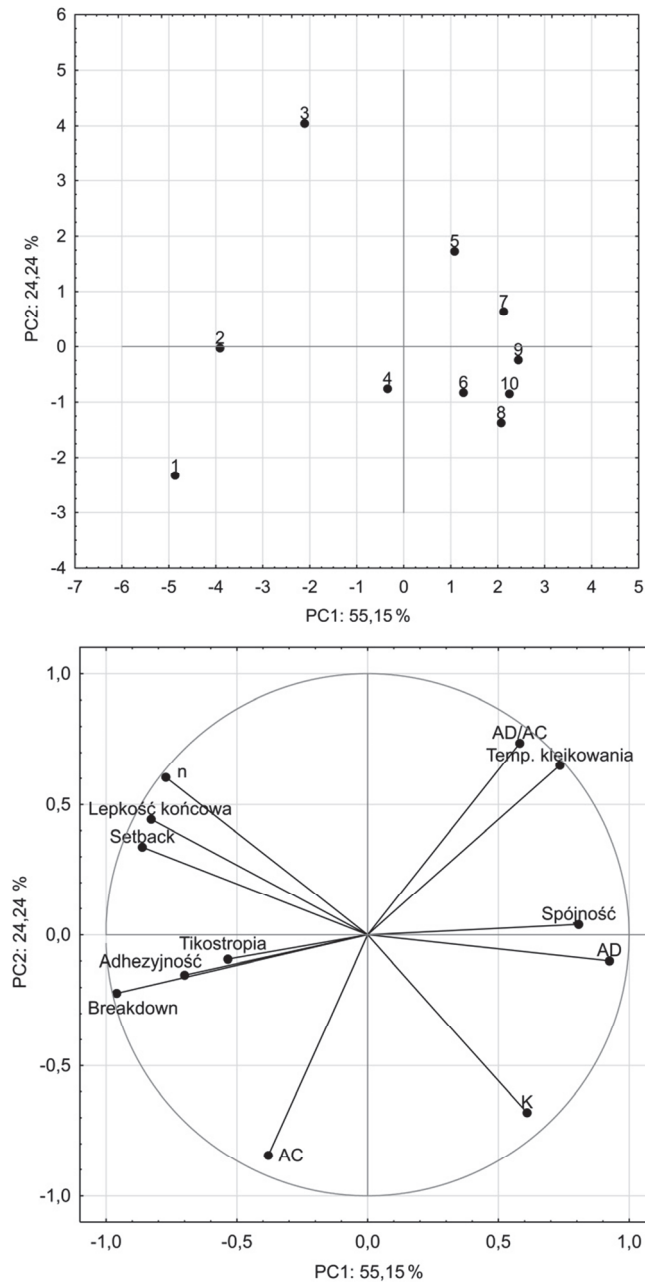
Objaśnienia jak pod tab. 3 / Explanatory notes as in Tab. 3.

Tabela 5. Parametry opisujące przebieg krzywych płynięcia kleików E1422 z dodatkiem chlorku sodu  
 Table 5. Parameters describing flow curves of E1422 with sodium chloride added

Nr próbki No. of sample	Współczynnik konsystencji Consistency index [Pa·s <sup>n</sup> ]	Wskaźnik płynięcia Flow behaviour index [-]	Tiksotropia Thixotropy [Pa·s <sup>-1</sup> ]
1	12,46 <sup>d</sup> ± 0,75	0,467 <sup>f</sup> ± 0,004	11995 <sup>g</sup> ± 622
2	6,67 <sup>b</sup> ± 0,21	0,628 <sup>g</sup> ± 0,002	4023 <sup>d</sup> ± 301
3	4,36 <sup>a</sup> ± 0,12	0,720 <sup>h</sup> ± 0,003	9035 <sup>f</sup> ± 250
4	9,63 <sup>c</sup> ± 0,61	0,446 <sup>e</sup> ± 0,001	-1541 <sup>b</sup> ± 274
5	7,39 <sup>b</sup> ± 0,48	0,468 <sup>f</sup> ± 0,001	-2928 <sup>a</sup> ± 697
6	13,70 <sup>d</sup> ± 0,49	0,339 <sup>d</sup> ± 0,002	1312 <sup>c</sup> ± 31
7	13,70 <sup>d</sup> ± 0,35	0,318 <sup>c</sup> ± 0,001	2180 <sup>c</sup> ± 59
8	18,42 <sup>f</sup> ± 0,82	0,263 <sup>a</sup> ± 0,003	4436 <sup>de</sup> ± 189
9	16,64 <sup>e</sup> ± 0,72	0,276 <sup>b</sup> ± 0,002	4155 <sup>d</sup> ± 420
10	15,78 <sup>e</sup> ± 0,67	0,265 <sup>a</sup> ± 0,002	5285 <sup>e</sup> ± 392

Objaśnienia jak pod tab. 3 / Explanatory notes as in Tab. 3.

a wartości współczynnika determinacji ( $R^2$ ) wynosiły powyżej 0,98. Wpływ stopnia podstawienia zarówno grupami acetylowymi, jak i adypinowymi, na właściwości reologiczne analizowanych kleików był złożony. Nieznacznie usieciowane preparaty (próbki 2 i 3) charakteryzowały się przepływem najbardziej zbliżonym do newtonowskiego (wyższe wartości wskaźnika płynięcia – n) oraz najniższymi wartościami



Objaśnienia / Explanatory notes:

lepkość końcowa / final viscosity; temperatura kleikowania / pasting temperature; spójność / cohesiveness; adhezyjność / adhesiveness; tiksotropia / thixotropy.

Rys. 1. Analiza składowych głównych kleików E1422 z dodatkiem chlorku sodu

Fig. 1. Principal Component Analysis of E1422 pastes with sodium chloride added



współczynnika konsystencji – K. Wzrost poziomu usieciowania kleików preparatu E1422 prowadził do obniżenia ich zbieżności z przepływem newtonowskim oraz wzrostu współczynnika konsystencji. Zmiany te były potęgowane wysokim stopniem podstawienia grupami acetylowymi.

Analiza głównych składowych (rys. 1) dotycząca zawartości grup modyfikujących oraz danych zawartych w tab. 3 - 5 w dużym stopniu potwierdziła wcześniejsze obserwacje. Dwie pierwsze z wyznaczonych składowych głównych opisywały niemal cztery piąte zmienności badanych parametrów. Preparaty, które charakteryzowały się najbardziej unikatowymi cechami były nisko usieciowane, lecz różniły się stopniem podstawienia grupami acetylowymi (próbki 1, 2 i 3). Wraz ze wzrostem usieciowania właściwości preparatów E1422 upodabniały się przy jednoczesnym zmniejszeniu wpływu stopnia acetylacji na te właściwości. Temperatura kleikowania analizowanych preparatów była silnie skorelowana ze stosunkiem zawartości grup adypinowych do acetylowych (AD/AC). Podobnymi relacjami pomiędzy zmianami wartości parametrów wśród analizowanych preparatów charakteryzowały się lepkość końcowa, zbieżność ze wskaźnikiem płynięcia ( $n$ ) oraz parametr setback. Były one jednocześnie odwrotnie proporcjonalne do współczynnika konsystencji (K). Brak wyraźnej korelacji pomiędzy analizowanymi parametrami a stopniem podstawienia grupami acetylowymi (AC) oraz adypinowymi (AD) wynika ze skomplikowanego wpływu sieciowania na właściwości analizowanych preparatów E1422.

## Wnioski

1. Stopień podstawienia oraz usieciowania preparatów acetylowanego adypinianu diskrobiowego znacząco determinuje jego przydatność technologiczną w układach zawierających chlorek sodu.
2. W układach zawierających chlorek sodu najsilniejszą zdolnością zagęszczającą charakteryzują się preparaty o wysokim stopniu podstawienia grupami acetylowymi ( $DS > 0,03$ ) oraz o niskim stopniu podstawienia grupami adypinowymi ( $DS < 0,01$ ).
3. Nadmierne usieciowanie preparatów E1422 w układach zawierających chlorek sodu prowadzi do utrudnionego procesu kleikowania i pogorszenia właściwości reologicznych. Zjawisko to jest częściowo zahamowane przy wysokim stopniu podstawienia grupami acetylowymi.

## Literatura

- [1] Chun S.-Y., Yoo B.: Effect of molar substitution on rheological properties of hydroxypropylated rice starch pastes. *Starch/Stärke* 2007, 1 (59), 334-341.

- [2] Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives: Compendium of Food Additive Specifications. FAO/JECFA Monographs 11. FAO, Rome 2011.
- [3] Le Thanh-Blicharz J., Lubiewski Z., Voelkel E., Lewandowicz G.: Ocena właściwości reologicznych handlowych skrobi naturalnych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, 3 (76), 53-65.
- [4] Le Thanh-Blicharz J., Walkowski A., Voelkel E., Bryła A., Lewandowicz J.: Rheological properties of cross-linked E 1422 starches in high concentration sugars systems. *Towaroznawcze Problemy Jakości*, 2014, 3 (40), 62-70.
- [5] Le Thanh-Blicharz J., Walkowski A., Voelkel E., Lewandowicz J.: Wpływ dodatku NaCl na właściwości reologiczne skrobi sieciowanych. *Post. Nauki Technol. Przem. Rol.-Spoż.*, 2014, 69 (1), 4-28.
- [6] Lee H.-L., Yoo B.: Dynamic rheological and thermal properties of acetylated sweet potato starch. *Starch/Stärke*, 2009, 61, 407-413.
- [7] Lewandowicz G., Walkowski A.: Aspekty żywieniowe i toksykologiczne stosowania skrobi modyfikowanych. *Przem. Spoż.*, 1994, 48, 365-366.
- [8] Lewandowicz J., Le Thanh-Blicharz J., Śmigielka H.: The effect of sodium chloride on the rheological properties of natural waxy starches. *Towaroznawcze Problemy Jakości*, 2016, 49 (4), 117-125.
- [9] Le Thanh-Blicharz J., Małyszczek Z., Walkowski A., Drożdżyńska A., Lewandowicz G.: Właściwości reologiczne i tekstura kleików nowego typu skrobi RS4. *Post. Nauki Technol. Przem. Rol.-Spoż.*, 2011, 4 (66), 53-65.
- [10] Lin Q., Xiao H., Zhao J., Li L., Yu F.: Characterisation of the pasting, flow and rheological properties of native and phosphorylated rice starches. *Starch/Stärke*, 2009, 61, 709-715.
- [11] Małyszczek Z., Makowska A., Smentek J., Kubiak P., Le Thanh-Blicharz J., Lewandowicz G.: Ocena czynników decydujących o prawidłowości pomiaru właściwości reologicznych skrobi modyfikowanych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2015, 3 (100), 160-175.
- [12] Modified starches. [on line]. Opublikowane w FNP 49 (1990). Dostęp w Internecie [20.03.2018]: <http://www.fao.org/docrep/W6355E/w6355e0o.htm>
- [13] A. Rutkowski (Red.): *Hydrokoloidy w produkcji żywności*. Wyd. Polska Izba Dodatków do Żywności, Konin 2001.
- [14] Sikora M., Kowalski S., Tomasik P.: Binary hydrocolloids from starches and xanthan gum. *Food Hydrocoll.*, 2008, 22, 943-952.
- [15] Singh J., Kaur L., McCarthy O.J.: Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications – A review. *Food Hydrocoll.*, 2007, 21, 1-22.
- [16] Surmacka-Szczesniak A.: Texture is a sensory property. *Food Qual Prefer.*, 2002, 13 (4), 215-225.
- [17] Tegge G.: *Skrobia i jej pochodne*. Oddział Małopolski PTTŻ, Kraków 2010.
- [18] Tukomane T., Varavinit S.: Influence of octenyl succinate rice on rheological properties of gelatinized rice starch before and after retrogradation. *Starch/Stärke*, 2008, 60, 298-304.
- [19] Walkowski A., Lewandowicz G., Mączyński M., Szymańska G.: Sposób otrzymywania skrobi modyfikowanej E 1422 o podwyższonej stabilności reologicznej. Projekt wynalazczy nr 1/03 z dnia 01.03.2003.
- [20] Walkowski A., Olesienkiewicz A.: Kryteria doboru skrobi modyfikowanych w przetwórstwie żywności. *Przem. Spoż.*, 2005, 8, 59-61.

**EFFECT OF DEGREE OF SUBSTITUTION OF E1422 STARCH ON RHEOLOGICAL PROPERTIES IN SYSTEMS CONTAINING SODIUM CHLORIDE****S u m m a r y**

The common use of modified starches results from the need to improve functional properties of natural starch. Crosslinked and acetylated starches are the most commonly used modified starches in food technology, and their properties depend on both the type of modifying group introduced and the degree of substitution (DS). The rheological properties of starch are strongly conditioned by many environmental factors, such as the presence of sugars, salts and pH; therefore, in the study, it is attempted to comprehensively illustrate the changes in rheological properties of starch pastes in systems containing sodium chloride. The material analysed was E1422 acetylated distarch adipate, which is widely used as a food additive and belongs to the most commonly used hydrocolloids in the group of products of plant origin. It was obtained from potato starch with various degree of substitution with acetyl groups and variously cross-linked with adipic groups. The analyses were carried out in model systems (5 % starch suspension with a 3 % addition of sodium chloride), which were analysed in terms of the gelatinization curve using a Brabender viscograph. Starch pastes produced in the Brabender apparatus were used for the rheometric tests. In addition, a universal texture profile (TPA) analysis was performed. It was shown that sodium chloride significantly impacted the processes of physical transformation of starch during thermal processing. The salt added affects the gelatinization curve and, to a lesser extent, the rheological properties of starch pastes. The strength of the changes observed depends on the degree of substitution of the analyzed preparations of acetylated distarch adipate.

**Key words:** acetylation, crosslinking, modified starch, rheological properties ☒