

WPLYW DODATKU NaCl NA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE SKROBI SIECIEWANYCH

**Joanna Le Thanh-Blicharz¹, Aleksander Walkowski¹, Ewa Voelkel¹,
Grażyna Lewandowicz²**

¹ Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. Waclawa Dąbrowskiego
Zakład Koncentratów Spożywczych i Produktów Skrobiowych z siedzibą w Poznaniu

ul. Starołęcka 40, 61-361 Poznań,

lethanh@man.poznan.pl

² Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Katedra Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności

ul. Wojska Polskiego 48, 60-627 Poznań

Streszczenie

Przeprowadzono syntezę preparatów skrobiowych na bazie skrobi ziemniaczanej: E 1412, E 1414 i E 1422 o trzech różnych stopniach sieciowania. Otrzymane preparaty skrobi sieciowanych stanowiły podstawę układów z NaCl. Stężenie soli w układzie skrobia sieciowana – sól wynosiło 1; 2,5 i 5%. W badanych układach analizowano przebieg krzywych kleikowania wg Brabendera, lepkość układów mieszanych w temperaturze pasteryzacji i sterylizacji wg Brookfielda oraz ich odporność na procesy zamrażania i rozmrażania.

Stwierdzono, że w przypadku fosforanów i acetylowanych fosforanów diskrobiowych E 1412 i E1414 występuje istotna zależność pomiędzy stopniem ich usieciowania a reologią badanych polisacharydów w obecności NaCl w układzie. Przeciwnie, właściwości reologiczne acetylowanego adypinianu diskrobiowego E 1422 są praktycznie niezależne zarówno od stopnia usieciowania, jak i stopnia zasolenia układu. Modyfikat ten nie wykazuje również tendencji do rozrzedzania się w procesie sterylizacji, a jego odporność na proces zamrażania rośnie wraz ze stopniem zasolenia układu. Fosforan diskrobiowy cechuje się w zależności od stopnia usieciowania umiarkowaną i bardzo dobrą odpornością na proces zamrażania, natomiast acetylowany fosforan diskrobiowy jest całkowicie pozbawiony tej cechy.

Słowa kluczowe: skrobie sieciowane, właściwości reologiczne, NaCl

THE EFFECT OF SALT ADDITION ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CROSS-LINKING STARCHES

Summary

Synthesis with three different degrees of crosslinking potato starches were carried out (E 1412, E 1414 and E 1422). Received cross – linking starch products were component of salt containing systems. Concentration of salt in that systems were 1, 2,5 and 5%. The course of Brabender curves, Brookfield viscosity of pastes after pasteurization and sterilization processes as well as freeze – thaw stability have been determined. It was found that in case of phosphates and phosphate acetylated distarch E1414 E 1412 there is a significant dependence of the intensity of the degree of cross-linking of these polysaccharides to the presence of salt in the system. In contrast rheological properties of acetylated distarch adipate E 1422 are independent of the degree of crosslinking and the degree of salinity of the system. This modified starch did not show a tendency to thin out in the sterilization process and its resistance to freezing process increases with the degree of salinity. Distarch phosphate shows depending on the degree of cross-linking a very good resistance to freezing process while the acetylated distarch phosphate is completely devoid of this feature.

Key words: cross-linking starches, rheological properties, NaCl

WSTĘP

Zjawisko oddziaływania elektrolitów obojętnych w środowisku wodnym na charakterystykę reologiczną zawiesin skrobiowych jest od dawna przedmiotem badań wielu ośrodków naukowych. Badania te w istotny sposób poszerzają wiedzę o naturze procesu kleikowania skrobi, co z kolei jest wykorzystywane praktycznie w procesach modyfikacji skrobi w aspekcie zastosowania soli dla zachowania struktury granularnej skrobi w podwyższonych temperaturach. Na szeroko rozumianą reologię skrobi, jako słabego kwaśnego wymiennicza jonowego, mają wpływ zarówno kationy, jak i aniony towarzyszące jej w roztworze wodnym soli. Pierwsze z nich w różnym stopniu chronią i stabilizują strukturę granulární skrobi, drugie wpływają na proces kleikowania poprzez rozerwanie wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych biopolimeru. Przyjmuje się, że jony obdarzone dużym ładunkiem elektrostatycznym stabilizują strukturę granulární skrobi, natomiast jony o niższej gęstości ładunku, np. ^{-}SCN , strukturę tę osłabiają. Obserwowane

efekty w dużym stopniu zależą od stężenia soli w układzie ze skrobią [Evans i Haisman 1982; Jyothi i in. 2005; Zhang i Cremer 2006; Pukkahuta i in. 2007]. Widoczne efekty wpływu soli nieorganicznych na charakterystykę reologiczną skrobi obserwuje się niezależnie od rodzaju botanicznego skrobi w układzie z solami nieorganicznymi. Badania reologiczne skrobi natywnej ryżowej w układach wodnych w obecności NaCl i CaCl₂ wykazały, że użycie soli kuchennej powoduje obniżenie lepkości kleików, a zastosowanie CaCl₂ o tym samym stężeniu (0,1M) lekko podwyższa lepkość układu [Samustsri i Suphantharica 2012]. Ciekawe wyniki uzyskano z badań reologicznych kleików skrobi ryżowej w układzie z ksantanem w obecności zarówno 0,1M NaCl, jak i 0,1M CaCl₂. Badania przy użyciu różnicowego kalorymetru skaningowego (DSC) wykazały, że dodatek soli w niewielkim stopniu podwyższa temperaturę kleikowania układów skrobia ryżowa/ksantyn, przy jednoczesnym znaczącym obniżeniu entalpii kleikowania [Viturawong i in. 2008]. Badania reologiczne skrobi pszennej w układzie wodnym o różnej zawartości NaCl wykazały, że zwiększająca się zawartość soli (0–6%) w widoczny sposób obniża pik kleikowania układu oraz przesuwają ku wyższym wartościom temperaturowym efekty przejść termicznych mierzone przez DCC. [Day i in. 2013]. Badania reologiczne skrobi sago w kontekście jej możliwego zastosowania w przetwórstwie żywności wykazały, że obecność NaCl oraz CaCl₂ w układzie ze skrobią powoduje widoczny wzrost temperatury kleikowania skrobi. Wzrost ten notuje się przy relatywnie niskich stężeniach soli (do 2M NaCl i 1M CaCl₂), przy wyższych stężeniach temperatura kleikowania skrobi wyraźnie obniża się [Ahmad i Williams 2002; Mohamed i in. 2008].

Sole nieorganiczne, a w szczególności chlorek sodu, szeroko stosowane w przetwórstwie żywności pełnią nie tylko rolę czynnika poprawiającego percepcję smaku i zapachu produktów spożywczych, lecz także wpływają w zasadniczy sposób na procesy fizycznej transformacji skrobi w czasie termicznej obróbki produktów zbożowych. Procesy te determinują m.in. mikrostrukturę, właściwości fizykochemiczne, użytkowe i sensoryczne, a także barwę i zapach produktów finalnych [Morean i in. 2009; Nunez i in. 2009; Uthayakumaran i in. 2011].

Oddziaływanie soli nieorganicznych na właściwości reologiczne skrobi nabiera szczególnego znaczenia w piekarnictwie. Wpływ soli nieorganicznych na reologię i strukturę ciasta jest jednym z priorytetowych problemów w tym sektorze przetwórstwa. W zależności od składu recepturowego, sposobu wyrabiania ciasta i zastosowanej soli nieorganicznej uzyskuje się zróżnicowany efekt struktury, stabilności i napowietrzenia ciasta. O ile zastąpienie soli kuchennej przez KCl nie wpływa istotnie na reologię i strukturę ciasta, to

zastosowanie Na_2SO_4 znacząco wzmacnia tę strukturę. Z kolei użycie CaCl_2 lub MgCl_2 wywołuje efekt przeciwny. Zastosowanie powyższych zamienników soli kuchennej w każdym przypadku powoduje wzrost lepkości ciasta. [Kaur i in. 2011].

Z uwagi na fakt, że skrobie modyfikowane chemicznie mają charakterystykę reologiczną, wynikającą z ich struktury molekularnej, znacząco różną od skrobi natywnych, celowe jest podjęcie badań nad reologią układów skrobia modyfikowana – sól, w kontekście ich praktycznego zastosowania w przetwórstwie żywności.

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Materiałem badanym były skrobie sieciowane. Intensywność procesu sieciowania polegającego na zastosowaniu difunkcyjnych związków chemicznych łączących ze sobą poszczególne łańcuchy polisacharydowe zależy od stężenia czynnika sieciującego, temperatury i czasu reakcji. W ramach pracy przeprowadzono syntezę preparatów skrobiowych na bazie skrobi ziemniaczanej: E 1412, E 1414 i E 1422 o trzech różnych stopniach sieciowania. Otrzymane preparaty skrobi sieciowanych stanowiły składnik układów z solą. Stężenie soli w układzie skrobia sieciowana – sól wynosiło 1, 2,5 i 5%.

Otrzymywanie fosforanu diskrobiowego E1412

Zsyntetyzowano trzy preparaty fosforanu diskrobiowego E1412 o następującym dodatku czynnika sieciującego:

- 0,8 g trimetafosforanu na 1000 g skrobi i oznaczono symbolem E 1412 N,
- 1,5 g trimetafosforanu na 1000 g skrobi i oznaczono symbolem E 1412 S,
- 2,3 g trimetafosforanu na 1000 g skrobi i oznaczono symbolem E 1412 W.

Otrzymywanie acetylowanego fosforanu diskrobiowego E1414

Zsyntetyzowano trzy preparaty acetylowanego fosforanu diskrobiowego E1412 o następującym dodatku czynnika sieciującego:

- 0,8 g trimetafosforanu i 24 cm³ bezwodnika kwasu octowego na 1000 g skrobi i oznaczono symbolem E 1414 N,
- 1,5 g trimetafosforanu i 24 cm³ bezwodnika kwasu octowego na 1000 g skrobi i oznaczono symbolem E 1414 S,
- 2,3 g trimetafosforanu i 24 cm³ bezwodnika kwasu octowego na 1000 g skrobi i oznaczono symbolem E 1414 W.

Otrzymywanie acetylowanego adypinianu diskrobiowego E 1422

Syntezę skrobi modyfikowanych przeprowadzono za pomocą czynnika sieciującego w trzech różnych wariantach:

- 4,0 g czynnika sieciującego na bazie kwasu adypinowego (bezwodnik kwasu adypinowego rozpuszczony w bezwodniku kwasu octowego) i 30 cm³ bezwodnika kwasu octowego na 1000 g skrobi i oznaczono symbolem E 1422 N,
- 8,0 g czynnika sieciującego na bazie kwasu adypinowego (bezwodnik kwasu adypinowego rozpuszczony w bezwodniku kwasu octowego) i 30 cm³ bezwodnika kwasu octowego na 1000 g skrobi i oznaczono symbolem E 1422 S,;
- 12,0 g czynnika sieciującego na bazie kwasu adypinowego (bezwodnik kwasu adypinowego rozpuszczony w bezwodniku kwasu octowego) i 30 cm³ bezwodnika kwasu octowego na 1000 g skrobi i oznaczono symbolem E 1422 W.

Badania reologiczne

Badanie przebiegu kleikowania w wiskografie Brabendera

Skrobie modyfikowane mieszano z NaCl. Analizowano trzy przypadki, w których sól stanowiła 1, 2,5 lub 5% masy 4% zawiesiny skrobi w wodzie. Tak przygotowaną zawiesinę poddawano procesowi kleikowania na wiskografie Brabendera, w określonych przez producenta warunkach przewidzianych dla oznaczenia krzywej kleikowania skrobi modyfikowanych:

- stężenie zawiesiny 4% skrobi modyfikowanej,
- ogrzewanie w zakresie temperaturowym od 25°C do 92,5°C z prędkością 1,5°C/min,
- czas inkubacji w temperaturze 92,5°C przez 20 min,
- chłodzenie w zakresie temperaturowym od 92,5°C do 25°C z prędkością 1,5°C/min,
- puszka pomiarowa 0,7 Nm.

Z krzywych przebiegu procesu kleikowania analizowano wartości: temperatury kleikowania, „breakdown” – różnica wartości lepkości między maksimum lepkości a lepkością początkową procesu chłodzenia, „setback” – różnica między wartością lepkości końcowej i lepkością początkową procesu chłodzenia, oraz lepkości końcowej.

Pomiar profili lepkościowych i stabilności reologicznej w aparacie Brookfielda

Przygotowanie kleików

W celu przygotowania kleików do pomiarów w aparacie Brookfielda zawiesiny skrobiowe, przygotowane w identyczny sposób jak do pomiarów przebiegu kleikowania w aparacie, ogrzewano na łaźni wodnej w zlewce 800 ml wyposażonej w mieszadło

mechaniczne obracające się z prędkością 300 obr./min. Ogrzewanie kontynuowano przez 15 min od momentu skleikowania. Po przygotowaniu kleików uzupełniano odparowaną wodę. Otrzymane kleiki dzielono na trzy części – w celu wykonania następujących pomiarów:

- lepkości kleiku świeżo przyrządzonego oraz przechowywanego 24 h w temperaturze pokojowej – kleik pasteryzowany,
- lepkości kleiku poddanego dodatkowo procesowi sterylizacji (121°C, 15 min) – kleik sterylizowany,
- odporności kleików na cykle zamrażania i rozmrażania.

Pomiar lepkości

Lepkość otrzymanego kleiku mierzono w temperaturze pokojowej na wiskozymetrze Brookfielda Model DV II, przy szybkości obrotów 50/min. Lepkość kleików badano bezpośrednio po ich przyrządzeniu i po 24 godzinach przechowywania w temperaturze pokojowej.

Steryлизację kleików prowadzono w autoklawie SA-232X, w temperaturze 121°C przez 15 minut.

Pomiar odporności kleików na cykle zamrażania i rozmrażania

Kleiki pasteryzowane przygotowane jak do pomiarów reologicznych w aparacie Brookfielda poddano jednokrotnie 24-godzinnemu cyklowi zamrożenia w 18°C i rozmrożenia w temperaturze pokojowej. Po upływie czasu potrzebnego do rozmrożenia określano procentowo ilość wymrożonej wody.

WYNIKI I DYSKUSJA

Analiza przebiegu procesu kleikowania skrobi sieciowanych wykazała bardzo silny wpływ soli na lepkość kleików (tabele 1–3). Szczególnie wyraźnie zjawisko to można zaobserwować dla fosforanu diskrobiowego E 1412 (tabela 1). Próbką fosforanu diskrobiowego N odpowiada popularnym preparatom E 1412 oferowanych na polskim rynku. Skrobia ta charakteryzuje się najwyższymi wartościami lepkości ochłodzonego kleiku powstającego po badaniu w wiskografie Brabendera. Jak wynika z przeprowadzonych badań, chlorek sodu już w stężeniu 1% powodował obniżenie lepkości końcowej aż o rząd wielkości (tabela 1). Świadczy to o silnej zmianie konformacyjnej skrobi w roztworze chlorku sodu w stosunku do roztworu w wodzie destylowanej. Chlorek sodu obecny w roztworze utrudniał

solwatowanie makrocząsteczek skrobi i konsekwencji obniżał lepkość układu. Dalsze zwiększanie stężenia chlorku sodu nie powodowało zmniejszania lepkości, a wręcz niewielki jej wzrost. Zaobserwowano również wzrost temperatury kleikowania związany z obecnością chlorku sodu oraz jego stężeniem. Próbkę fosforanów diskrobiowych S i W o wyższym stopniu usieciowania charakteryzowały się niższymi wartościami lepkości oraz wyższymi temperaturami kleikowania, jednak wpływ obecności chlorku sodu był podobny jak dla próbki skrobi E 1412 N.

Tabela 1. Parametry z wykresu Brabendera 4% kleiku skrobi sieciowanych E 1412 o różnym stopniu usieciowania bez dodatku i z dodatkiem soli
Parameters of Brabender viscosity curves for 4% E 1412 cross-linked starch pastes of three cross-linking degrees with and without salt addition

	Próbka	Ilość soli [%]	Temp. kleikowania [°C]	Lepkość maksymalna w procesie kleikowania [BU]	Breakdown	Setback	Lepkość końcowa [BU]
E1412	N	0	66,0	717	0	1270	1986
		1	79,8	111	0	78	190
		2,5	81,1	125	0	112	237
		5	83,4	120	0	130	251
	S	0	66,8	206	0	292	499
		1	92,5	28	0	25	53
		2,5	92,5	116	0	114	231
		5	92,5	27	0	36	63
	W	0	82,2	60	0	122	182
		1	92,5	14	0	5	19
		2,5	92,5	12	0	1	13
		5	92,4	14	0	3	17

Tabela 2. Parametry z wykresu Brabendera 4% kleiku skrobi sieciowanych E 1414 o różnym stopniu usieciowania bez dodatku i z dodatkiem soli
Parameters of Brabender viscosity curves for 4% E 1414 cross-linked starch pastes of three cross-linking degrees with and without salt addition

	Próbka	Ilość soli [%]	Temp. kleikowania [°C]	Lepkość maksymalna w procesie kleikowania [BU]	Breakdown	Setback	Lepkość końcowa [BU]
E 1414	N	0	64,8	434	0	879	1316
		1	73,8	147	0	179	326
		2,5	74,1	164	0	222	387
		5	76,1	164	0	255	420
	S	0	70,5	125	0	150	275
		1	88,9	47	0	57	104
		2,5	88,5	46	0	68	115
		5	90,1	49	0	85	134
	W	0	86,2	39	0	68	107
		1	92,4	16	0	34	50
		2,5	92,4	13	0	27	40
		5	92,4	12	0	15	27

Tabela 3. Parametry z wykresu Brabendera 4% kleiku skrobi sieciowanych E 1422 o różnym stopniu usieciowania bez dodatku i z dodatkiem soli
Parameters of Brabender viscosity curves for 4% E 1422 cross-linked starch pastes of three cross-linking degrees with and without salt addition

	Próbka	Ilość soli [%]	Temp. kleikowania [°C]	Lepkość maksymalna w procesie kleikowania [BU]	Breakdown	Setback	Lepkość końcowa [BU]
E 1422	N	0	61,9	333	0	737	1073
		1	65,0	227	0	346	574
		2,5	65,7	238	0	368	607
		5	65,9	266	0	423	690
	S	0	62,9	269	17	157	410
		1	65,8	213	0	87	300
		2,5	66,1	224	1	104	327
		5	66,3	244	0	132	376
	W	0	62,7	258	11	121	368
		1	66,2	218	0	78	297
		2,5	66,3	226	0	95	321
		5	66,4	247	0	121	369

Wszystkie badane skrobie wykazały typowy dla skrobi sieciowanych kształt krzywej kleikowania, ze stopniowym wzrostem lepkości w całym okresie trwania analizy, bez piku w początkowym etapie kleikowania. Odpowiada to zerowej wartości parametru „breakdown” (tabele 1–3). Wyjątkowo, w przypadku acetylowanych adypinianów diskrobiowych E 1422 S i W, rozklejanych w wodzie destylowanej, zaobserwowano subtelny spadek lepkości w procesie termostatowania, przejawiający się małymi wartościami parametru „breakdown” (tabela 3). Wpływ soli na kształt krzywej kleikowania okazał się podobny jak wpływ usieciowania. We wszystkich przypadkach zaobserwowano wzrost temperatury kleikowania zarówno ze wzrostem stężenia soli w układzie, jak i ze wzrostem stopnia usieciowania. Świadczy to o tym, że obecność soli podobnie jak usieciowanie powoduje utrudnienie solwatowania makrocząsteczek skrobi, zmniejszenie ich objętości hydrodynamicznej w roztworze.

Zaobserwowana w badaniach różnica pomiędzy fosforanami diskrobiowymi E 1412 i E 1414 a acetylowanym adypinianem diskrobiowym E 1422 ma istotne znaczenie dla

procesów technologicznych. Fosforany skrobiowe E 1412 S i W oraz E 1414 S i W występujące w układach o wysokim zasoleniu (2,5% oraz 5%) wykazywały bardzo niską lepkość (tabele 1 i 2), co oznacza, że używanie ich do zagęszczania produktów spożywczych typu majonezy, dressingi, keczupy jest niecelowe. W przypadku acetylowanego adypinianu diskrobiowego E 1422 efekt ten był znacznie słabiej widoczny.

Analiza wyników badań reologicznych fosforanów diskrobiowych E 1412 i acetylowanych fosforanów diskrobiowych E 1414 o różnym stopniu usieciowania w układach o różnym stopniu zasolenia wskazuje na szereg podobieństw właściwości reologicznych tych preparatów, aczkolwiek widoczne są również różnice – szczególnie w odniesieniu do ich odporności na procesy zamrażania i rozmrażania.

Tabela 4. Lepkość 4% kleików układów skrobia E 1412 z solą po procesach pasteryzacji, sterylizacji, zamrażania i rozmrażania

Viscosity of 4% pastes of E1412 modified starches in salt containing systems after pasteurization and sterilization processes as well as their freeze-thaw stability

Próbka		Lepkość wg Brookfielda w temp. 25°C [mPas]				Odporność na zamrażanie i rozmrażanie [% wymrożonej wody]
		pasteryzacja		sterylizacja		
		po 3 godz.	po 24 godz.	po 3 godz.	po 24 godz.	
E 1412 N	0	5700	3200	6500	3700	0
	+1% NaCl	998	2100	1550	1700	0
	+2,5% NaCl	856	1680	2400	2200	0
	+5% NaCl	1130	1200	2640	2800	0
E 1412 S	0	550	680	1300	1300	0
	+1% NaCl	90	280	230	510	5,5
	+2,5% NaCl	200	330	570	4300	5,5
	+5% NaCl	200	240	860	1250	5,5
E 1412 W	0	175	230	360	660	8,0
	+1% NaCl	560	200	100	130	11,0
	+2,5% NaCl	600	90	152	200	11,0
	+5% NaCl	720	120	185	260	18,0

Tabela 5. Lepkość 4% kleików układów skrobia E 1414 z solą po procesach pasteryzacji, sterylizacji, zamrażania i rozmrażania
Viscosity of 4% pastes of E1414 modified starches in salt containing systems after pasteurization and sterilization processes as well as their freeze-thaw stability

Próbka		Lepkość wg Brookfielda w temp. 25°C [mPas]				Odporność na zamrażanie i rozmrażanie [% wymrożonej wody]
		pasteryzacja		sterylizacja		
		po 3 godz.	po 24 godz.	po 3 godz.	po 24 godz.	
E 1414 N	0	3400	3800	2780	3000	0
	+1% NaCl	1560	1570	1620	1600	0
	+2,5% NaCl	1550	1700	1480	1750	0
	+5% NaCl	2010	2140	1330	1650	0
E 1414 S	0	430	500	1200	1340	16,0
	+1% NaCl	140	320	1470	1650	16,0
	+2,5% NaCl	250	370	1390	1580	33,0
	+5% NaCl	196	510	1600	1860	27,0
E 1414 W	0	63	70	514	550	17,0
	+1% NaCl	85	90	640	750	44,0
	+2,5% NaCl	116	106	1300	1400	33,0
	+5% NaCl	103	105	1530	1860	29,0

Tabela 6. Lepkość 4% kleików układów skrobia E 1422 z solą po procesach pasteryzacji, sterylizacji, zamrażania i rozmrażania
Viscosity of 4% pastes of E1422 modified starches in salt containing systems after pasteurization and sterilization processes as well as their freeze-thaw stability

Próbka		Lepkość wg Brookfielda w temp. 25°C [mPas]				Odporność na zamrażanie i rozmrażanie [% wymrożonej wody]
		pasteryzacja		sterylizacja		
		po 3 godz.	po 24 godz.	po 3 godz.	po 24 godz.	
E 1422 N	0	2120	3700	1640	3500	0
	+1% NaCl	1920	2500	1320	1800	16,0
	+2,5% NaCl	1740	2240	1240	1800	0
	+5% NaCl	2140	3300	1360	1800	0
E 1422 S	0	2000	2200	1900	2700	0
	+1% NaCl	1900	2000	1850	2100	16,0
	+2,5% NaCl	2100	2250	2060	2200	0
	+5% NaCl	2300	2500	2260	2500	0
E 1422 W	0	2200	2300	2000	1900	0
	+1% NaCl	2100	2200	2100	2200	27,0
	+2,5% NaCl	2500	2600	2500	2600	0
	+5% NaCl	2350	2900	2100	2200	0

Preparaty E 1412 i E 1414 o niskim i średnim stopniu usieciowania we wszystkich układach zawierających NaCl wykazywały bardzo istotny spadek lepkości w stosunku do referencyjnych układów wodnych bez udziału soli. O ile układy zasolone z udziałem niskosieciowanych fosforanów diskrobiowych i acetylowanych fosforanów diskrobiowych charakteryzowały się lepkością pozwalającą na stosowanie tych preparatów w charakterze zagęstników, to modyfikaty średnio- i wysokosieciowane w układach zasolonych na tyle wyraźnie obniżały lepkość tych układów, że zastosowanie ich w charakterze zagęstników wydaje się całkowicie niecelowe. Preparaty E 1412 N i E1414 N wykazywały bardzo dobrą odporność reologiczną w czasie 24 h przechowywania kleików i fakt ten odnosi się zarówno do procesu rozklejania w temperaturach utrwalania pasteryzacyjnego, jak i sterylizującego. W układach zasolonych w obecności fosforanu diskrobiowego o wysokim stopniu usieciowania zaobserwowano ciekawe zjawisko podwyższenia lepkości układów. Wartości

oznaczonych lepkości pozwalają uznać ten preparat za przydatny do zagęszczania układów w całym zakresie zasolenia założonego w pracy. Wszystkie badane preparaty skrobi sieciowanych w układach z solą w relacji do układów niezasolonych wyraźnie obniżają wartości oznaczanego parametru „setback”, co oznacza istotne obniżenie właściwości strukturotwórczych tych kleików w fazie chłodzenia. W przypadku skrobi sieciowanych E 1412 W i E 1414 W dodatek soli do układów powodował znaczący spadek zdolności wiązania wody, co widoczne jest w wynikach przebiegu kleikowania przedstawionych w tabelach 2 i 3. W odniesieniu do oznaczonej odporności reologicznej badanych preparatów na proces zamrażania i rozmrażania na uwagę zasługuje fakt, że o ile fosforan diskrobiowy wykazuje w zależności od stopnia usieciowania umiarkowaną i bardzo dobrą odporność na ten proces, to acetylowany fosforan diskrobiowy jest całkowicie pozbawiony tej cechy. To uniemożliwia jego stosowanie w produktach spożywczych poddawanych procesowi utrwalań przez zamrożenie.

Acetylowany adypinian diskrobiowy E 1422 wykazuje całkowicie odmienną charakterystykę reologiczną niż fosforan i acetylowany fosforan diskrobiowy. Reologia tego preparatu jest praktycznie niezależna zarówno od stopnia usieciowania, jak i od stopnia zasolenia układu. Modyfikat ten nie wykazuje również tendencji do rozrzedzania się w wysokich temperaturach towarzyszących procesowi sterylizacji, a jego odporność na proces zamrażania rośnie wraz ze stopniem zasolenia układu. Analiza otrzymanych w pracy wyników prowadzi zatem do wniosku, że rodzaj i intensywność procesu modyfikacji powinny być brane pod uwagę przy logicznym i celowym doborze tych preparatów jako zagęstnika układów zasolonych, ponieważ każdy z nich charakteryzuje się odmienną charakterystyką reologiczną.

WNIOSKI

1. Wszystkie badane skrobie wykazują kształt krzywej kleikowania typowy dla skrobi sieciowanych, ze stopniowym wzrostem lepkości w całym okresie trwania analizy, bez piku w początkowym etapie kleikowania.
2. W przypadku fosforanów i acetylowanych fosforanów diskrobiowych E 1412 i E1414 występuje istotna zależność między stopniem usieciowania a wrażliwością tych polisacharydów na obecność soli w układzie, objawiająca się wzrostem temperatury kleikowania i silnym spadkiem lepkości kleików pasteryzowanych.

3. W przypadku preparatu E 1414 o wysokim stopniu usieciowania zaobserwowano korzystny wpływ procesu sterylizacji, przeciwdziałający negatywnemu wpływowi obecności soli na lepkość.
4. Właściwości reologiczne acetylowanego adypinianu diskrobiowego E 1422 są praktycznie niezależne zarówno od stopnia usieciowania, jak i stopnia zasolenia układu.
5. Próbka acetylowanego adypinianu diskrobiowego E 1422 nie wykazuje tendencji do rozrzedzania się w procesie sterylizacji, a jego odporność na proces zamrażania rośnie wraz ze stopniem zasolenia układu.
6. Fosforan diskrobiowy wykazuje w zależności od stopnia usieciowania umiarkowaną i bardzo dobrą odporność na proces zamrażania, natomiast acetylowany fosforan diskrobiowy jest całkowicie pozbawiony tej cechy.

PIŚMIENNICTWO

1. Ahmad F. B., Williams P. A. (2002). Gum and stabilizers for the food industry. Cambridge UK: The Royal Society of Chemistry, 11, 145-157
2. Day L., Fayet C., Homer S. (2013). Effect of NaCl on the thermal behavior of wheat starch in excess and limited water. Carbohydr. Polym., 94, 31-37
3. Evans I. D., Haisman D. R. (1982). The effect of solutes on the gelatinization temperature range of potato starch. Starch-Starke, 7, 224-231
4. Jyothi A. N., Sasikiran K., Sajeev M. S., Revamma R., Moorthy S. N. (2005). Gelatinization properties of cassava starch in the presence of salts, acids and oxidising agents. Starch-Starke, 57, 547-555
5. Kaur A., Bala R., Singh B., Rehal J. (2011). Effect of replacement of sodium chloride with mineral salts on rheological characterization of wheat flour. Food Technol., 1-10
6. Mohamed A., Jamilah B., Abbas K. A., Abdul Rahman R., Roselina K. (2008). A Review of physicochemical and thermorheological properties of sago starch. Am. J. Agr. Biol. Sci., 3 (4), 639-646
7. Morean L., Lagrange J., Bindzus W, Hill S. (2009). Influence of sodium chloride on colour, residual volatiles and acrylamide formation in model systems and breakfast cereals. Int. J. Food Sci. Technol., 44 (12), 2407-2416

8. Nunez M., Sandoval A. J., Della Valle G., Lourdin D. (2009). Thermal characterization and phase behavior of a ready to eat breakfast cereal formulation and its starchy components. *Food Biophys.*, 4 (4), 291-303
9. Pakkahuta Ch., Shobsngob S., Varvinit S. (2007). Effect of osmotic pressure on starch: new method of physical modification of starch. *Starch-Starke*, 58, 78-90
10. Samustsri W., Suphantharica M. (2012). Effect of salts on pasting, thermal and rheological properties of rice starch in the presence of non-ionic and ionic Hydrocolloids. *Carbohydr. Polym.*, 87, 1559-1568
11. Uthayakumaran S., Batey J. L., Day L., Wrigley C. W. (2011). Salt reduction in wheat-based foods – technical challenges and opportunities. *Food Aust.*, 63 (4), 137-140
12. Viturawong Y., Achaynthakan P., Suphantharika M. (2008). Gelatinization and rheological properties of rice starch/xantan mixtures. Effects of molecular weight of xantan and different salts. *Food Chem.*, 111 (1), 106-114
13. Zhang Y., Cremer P. S. (2006). Interactions between macromolecules and ions: the Hofmeister series. *Curr. Opin Chem. Biol.*, 10, 658-663