



UNIWERSYTET  
EKONOMICZNY  
W POZNANIU

Jacek Lewandowicz

Charakterystyka właściwości fizykochemicznych  
i ocena możliwości wykorzystania  
skrobi woskowych

Physicochemical characteristics and evaluation  
of applicability of waxy starches

Praca doktorska

Promotor: dr hab. inż. Hanna Śmigielska  
Pracę przyjęto dnia 07 03 2017

podpis Promotora

Wydział Towaroznawstwa  
Katedra Przyrodniczych Podstaw Jakości

Poznań 2017

*Składam serdeczne podziękowania  
**Pani dr hab. inż. Hannie Śmigielskiej**  
za nieocenioną pomoc, wsparcie,  
cierpliwość oraz czas poświęcony mi  
podczas realizacji niniejszej pracy doktorskiej.*

*Składam serdeczne podziękowania:*

***Panu prof. dr hab. Janowi Jasiczakowi***

*za opiekę naukową i cenne uwagi  
podczas realizacji niniejszej pracy*

***Pani dr inż. Joannie Le Thanh-Blicharz***

*za owocną współpracę naukową, która  
doprowadziła do powstania niniejszej pracy*

***Pani dr hab. Hannie Baranowskiej***

*za chęć do przekazywania wiedzy i dyskusję  
zagadnień, które pomogły w realizacji  
niniejszej pracy*

***Panu dr inż. Arturowi Szewnglowi***

*za pomoc w realizacji jednego z etapów prac  
badawczych, który pozwolił na poszerzenie  
zakresu niniejszej pracy*

***Pracownikom***

***Katedry Przyrodniczych Podstaw Jakości***

*za serdeczną i inspirującą  
do pracy atmosferę*

***Rodzinie***

*za pomoc i wsparcie, bez którego  
niniejsza praca nie mogła by powstać*

# Spis treści

<b>WSTĘP</b> .....	<b>7</b>
<b>1. WPROWADZENIE TEORETYCZNE</b> .....	<b>9</b>
1.1. SKROBIA .....	9
1.1.1. Bioróżnorodność pozyskiwanych skrobi .....	11
1.1.2. Skrobie odmian woskowych .....	12
1.1.3. Bioróżnorodność a właściwości użytkowe skrobi .....	14
1.1.4. Sposoby poprawy właściwości użytkowych skrobi .....	15
1.1.5. Konkurencyjność skrobi w aspekcie bioróżnorodności .....	16
1.2. POSTĘPY W BADANIACH SKROBI WOSKOWYCH .....	18
1.3. RYNEK I ZNACZENIE GOSPODARCZE SKROBI .....	21
1.3.1. Produkcja i przetwórstwo skrobi na terenie Unii Europejskiej .....	24
1.4. IDEA CZYSTEJ ETYKIETY .....	29
1.4.1. Znakowanie produktów z czystą etykietą .....	30
1.4.2. Preparaty skrobiowe dla produktów z czystą etykietą .....	31
<b>2. CEL I ZAKRES PRACY</b> .....	<b>33</b>
<b>3. MATERIAŁ I METODY</b> .....	<b>35</b>
3.1. MATERIAŁ .....	35
3.2. ODCZYNNIKI .....	35
3.3. PÓLPRODUKTY SPOŻYWCZE .....	37
3.4. ADSORPCJA JONÓW METALI NA SKROBI .....	38
3.5. PRZYGOTOWANIE UKŁADÓW MODELOWYCH .....	38
3.6. PRZYGOTOWANIE PRODUKTÓW SPOŻYWCZYCH .....	38
3.6.1. Procedura przygotowania sosu typu keczup .....	38
3.6.2. Procedura przygotowania majonezu niskotłuszczowego .....	39
3.6.3. Procedura przygotowania kisielu .....	40
3.6.4. Procedura przygotowania budyniu .....	41
3.7. METODY ANALITYCZNE .....	41
3.7.1. Pomiar zawartości suchej masy skrobi .....	41
3.7.2. Pomiar zawartości amylozy .....	41
3.7.3. Pomiar zawartości fosforu .....	42
3.7.4. Pomiar zawartości popiołu .....	43
3.7.5. Pomiar zawartości tłuszczu .....	43
3.7.6. Pomiar zawartości białka .....	43
3.7.7. Pomiar klarowności kleiku skrobiowego .....	44
3.7.8. Analiza wielkości granulek skrobiowych .....	44
3.7.9. Skaningowa mikroskopia elektronowa .....	44
3.7.10. Analiza rozkładu mas cząsteczkowych oraz parametrów hydrodynamicznych skrobi .....	45
3.7.11. Analiza przebiegu kleikowania zawiesin skrobiowych .....	46
3.7.12. Wyznaczanie czasów relaksacji $T_1$ i $T_2$ w czasie kleikowania zawiesin skrobiowych .....	46

3.7.13.	Reometria rotacyjna.....	47
3.7.14.	Reometria oscylacyjna.....	49
3.7.15.	Analiza uniwersalnego profilu tekstury.....	50
3.7.16.	Pomiar parametrów barwy.....	50
3.7.17.	Pomiar zawartości żelaza, cynku i miedzi .....	51
3.7.18.	Analiza stabilności emulsji .....	52
3.7.19.	Statystyczna analiza danych .....	52
<b>4.</b>	<b>WYNIKI I Dyskusja.....</b>	<b>53</b>
4.1.	OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA SKROBI WOSKOWYCH.....	53
4.1.1.	Właściwości fizykochemiczne skrobi woskowych .....	53
4.1.2.	Morfologia granul skrobiowych.....	56
4.1.3.	Struktura molekularna oraz parametry hydrodynamiczne makrocząsteczek skrobiowych w roztworze .....	60
4.1.4.	Charakterystyka kleikowania zawiesin skrobiowych.....	62
4.1.4.1.	<i>Badania wiskograficzne .....</i>	<i>62</i>
4.1.4.2.	<i>Dynamika molekularna wody w kleikach skrobiowych badana metodą niskopolowego magnetycznego rezonansu jądrowego .....</i>	<i>64</i>
4.1.5.	Właściwości reologiczne kleików skrobiowych .....	68
4.1.5.1.	<i>Reometria rotacyjna kleików skrobiowych.....</i>	<i>68</i>
4.1.5.2.	<i>Reometria oscylacyjna kleików skrobiowych .....</i>	<i>75</i>
4.1.6.	Uniwersalny profil tekstury kleików skrobiowych .....	84
4.1.7.	Barwa skrobi .....	85
4.1.8.	Klasyfikacja skrobi metodą analizy składowych głównych .....	86
4.2.	BADANIA W UKŁADACH MODELOWYCH.....	89
4.2.1.	Wpływ dodatku chlorku sodu i chlorku potasu.....	89
4.2.1.1.	<i>Charakterystyka kleikowania zawiesin skrobiowych z dodatkiem soli spożywczych.....</i>	<i>89</i>
4.2.1.2.	<i>Właściwości reologiczne kleików skrobiowych z dodatkiem soli spożywczych... ..</i>	<i>91</i>
4.2.1.3.	<i>Uniwersalny profil tekstury kleików skrobiowych z dodatkiem soli .....</i>	<i>95</i>
4.2.1.4.	<i>Klasyfikacja metodą analizy składowych głównych kleików skrobiowych z dodatkiem soli.....</i>	<i>96</i>
4.2.2.	Wpływ sacharozy, sorbitolu, ksylitolu, erytrytolu oraz glicerolu .....	98
4.2.2.1.	<i>Charakterystyka kleikowania zawiesin skrobiowych z dodatkiem substancji słodzących.....</i>	<i>98</i>
4.2.2.2.	<i>Właściwości reologiczne kleików skrobiowych z dodatkiem substancji słodzących.....</i>	<i>102</i>
4.2.2.3.	<i>Uniwersalny Profil Tekstury kleików skrobiowych z dodatkiem substancji słodzących.....</i>	<i>108</i>
4.2.2.4.	<i>Klasyfikacja metodą analizy składowych głównych kleików skrobiowych z dodatkiem substancji słodzących .....</i>	<i>109</i>
4.2.3.	Wpływ fortyfikacji jonami metali dwuwartościowych: żelaza, cynku oraz miedzi na właściwości fizykochemiczne skrobi woskowych .....	112
4.2.3.1.	<i>Efektywność adsorpcji jonów metali na skrobiach woskowych .....</i>	<i>112</i>
4.2.3.2.	<i>Barwa preparatów skrobi woskowych fortyfikowanych jonami metali dwuwartościowych.....</i>	<i>114</i>

4.2.3.3.	<i>Charakterystyka kleikowania zawieszin skrobiowych fortyfikowanych jonami metali dwuwartościowych</i> .....	115
4.2.3.4.	<i>Właściwości reologiczne kleików skrobiowych fortyfikowanych jonami metali dwuwartościowych</i> .....	118
4.2.3.5.	<i>Uniwersalny profil tekstury kleików skrobiowych fortyfikowanych jonami metali dwuwartościowych</i> .....	121
4.2.3.6.	<i>Klasyfikacja metodą analizy składowych głównych kleików skrobiowych fortyfikowanych jonami metali dwuwartościowych</i> .....	123
4.3.	<b>BADANIA APLIKACYJNE</b> .....	125
4.3.1.	<b>Ocena jakości keczupów zagęszczonych skrobią</b> .....	125
4.3.1.1.	<i>Właściwości reologiczne keczupów zagęszczonych skrobią</i> .....	125
4.3.1.2.	<i>Uniwersalny profil tekstury keczupów zagęszczonych skrobią</i> .....	130
4.3.1.3.	<i>Barwa keczupów zagęszczonych skrobią</i> .....	131
4.3.2.	<b>Ocena jakości majonezów niskotłuszczowych zagęszczonych skrobią</b> .....	132
4.3.2.1.	<i>Stabilność emulsji majonezowej zagęszczonej skrobią</i> .....	132
4.3.2.2.	<i>Właściwości reologiczne majonezów zagęszczonych skrobią</i> .....	133
4.3.2.3.	<i>Uniwersalny profil tekstury majonezów zagęszczonych skrobią</i> .....	138
4.3.2.4.	<i>Barwa majonezów zagęszczonych skrobią</i> .....	138
4.3.3.	<b>Ocena jakości kisieli na bazie skrobi</b> .....	139
4.3.3.1.	<i>Właściwości reologiczne kisieli zagęszczonych skrobią</i> .....	139
4.3.3.2.	<i>Uniwersalny profil tekstury kisieli zagęszczonych skrobią</i> .....	144
4.3.4.	<b>Ocena jakości budyni na bazie skrobi</b> .....	145
4.3.4.1.	<i>Właściwości reologiczne budyni zagęszczonych skrobią</i> .....	145
4.3.4.2.	<i>Uniwersalny profil tekstury budyni zagęszczonych skrobią</i> .....	150
<b>5.</b>	<b>WNIOSKI</b> .....	<b>152</b>
<b>6.</b>	<b>STRESZCZENIE</b> .....	<b>154</b>
<b>7.</b>	<b>ABSTRACT</b> .....	<b>157</b>
<b>8.</b>	<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>159</b>
<b>9.</b>	<b>SPIS TABEL I RYSUNKÓW</b> .....	<b>181</b>
9.1.	SPIS TABEL .....	181
9.2.	SPIS RYSUNKÓW .....	182

## Wstęp

Postępująca globalizacja, przemiany społeczno-kulturowe oraz rozwój nowoczesnych technologii przetwórstwa spożywczego na przełomie XX i XXI wieku, spowodowały znaczne zwiększenie popytu na tzw. żywność wygodną. Produkty należące do tej kategorii zapewniają konsumentowi możliwość łatwego i szybkiego przygotowania posiłku, jednak nierzadko kosztem dodatku szeregu substancji dodatkowych oraz środków pomocniczych [Świdorski 2003]. Równocześnie w odpowiedzi na postępujące niekorzystne zmiany stylu życia i żywienia oraz wzrost świadomości konsumentów, na rynku zaczęły pojawiać się produkty zaliczane do kategorii żywności funkcjonalnej [Świdorski 2003; Śmigielńska 2016]. Produkty tego typu ponad efekt odżywczy powinny mieć udowodniony korzystny wpływ na organizm człowieka, jednak nie wykluczone jest stosowanie do ich produkcji dozwolonych substancji dodatkowych. Dlatego pomimo ciągłego rozwoju i wzrostu rynku żywności funkcjonalnej [Śmigielńska 2016], od kilku lat widoczny jest nowy trend – tzw. czystej etykiety [Piwowarczyk 2014; Waszkiewicz-Robak 2014].

Trend czystej etykiety polega na znakowaniu żywności przez producentów w zrozumiały dla konsumenta sposób, jednocześnie przy ograniczeniu lub wykluczeniu w procesie produkcji substancji dodatkowych. Sceptycyzm konsumentów w stosunku do wielkoprzemysłowej produkcji żywności oraz substancji dodatkowych propagowany przez internetowe środki komunikacji, przyczynił się do wzrostu zainteresowania żywnością z czystą etykietą. Dlatego należy przewidywać dynamicznego wzrostu tego segmentu rynku żywnościowego. Z tego powodu wielu producentów szuka alternatywy dla stosowanych substancji dodatkowych [Olszak 2012] w tym dla skrobi modyfikowanych chemicznie [Radeloff i Beck 2016]. Na chwilę obecną preparaty skrobiowe z czystą etykietą stanowią prawie 10% rynku skrobi modyfikowanych, jednak docelowo przewiduje się całkowite wyparcie preparatów skrobiowych otrzymywanych drogą modyfikacji chemicznej [Radeloff 2016].

Przykładem odpowiedzi producentów skrobi na trend „czyszczenia etykiet” było poszerzenie oferty rynkowej naturalnych skrobi woskowych [Le Thanh-Blicharz i Lewandowicz 2016; Lewandowicz i Le Thanh-Blicharz 2016]. Skrobie tego typu mogły by być wdrożone do praktyki przemysłowej na szeroką skalę. Jednak do tej pory dokładnie scharakteryzowana została jedynie skrobia pochodząca z kukurydzy odmiany woskowej [Cai i Shi 2010], która znajduje zastosowanie w wielu aplikacjach spożywczych [Lewandowicz, Le Thanh-Blicharz i Jasiczak 2014]. Dlatego też w niniejszej pracy podjęto badania

nad charakterystyką oraz możliwością wykorzystania w przemyśle spożywczym naturalnych skrobi woskowych pochodzących z ziemniaków, kukurydzy oraz ryżu.

W ramach badań przeprowadzono obszerną charakterystykę fizykochemiczną skrobi woskowych w porównaniu do odmian zwykłych, następnie scharakteryzowano właściwości kleików skrobiowych w spożywczych układach modelowych, ostatecznie oceniono jakość wybranych produktów spożywczych zagęszczonych natywną skrobią woskową. Wyniki badań eksperymentalnych opisanych w niniejszej dysertacji, ze względu na szeroki zakres materiału oraz metod, mogą być wykorzystane jako materiał źródłowy w badaniach naukowych z zakresu towaroznawstwa skrobi. Praca ta jednak nie jest adresowana wyłącznie do środowiska naukowego, ale także do producentów żywności. Ponieważ niniejsze opracowanie w znaczącym stopniu skupia się także na badaniach aplikacyjnych, powinno ułatwić producentom żywności wybór zagęstników typu clean label.

## 1. Wprowadzenie teoretyczne

### 1.1. Skrobia

Skrobia jest polisacharydem roślinnym zbudowanym wyłącznie z monomerów D-glukozy połączonych wiązaniami  $\alpha$ -glikozydowymi. Jednak w przeciwieństwie do innych polisacharydów glukozy (celuloza i glikogen) nie jest jednorodnym chemicznie związkiem. Wynika to z biosyntezy cząsteczki skrobi, która prowadzi do powstania dwóch frakcji zasadniczo nierozgałęzionej amylozy (Rys. 1.) oraz rozgałęzionej amylopektyny (Rys. 2.) [Tegge 2010; Lewandowicz 2012].

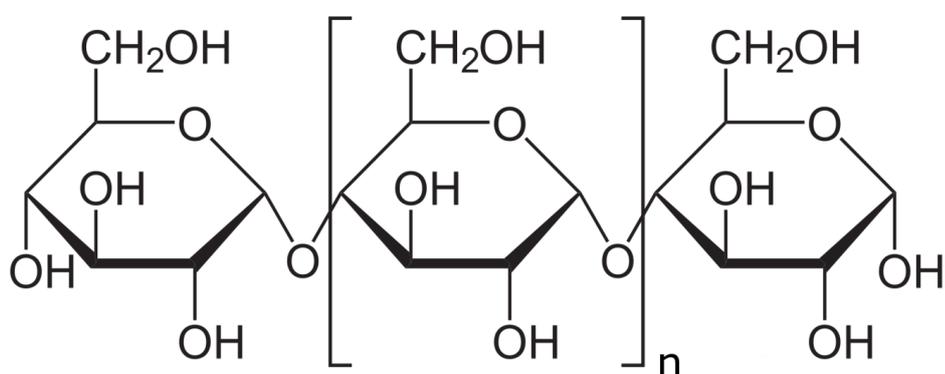
Amyloza jest frakcją o niższej masie cząsteczkowej wynoszącej około  $10^6$  g/mol [Tegge 2010; Vilaplana, Hasjim i Gilbert 2011], zbudowaną ze stosunkowo długich, liniowych łańcuchów anhydroglukozy połączonych w około 99% wiązaniami  $\alpha$ -1,4-glikozydowymi oraz maksymalnie w 1% rozgałęziającymi wiązaniami  $\alpha$ -1,6-glikozydowymi [Varatharajan i in., 2011]. Amylopektyna charakteryzuje się zdecydowanie wyższą masą cząsteczkową rzędu  $10^8$  g/mol [Tegge 2010; Vilaplana, Hasjim i Gilbert 2011], a jej rozgałęziona struktura wynika ze znacznie większej ilości wiązań  $\alpha$ -1,6-glikozydowych, których ilość szacuje się na około 5% [Varatharajan i in. 2011].

Masowo frakcja amylozy stanowi najczęściej od 10% do 35% skrobi, co jest uzależnione od jej pochodzenia botanicznego [Leszczyński, 2004; Lewandowicz, Le Thanh-Blicharz i Śmigielńska 2016; Lewandowicz i in. 2016] oraz od zastosowanej metody analitycznej [Vilaplana, Hasjim i Gilbert 2011]. Wyjątek stanowią skrobie wysokoamylozowe oraz woskowe. W przypadku tych pierwszych zawartość amylozy może sięgać nawet do 70%, podczas gdy skrobie woskowe w istocie składają się wyłącznie z amylopektyny [Leszczyński 2004; Luo i in. 2006; Cai i Shi 2010].

Wzajemny stosunek amylozy do amylopektyny istotnie wpływa na wiele cech funkcjonalnych skrobi decydując o przydatności technologicznej, szczególnie w aplikacjach przemysłu spożywczego [Le Thanh-Blicharz i in. 2011; Vilaplana i in. 2012; Lewandowicz, Le Thanh-Blicharz i Jasiczak 2014]. Skrobie wysokoamylozowe cieszą się dużym zainteresowaniem ze względów dietetycznych, dzięki możliwości pozyskiwania preparatów skrobi odpornej typu RS3 i RS5 [Fuentes-Zaragoza i in. 2010; Fuentes-Zaragoza i in. 2011]. Jednak wysoka zawartość amylozy i kompozycja pozostałej amylopektyny, powoduje że przydatność tego typu odmian w technologii żywności jest niewielka [Banks, Greenwood i Muir 1974; Khachatryan in. 2014]. Z kolei skrobie wysokoamylopektynowe (woskowe) w porównaniu do odmian zwykłych charakteryzują się szeregiem unikalnych cech

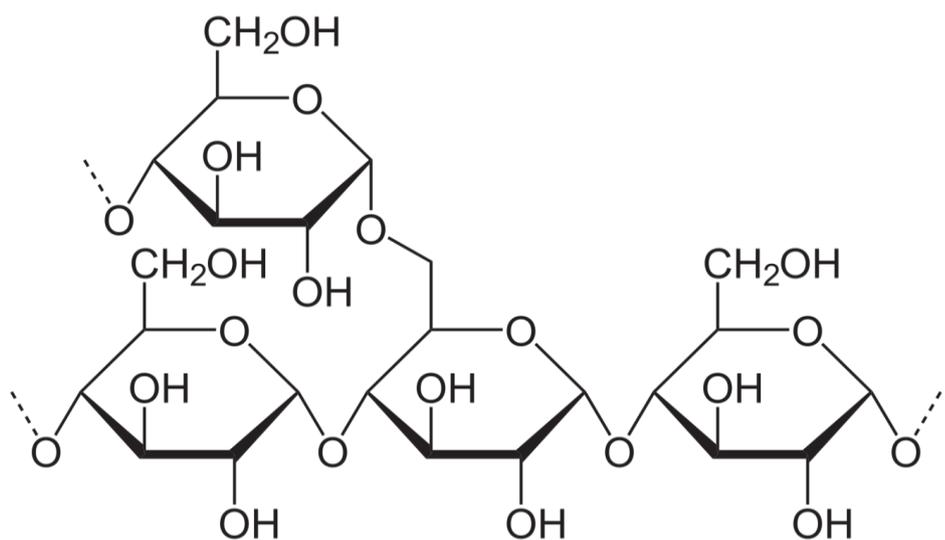
szczególnie przydatnych w procesach przetwórstwa spożywczego [Walkowski i in. 2004; Lewandowicz, Le Thanh-Blicharz i Jasiczak 2014; Lewandowicz, Le Thanh-Blicharz i Śmigielska 2016; Lewandowicz i in. 2016].

Obok stosunku amylozy do amylopektyny, pochodzenie botaniczne skrobi warunkuje szereg innych parametrów fizykochemicznych decydujących o jej właściwościach użytkowych [Lewandowicz i in. 2016]. Problematykę bioróżnorodności surowców skrobiowych w odniesieniu do wybranych aspektów towaroznawczych omówiono w kolejnych podrozdziałach.



**Rysunek 1. Wzór strukturalny amylozy w projekcji Hawortha**

Źródło: [Wikimedia 2016a]



**Rysunek 2. Wzór strukturalny amylopektyny w projekcji Hawortha**

Źródło: [Wikimedia 2016b]

### 1.1.1. Bioróżnorodność pozyskiwanych skrobi

Wśród polimerów wstępujących w naturze skrobia cechuje się największym zróżnicowaniem cech fizykochemicznych [Tegge 2010], a znaczący wpływ ma na to bioróżnorodność surowców, z których jest pozyskiwana. Chociaż ze względów ekonomicznych większość produkowanej na świecie skrobi pochodzi z kukurydzy, pszenicy i ziemniaków to w niewielkich ilościach (łącznie poniżej 5%) pozyskuje się ją z innych surowców roślinnych [European Comission 2002].

Istotna w skali globu (choć malejąca), jest produkcja tapioki czyli skrobi otrzymywanej z manioku [Lewandowicz 2013]. Szczególne znaczenie ze względu na wyjątkowe właściwości fizykochemiczne ma także skrobia pozyskiwana z ryżu [Tegge 2010]. Ponadto na regionalną skalę pozyskuje się skrobię z grochu [Ratnayake, Hoover i Warkentin 2002], prosa, jęczmienia, bulw wilca ziemniaczanego (batatów), kłączy maranty trzcinowej, rdzenia palm sagowych, niedojrzałych owoców bananowca [Tegge 2010] oraz korzenia opornika łątkowatego (kuzu) [Chen i in. 2017]. W sytuacji niedostatku podejmowano także próby otrzymywania skrobi z żyta i owsa [Tegge 2010].

Na skalę laboratoryjną otrzymywano skrobię z gryki [Górecki, Lewandowicz i Penkacik 2016], szarłatu wyniosłego (amarant) [Walkowski i in. 1997], roślin strączkowych (odmian fasoli i soczewicy) [Wani in. 2016], korzeni shoti, bulw ostryżu długiego (kurkuma) [Tegge 2010], nasion komosy ryżowej, kłącza imbiru, nasion mango, nasion kakaowca, owoców chlebowca właściwego, nasion krowizioła zbożowego, bulw *Cucurbita foetidissima* (dyniowate), bulw *Plectranthus rotundifolius* (jasnotowate) [Zobel 1988] bulw pochrzynu, bulw żółtosoczy strzałkowej, kłącza paciorecznika indyjskiego, kłącza lotosu orzechodajnego, cebuli lilli Leichtlina [Hoover 2001], bulw ponikła słodkiego [Ai i Jane 2015] i kłącza pałki szerokolistnej [Kurzawska i in. 2014].

Wśród kilku z wymienionych surowców skrobiowych występują mutanty, które produkują wyłącznie amylopektynę lub większe ilości amylozy. Do gatunków roślin posiadających odmiany charakteryzujące się zwiększoną biosyntezą amylozy zalicza się kukurydzę, groch, jęczmień [Banks, Greenwood i Muir 1974], pszenicę [Kiseleva i in. 2005; Błaszczak i in. 2007] i maniok [Ceballos i in. 2008]. Praktyczne znaczenie ma jedynie wysokoamylozowa skrobia pozyskiwana z genetycznie zmodyfikowanej kukurydzy [Borchers i in. 1993]. Sprzedawana pod znakiem handlowym HYLON<sup>®</sup> przez firmę Ingredion Inc., zawierająca w zależności od wariantu nawet powyżej 68% amylozy [Ingrednion 2015].

Ze względu na szczególne znaczenie dla niniejszej pracy mutantów produkujących wyłącznie amylopektynę – skrobię woskową, odmianom tych roślin poświęcono osobny rozdział.

### **1.1.2. Skrobie odmian woskowych**

Pierwszą opisaną odmianą botaniczną rośliny produkującą wyłącznie amylopektynę była kukurydza, która została nazwana woskową ze względu na teksturę bielma przypominającą twardy wosk [Collins 1909]. Trzydzieści lat później podjęto próbę scharakteryzowania skrobi pochodzącej z kukurydzy woskowej [Weatherwax 1922]. Z kolei rok wcześniej Parnell [1921] opisał obecność amylopektyny w ryżu kleistym, który prawdopodobnie był uprawiany od ponad 2000 lat [Olsen i Purugganan 2002]. Zainteresowanie skrobią kukurydzianą woskową na przestrzeni XX wieku systematycznie rosło, zarówno w aspekcie naukowym jak i użytkowym. Obecnie globalne zapotrzebowanie na skrobię z kukurydzy woskowej jest stałe [U.S. Grains Council 2006] i nie przekracza 1% światowej produkcji skrobi [Śmigielńska 2016]. Znaczenie gospodarcze skrobi ryżowej woskowej w porównaniu do kukurydzianej woskowej jest zdecydowanie mniejsze. W głównej mierze wynika to ze znacznie wyższej ceny, spowodowanej kosztowniejszą technologią izolacji oraz niewielką skalą produkcji.

Naturalne mutanty zawierające skrobię woskową zostały także zidentyfikowane wśród innych zbóż: jęczmień, sorgo, szarłat wyniosły [Nakamura i in. 1995; Yoo i Jane 2002] oraz proso [Choi, Kim i Shin 2004]. Ze względów ekonomicznych i użytkowych, nie pozyskuje się skrobi z tych surowców na skalę przemysłową, a zainteresowanie nimi pozostaje w sferze badań naukowych.

Do tej pory nie udało się wyhodować za pomocą selekcji odmian pszenicy woskowej, jednak po raz pierwszy w 1995 otrzymano ją metodami biotechnologicznymi [Zhang i in. 2013]. Teoretycznie skrobia pszenna woskowa mogła by stanowić konkurencyjny zamiennik dla skrobi kukurydzianej woskowej jednak komercjalizację utrudniają czynniki ekonomiczne [Graybosh 1998] oraz w sceptycyzm w stosunku do GMO.

Najnowszy skomercjalizowany wariant skrobi woskowej pochodzi z ziemniaków. Pierwszą odmianę ziemniaków produkującą wyłącznie amylopektynę otrzymano drogą inżynierii genetycznej na zlecenie koncernu BASF SE, który złożył wniosek o rejestrację ziemniaka EH-92-527-1 o nazwie Amflora do Komisji Europejskiej w sierpniu 1996 roku

[Abdallah 2010; Williams 2010]. Pomimo wątpliwości związanych z wykorzystaniem genu selekcyjnego *nptII* (oporność na antybiotyki aminoglikozydowe) ziemniak ten został dopuszczony do uprawy i wykorzystania przemysłowego dnia 2 marca 2010 roku [Commission Decision 2010/135/UE]. Pierwsze komercyjne nasadzenia zostały dokonane 19 kwietnia tego samego roku na terenie Niemiec, Szwecji oraz Czech [Abdallah 2010]. Pomimo braku udokumentowanego niekorzystnego wpływu [EFSA 2012a; EFSA 2012b], ze względu na brak akceptacji społecznej, koncern BASF zaprzestał uprawy ziemniaka Amflora w 2012 roku [Kanter 2012]. Rok później decyzją Sądu Europejskiego uchylono zezwolenie Komisji Europejskiej na uprawę ziemniaka Amflora w Europie [WYROK SĄDU z 13 grudnia 2013]. Ze względu na fakt, że pozyskiwanie skrobi ziemniaczanej w zasadzie ogranicza się do krajów Europy, prawdopodobieństwo dalszej uprawy ziemniaka Amflora jest niewielkie. Niekorzystną perspektywę upraw dla amylopektynowego ziemniaka transgenicznego potęguje, otrzymanie konkurencyjnej odmiany metodą selekcji odmian przez koncern Avebe U.A. w 2005 roku [Avebe 2005].

Skrobia ziemniaczana woskowa opracowana przez Avebe jest sprzedawana pod nazwą handlową Eliane<sup>TM</sup>, a cały cykl produkcyjny jest kontrolowany przez koncern „od pola do krochmalni” [Avebe 2006]. Pomimo dobrej perspektywy dla skrobi ziemniaczanej woskowej [Entwistle i in. 1998] oraz korzystnych właściwości użytkowych deklarowanych przez producenta [Avebe 2006], nie zyskała ona dużej popularności wśród producentów żywności. Wskazuje to na konieczność prowadzenia dalszych badań aplikacyjnych z wykorzystaniem tego preparatu.

Ostatnią odkrytą odmianą rośliny naturalnie produkującą skrobię woskową jest maniok. W 2006 roku w ramach projektu endogamicznego doskonalenia prowadzonego w celu poprawy właściwości manioku, odkryto odmianę produkującą wyłącznie amylopektynę [Ceballos i in. 2007]. Skrobia tapiokowa woskowa była znana jednak wcześniej, ponieważ pierwsze informacje na temat woskowej odmiany manioku otrzymanego metodami inżynierii genetycznej opublikowano w 2003 roku [Taylor i in. 2004]. Pomimo interesujących z punktu widzenia technologii żywności właściwości fizykochemicznych odmiany transgenicznej [Raemakers i in. 2005] jak i naturalnej [Sánchez i in. 2010], nie zostały one do tej pory skomercjalizowane.

### 1.1.3. Bioróżnorodność a właściwości użytkowe skrobi

Cechy użytkowe skrobi, a w szczególności w aplikacjach przemysłu spożywczego, są zdeterminowane właściwościami reologicznymi jej roztworów [Lewandowicz i Fornal 2008; Ai i Jane 2015]. Wynika to z najważniejszej cechy skrobi, czyli zdolności do tworzenia w gorącej wodzie koloidalnego roztworu – kleiku. Podstawowym parametrem stosowanym do opisu kleików skrobiowych jest lepkość. Jednak ze względu na fizykochemiczną specyfikę koloidalnych roztworów skrobiowych pomiary lepkości nie zawsze są miarodajne [Tegge 2010]. Wynika to z zależności między lepkością (pozorną) zolu lub żelu skrobiowego a czasem, szybkością i historią ścinania oraz temperaturą [Adamczyk i in. 2013; Ai i Jane 2015]. Ponadto właściwości reologiczne skrobi mogą zależeć od sposobu przygotowania kleiku oraz zastosowanej geometrii układu pomiarowego [Le Thanh-Blicharz i in. 2011; Małyszek i in. 2015]. Pomimo tych trudności podejmuje się szereg badań z użyciem różnych typów wiskografów, wiskozymetrów, rotowiskozymetrów oraz reometrów [Tegge 2010; Ai i Jane 2015]. Niestety w praktyce porównanie danych z różnych źródeł jest niemożliwe.

Właściwości reologiczne kleików skrobiowych są uwarunkowane zarówno stosunkiem amylozy do amylopektyny jak i strukturą molekularną obu węglowodanów [Lewandowicz i in. 2016]. Znaczący wpływ na strukturę cząsteczki skrobiowej ma pochodzenie botaniczne, ale także, choć w mniejszym stopniu odmiana [Blennow i in. 2000; Hoover 2001]. Wyjątek stanowią naturalne skrobie ryżowe [Wang, i Wang 2002; Oh i Shin 2015; Waterschoot i in. 2015] oraz wysokoamylozowe skrobie kukurydziane [Shi i in. 1998; Khanchatryan in. 2014], których struktura molekularna zależy w równym stopniu od pochodzenia i odmiany botanicznej.

Najważniejszymi informacjami technologicznymi dostarczonymi przez pomiary reologiczne są: temperatura kleikowania, lepkość oraz stabilność reologiczna (w szczególności odporność na siły ścinające). Zgrubne porównanie temperatury kleikowania oraz lepkości natywnych skrobi pochodzących z różnych gatunków i odmian roślin zestawiono w Tabeli 1. Niezależnie od pochodzenia botanicznego, w obrębie tego samego gatunku, zawartość amylozy pozytywnie koreluje z temperaturą kleikowania. Jednocześnie skrobie amylopektynowe niezależnie od pochodzenia charakteryzują się relatywnie niskimi temperaturami kleikowania. Zawartość amylopektyny pozytywnie koreluje z lepkością skrobi zbożowych. Z kolei skrobia ziemniaczana woskowa charakteryzuje się niższą lepkością niż odmiana zwykła. Niemniej jednak wszystkie rozpatrywane warianty skrobi pozyskiwanej z bulw, charakteryzują się wyższą lepkością w porównaniu do skrobi zbożowych.

**Tabela 1. Temperatura kleikowania oraz lepkość kleików sporządzonych ze skrobi różnych odmian i gatunków roślin**

Skrobia	Temperatura kleikowania	Lepkość
Ziemniaczana	niska	bardzo wysoka
Ziemniaczana woskowa	niska	wysoka
Kukurydziana wysokoamylozwa	wysoka	bardzo niska
Kukurydziana	średnio wysoka	średnia
Kukurydziana woskowa	średnio niska	średnio wysoka
Ryżowa	średnio wysoka	niska
Ryżowa woskowa	średnia	średnia do wysokiej
Tapiokowa	średnia	wysoka
Pszenna	bardzo wysoka	średnio niska

Źródło: opracowanie własne na podstawie [McPherson i Jane 1999; Walkowski i Lewandowicz 2004; Tegge 2010; Ai i Jane 2015; Lewandowicz, Le Thanh-Blicharz i Śmigielska 2016].

#### 1.1.4. Sposoby poprawy właściwości użytkowych skrobi

Mnogość cech fizykochemicznych skrobi pochodzących z różnych gatunków roślin, gwarantuje dostępność preparatów o właściwościach użytkowych spełniających wymagania w wielu gałęziach przemysłu [Leszczyński 2004; Lewandowicz i Fornal 2008]. Każdy z obszarów aplikacyjnych wymaga jednak zastosowania preparatów o wyraźnie sprecyzowanych właściwościach funkcjonalnych, dlatego obok skrobi natywnych otrzymuje się szereg produktów o znacznie poszerzonym zakresie użytkowym [Walkowski i in. 2004]. Jednym z takich przykładów jest modyfikacja skrobi z udziałem czynników: chemicznych, fizycznych i/lub biochemicznych [Lewandowicz i Mączyński 1990; Lewandowicz, Balcerek i Walkowski 2008; Tegge 2010]. Poprawę właściwości użytkowych skrobi można uzyskać także poprzez mieszanie skrobi różnego pochodzenia botanicznego [Waterschoot i in. 2014] lub skrobi z innymi hydrokoloidami nieskrobiowymi [Sikora i Kowalski 2003; Kowalski i in. 2008; Sikora i Krystyjan 2008]. Innym skutecznym sposobem osiągnięcia tego celu jest stosowanie odmian skrobi różniących się zawartością amylozy i amylopektyny [Leszczyński 2001], a w szczególności wariantów wysokoamylopektynowych [Walkowski i in. 2004].

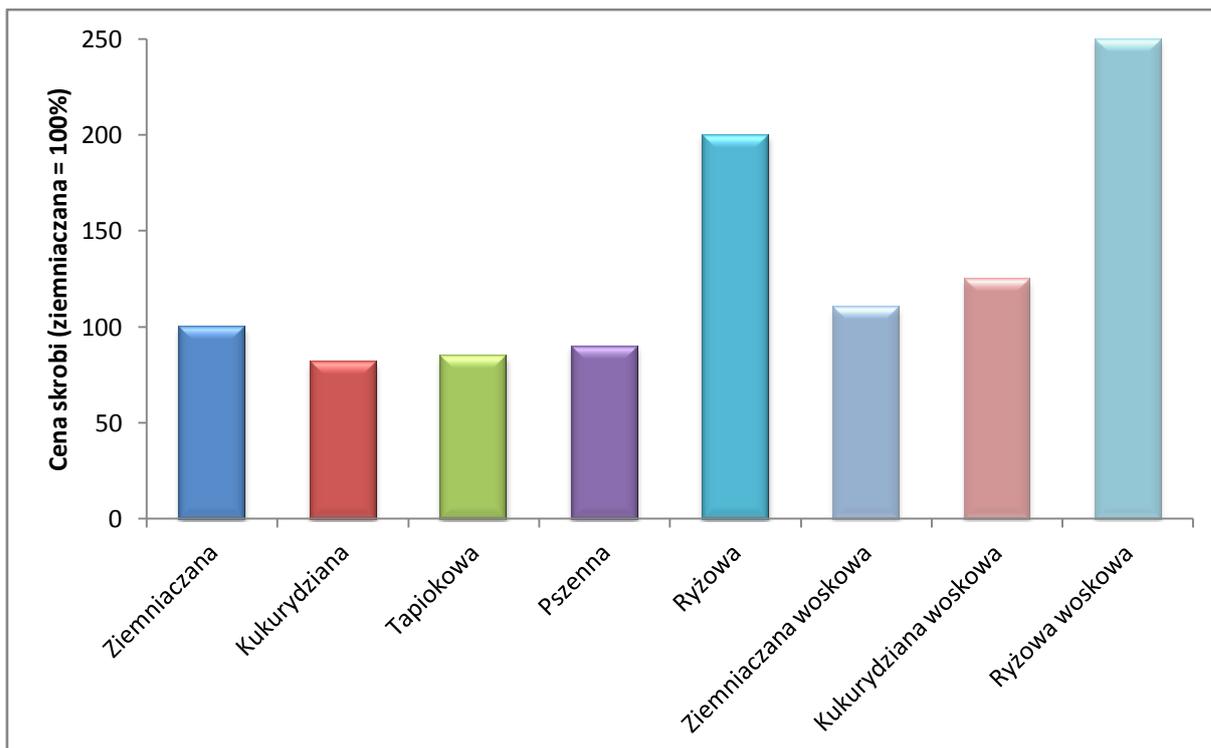
Wybór każdej z opcji poprawy właściwości preparatów skrobiowych powinien być podyktowany zarówno względami technologicznymi (ograniczenia infrastruktury), ekonomicznymi (cena) jak i marketingowymi (czysta etykieta). Należy jednak zwrócić uwagę na temat, że nie każdy z rozpatrywanych wariantów może być w pełni zastępowalnym zamiennikiem.

### **1.1.5. Konkurencyjność skrobi w aspekcie bioróżnorodności**

W większości krajów, rodzaj surowca wykorzystywanego do produkcji skrobi jest w znaczącym stopniu uzależniony od czynników: gospodarczych, klimatycznych [Tegge 2010] oraz historycznych [Lewandowicz, Balcerek i Walkowski 2008]. Jednak postępująca globalizacja, a w szczególności rozwój rolnictwa wielkoobszarowego oraz rozwój spedycji i handlu międzynarodowego, powoduje wzrost znaczenia gospodarczego najtańszych skrobi – kukurydzianej oraz pszennej. Z technologicznego punktu widzenia najlepszym surowcem wyjściowym do produkcji skrobi są ziemniaki, jednak skrobie zbożowe w wielu zastosowaniach są konkurencyjnym i w pełni zastępowalnym produktem dla skrobi ziemniaczanej [Dzwonkowski 2007]. Wyjątek stanowią aplikacje spożywcze, w których skrobia pełni rolę czynnika strukturotwórczego.

Skrobię ziemniaczaną otrzymuje się m.in. ze względu na jej wyjątkowe właściwości fizykochemiczne, które znacząco odróżniają ją od skrobi zbożowych [Lewandowicz, Balcerek i Walkowski 2008; Lewandowicz i Fornal 2008; Tegge 2010]. Jednak w porównaniu do najpopularniejszych odmian zbożowych, skrobia ziemniaczana jest około 20% droższa [Lewandowicz i Fornal 2008; Lewandowicz 2015]. Dlatego udział w rynku skrobi ziemniaczanej w porównaniu do skrobi kukurydzianej i pszennej, zmalał na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat [Lewandowicz 2013]. Szczególna charakterystyka fizykochemiczna skrobi ziemniaczanej, będzie jednak gwarantować wysokie zapotrzebowanie na ten surowiec w wybranych gałęziach przemysłu [Entwistle i in. 1998].

Ceny skrobi pochodzących z roślin odmian woskowych są znacznie wyższe, w porównaniu do odmian zwykłych (Rys. 3). Wynika to zarówno z czynników agronomicznych [U.S. Grains Council 2006] jak i ekonomicznych (niewielka konkurencja i skala produkcji). Z tego względu ekonomicznie uzasadnione spektrum aplikacyjne tego typu preparatów jest niewielkie, a w praktyce ograniczone do zastosowań teksturotwórczych w przemyśle spożywczym. Wyjątek stanowi skrobia ziemniaczana woskowa, której stosunkowo niewiele wyższa cena oraz specyficzne właściwości gwarantują możliwość wykorzystania w przemyśle papierniczym [Abdallah 2010].

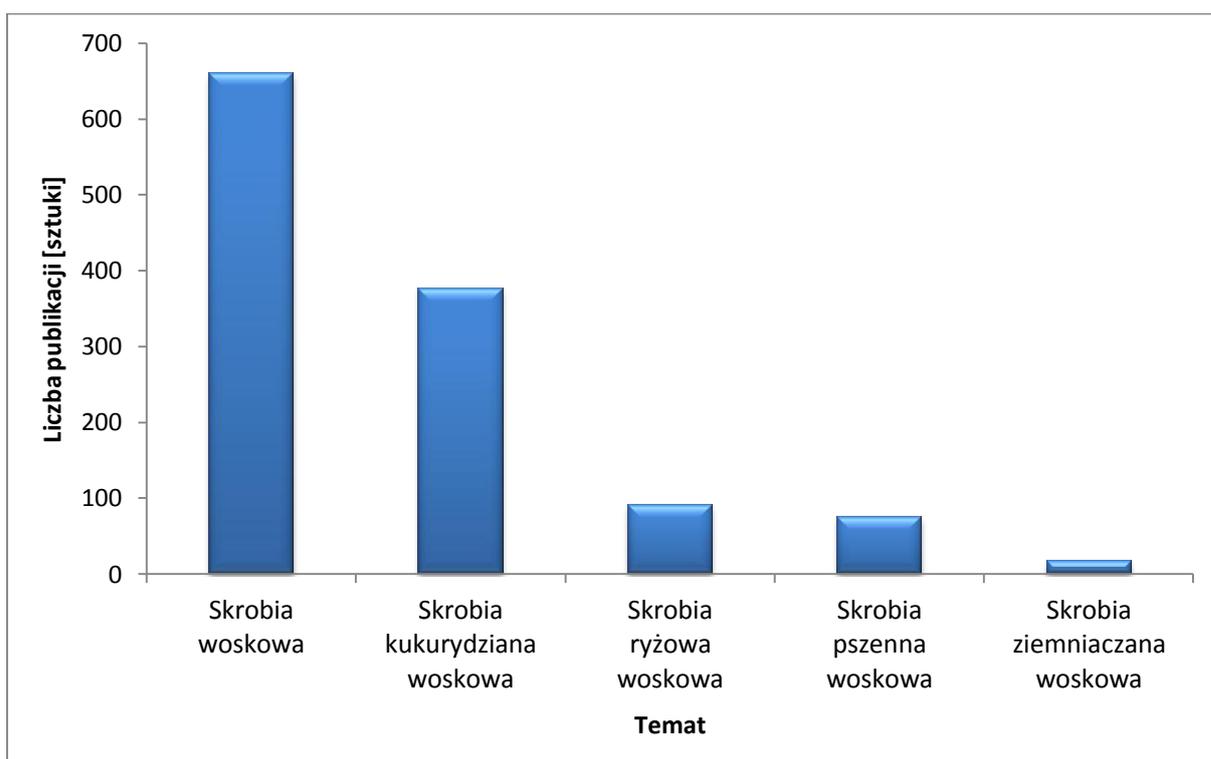


**Rysunek 3. Relacje pomiędzy cenami skrobi różnych gatunków i odmian roślin [%]**

Źródło: opracowanie własne na podstawie [Lewandowicz i Fornal 2008; Lewandowicz 2015].

## 1.2. Postępy w badaniach skrobi woskowych

Skomercjalizowana w pierwszej połowie XX wieku skrobia kukurydziana woskowa [Schopmeyer, Felton i Ford 1943], została dość dobrze scharakteryzowana za równo pod względem fizykochemicznym jak i użytkowym. W efekcie jako czynnik teksturotwórczy znajduje zastosowanie w produkcji wielu produktów spożywczych [Lewandowicz, Le Thanh-Blicharz i Jasiczak 2014], głównie na terenie Stanów Zjednoczonych oraz Azji [Yan i in. 2011]. Na bieżący stan wiedzy na temat skrobi kukurydzianej woskowej składa się ponad 350 publikacji naukowych o zasięgu międzynarodowym, co stanowi ponad 50% publikacji związanych bezpośrednio z tematyką skrobi woskowych (Rys. 4). W najnowszych badaniach prowadzonych z udziałem skrobi kukurydzianej woskowej, ze względu na jej dobrze poznane właściwości, surowiec ten najczęściej wykorzystywany jest jako materiał odniesienia [Wang i in. 2017] lub substrat do pozyskiwania nowego typu skrobi modyfikowanych [Shukri i Shi 2017; Włodarczyk-Stasiak i in. 2017].



**Rysunek 4. Liczba publikacji o zasięgu międzynarodowym na temat skrobi woskowych**

Źródło: opracowanie własne na podstawie bazy bibliograficznej [Web of Science 2017].

W porównaniu do skrobi kukurydzianej, skrobie woskowe pochodzące z innych gatunków roślin są mało poznane, a postępy w badaniach nad ich właściwościami mają duże znaczenie dla przemysłu spożywczego [Cai i Shi 2010]. Obok skrobi kukurydzianej woskowej najwięcej publikacji zostało poświęconych pozostałym skrobiom zbożowym, a w szczególności pszennej oraz ryżowej. W ujęciu statystycznym liczba publikacji na temat skrobi woskowej pochodzącej z bulw jest nieznaczna, przy czym siedemnaście publikacji poświęcono skrobi ziemniaczanej, a cztery skrobi z manioku [Web of Science 2017].

Znaczące zainteresowanie ośrodków naukowych skrobią ryżową woskową może wynikać z dużych różnic we właściwościach funkcjonalnych tej skrobi, wynikających z bioróżnorodności surowca. Dlatego celem wielu badań jest poszukiwanie zależności pomiędzy strukturą molekularną a właściwościami użytkowymi, różnych wariantów tego typu skrobi [Lewandowicz i in. 2015]. Podczas gdy do analizy struktury molekularnej wykorzystywano wiele odmiennych metod badawczych, jednym z kluczowych elementów oceny właściwości użytkowych były analizy z użyciem wiskografów [Wang i Wang 2002; Zhu i in. 2010; Lewandowicz i in. 2015; Oh i Shin 2015]. Istotny obszar badań nad skrobią ryżową woskową stanowiły także analizy porównawcze ze skrobią woskową pochodzącą z innych gatunków roślin [Sánchez i in. 2010; Jiranuntakul i in. 2011; Yan i in 2011; Jiranuntakul i in. 2012; Klaochanpong i in. 2015].

Wraz z pierwszym sukcesem odniesionym w 1995 roku [Nakamura i in. 1995], tematyka badawcza związana ze skrobią pszenną skupiała się na otrzymywaniu pszenicy woskowej metodami inżynierii genetycznej [Zhang i in. 2013]. Prowadzone były także prace związane z charakterystyką [Yoo i Jane 2002; Chakraborty i in. 2004; Zhang i in. 2013] oraz modyfikacją skrobi pszennej woskowej [Reddy i Seib 2000; Kiseleva i in 2005; Graybosch i Hansen 2015]. Opublikowane zostały również prace porównawcze skrobi pszennej woskowej: ze skrobią pszenną zwykłą [Reddy i Seib 2000] i z innymi gatunkami skrobi [Cai i Shi 2010], a także artykuły przeglądowe [Graybosch 1998].

Wśród pozostałych skrobi zbożowych najwięcej badań zostało poświęconych skrobi pochodzącej z woskowego jęczmienia, a łączna liczba publikacji indeksowanych w Web of Science [2017] związanych bezpośrednio ze skrobią jęczmienną woskową wynosi 58. Większość prac badawczych skupiała się na porównaniu odmian woskowych, zwykłych oraz wysokoamylozowych w kontekście ich charakterystyki i właściwości fizykochemicznych [Song i Jane 2000; Yasui i in. 2002; Li i in. 2004a; Li i in. 2004b; Gao, Vasanthan i Hoover 2009]. Obok prac związanych ze skrobią jęczmienną woskową, powstały nieliczne publikacje na temat skrobi woskowych pochodzącymi z innych gatunków zbóż. Najszerszy zakres badań

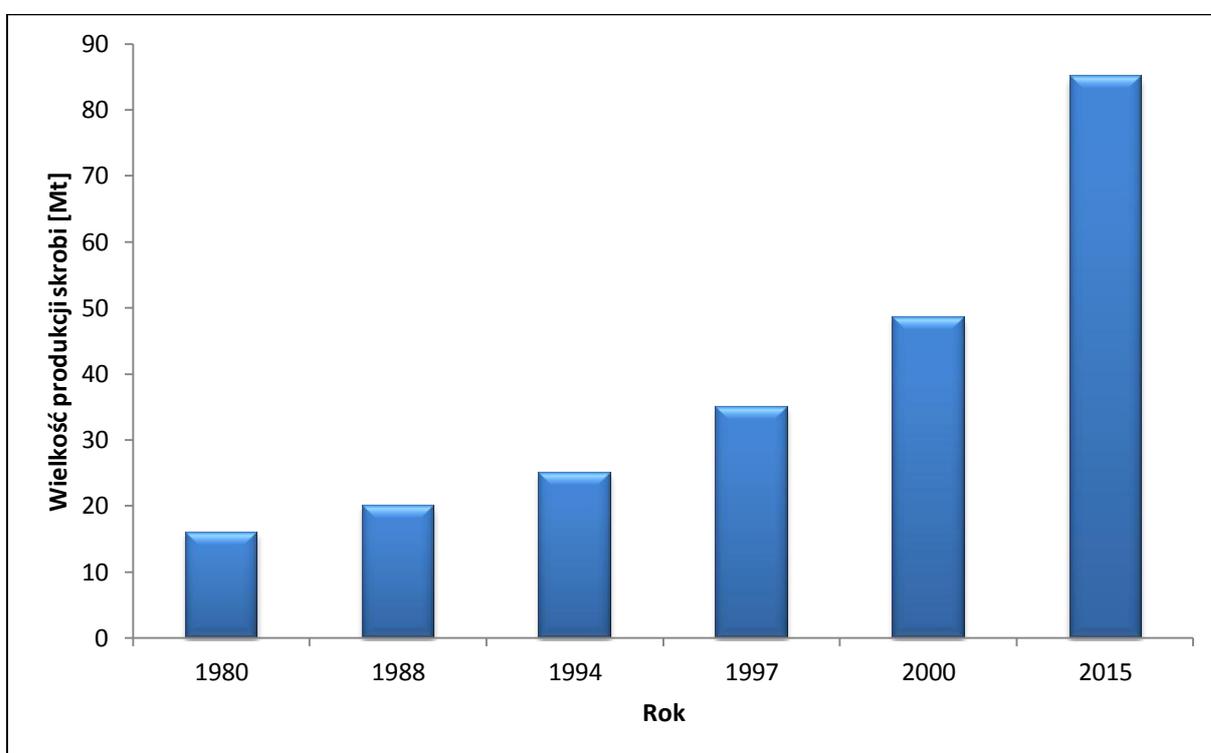
pokrywa artykuł Choi, Kim i Shin [2004] porównujący właściwości skrobi pochodzącej z amarantusa, prosa oraz sorga.

Pomimo dużego znaczenia gospodarczego skrobi ziemniaczanej, stosunkowo niewiele prac badawczych zostało poświęcone odmianie woskowej. Pierwsze badania zostały przeprowadzone pod koniec XX wieku na skrobi pozyskanej z genetycznie zmodyfikowanych ziemniaków i dotyczyły jej charakterystyki oraz struktury [Baianu, Yakubu i Ozu 1999; McPherson i Jane 1999; Fredriksson i in. 2000]. Ponowne zainteresowanie badaczy tematyką skrobi ziemniaczanej woskowej nastąpiło dopiero po 10 latach, co wynikało z wprowadzenia na rynek preparatu Eliane, pozyskanego z ziemniaków woskowych otrzymanych drogą selekcji odmian [Avebe 2005]. Większość opublikowanych od tego czasu badań dotyczyło modyfikacji skrobi, zarówno na drodze fizycznej [Varatharajan i in. 2010; Varatharajan i in. 2011; Lee i in. 2012; Xie i in. 2014a; Xie i in. 2014b; Lee i Moon 2015], chemicznej [Luo i in. 2009; Huang i in. 2014] jak i enzymatycznej [Cai i Shi 2010; Klaochanpong i in. 2015]. Jedna z prac dotyczyła stabilności reologicznej skrobi ziemniaczanej woskowej [Krystyjan i in. 2016]. Pozostałe trzy artykuły stanowiły porównanie właściwości fizykochemicznych skrobi pochodzących z różnych gatunków roślin, jednak żadna z prac nie uwzględniała bezpośrednio aspektu aplikacyjnego [Sánchez i in. 2010; Yan i in. 2011; Schirmer i in. 2013].

Dorobek naukowy krajowych ośrodków badawczych w dziedzinie badań nad skrobią woskową jest stosunkowo niewielki, a na przestrzeni lat 1998-2014 powstało sześć oryginalnych prac twórczych bezpośrednio związanych z tematyką skrobi woskowej [Sikora i in. 2015]. Pięć z prac dotyczyło skrobi kukurydzianej woskowej, w tym trzy dotyczyły problematyki naświetlania skrobi liniowo spolaryzowanym światłem widzialnym [Fiedorowicz i Rębilas 2002; Fiedorowicz i Chaczatrian 2003; Fiedorowicz i in. 2004], a dwie kolejne prace charakteryzowały właściwości mieszanin skrobi kukurydzianej woskowej z skrobią kukurydzianą wysokoamylozową [Błaszczak i in. 2007] oraz kazeiną [Najgebauer i in. 2004]. Pozostała z publikacji stanowiła porównanie skrobi ziemniaczanej zwykłej oraz wysokoamylopektynowej, w której stwierdzono przydatność nowego typu skrobi do produkcji kleju do tektury falistej [Walkowski i in. 2004].

### 1.3. Rynek i znaczenie gospodarcze skrobi

Niezwykle trudno jest uzyskać rzetelne oraz dokładne dane dotyczące produkcji i przetwórstwa skrobi oraz produktów skrobiopochodnych [Tegge 2010]. Wynika to zarówno ze skali produkcji, mnogości kierunków przetwórstwa oraz bioróżnorodności surowców skrobiowych. W efekcie powstała jedynie niewielka ilość statystyk przeglądowych, którym często brakuje spójności. Bez wątpienia produkcja skrobi na świecie rozwijała się na przestrzeni ostatnich 35 lat w szybkim tempie, co skutkowało ponad pięciokrotnym wzrostem podaży (Rys. 5).

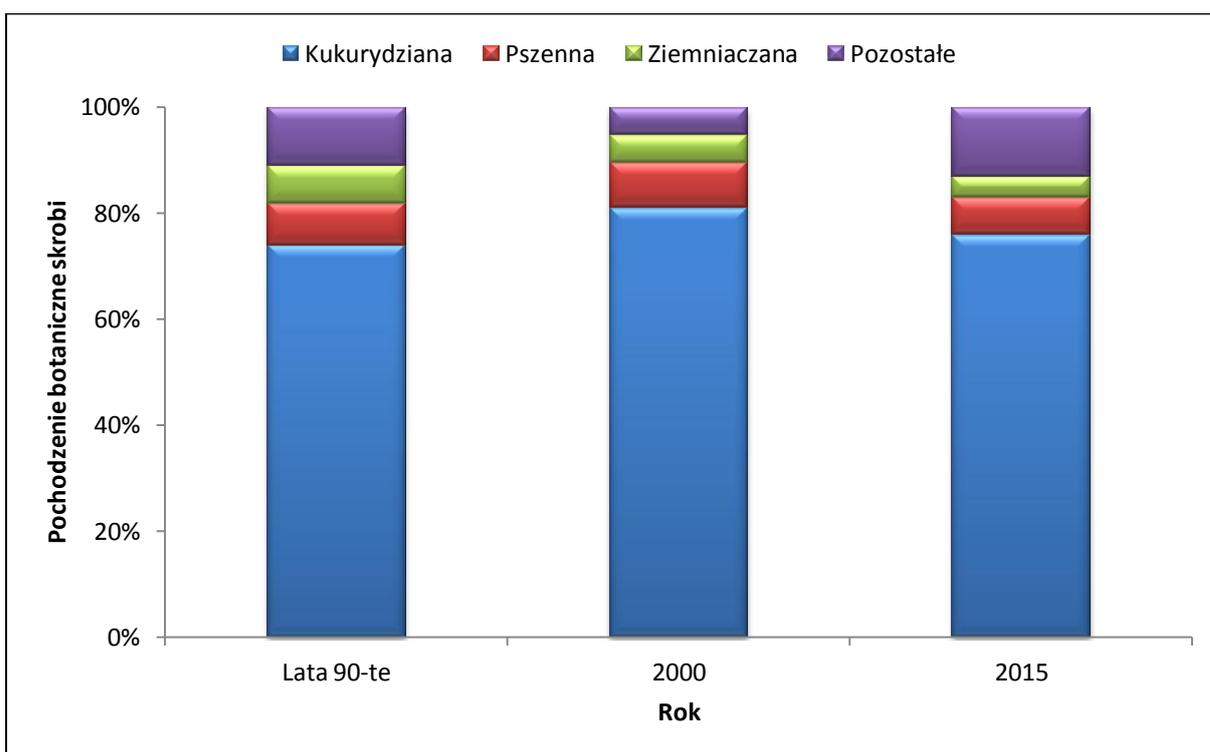


**Rysunek 5. Światowa wielkość produkcji skrobi [Mt]**

Źródło: opracowanie własne na podstawie [European Commission 2002; Tegge 2010; Watershoot i in. 2015].

Dominującym producentem skrobi są Stany Zjednoczone Ameryki, w których w 2000 roku pozyskano 51,3% światowej produkcji, z czego 98,8% otrzymano z kukurydzy. W tym samym czasie drugi największy producent, czyli kraje Unii Europejskiej, na terenie których skrobie pozyskuje się w dość równomiernych ilościach z trzech surowców (kukurydza, pszenica i ziemniaki), wytworzył jedynie 17,3% światowej produkcji [European Commission 2002]. Z tego względu skrobina pozyskiwana z kolb kukurydzy dominuje jako podstawowy

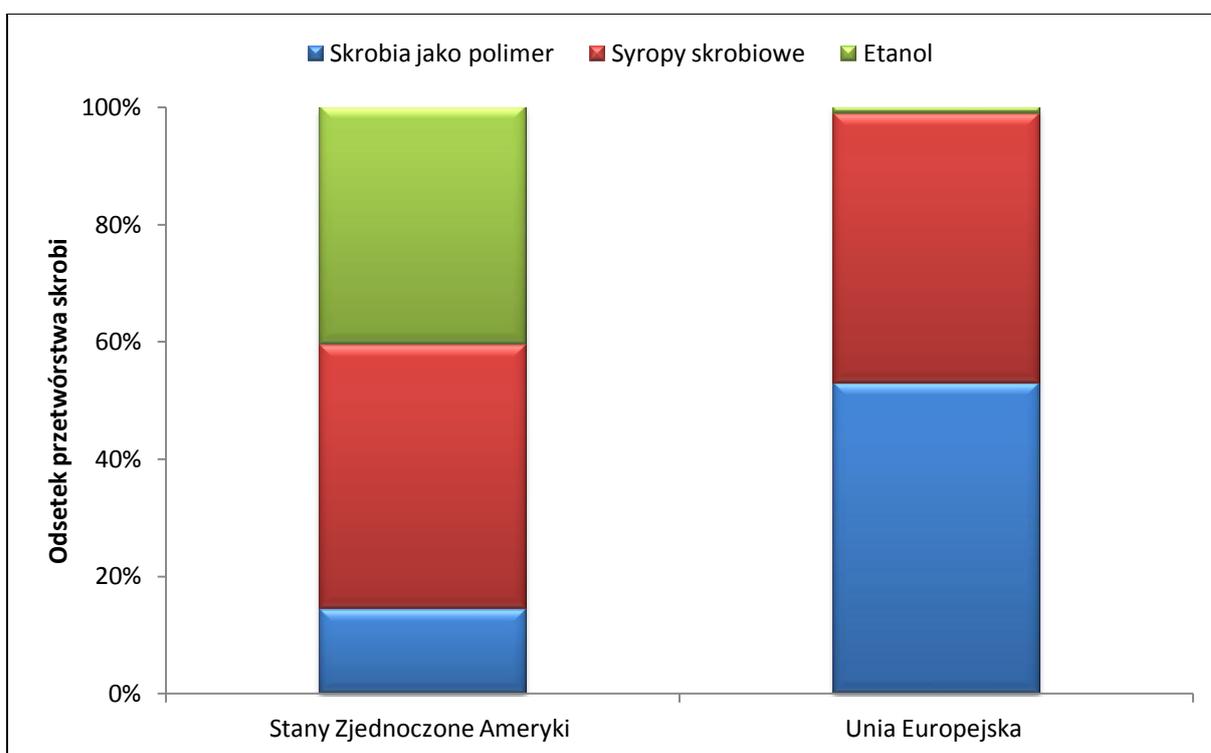
surowiec w światowych statystykach na przestrzeni ostatnich 25 lat. Z pozostałych surowców skrobiowych otrzymuje się łącznie ok. 20-25% światowej produkcji (Rys. 6). W ujęciu ilościowym na przestrzeni ostatniego ćwierćwiecza, znaczenie gospodarcze wszystkich surowców do produkcji skrobi wzrosło, co wynika ze stałego wzrostu wielkości produkcji (Rys. 5). Udział poszczególnych surowców był w dużej mierze uzależniony od ceny, a najtańsze surowce (kukurydza i pszenica) zyskały względem droższego surowca – ziemniaka. Fluktuacje w kategorii „pozostałe” mogą wynikać z problemów z pozyskaniem danych statystycznych, na co wpływ może mieć tapioka pozyskiwana przede wszystkim w Południowo-wschodniej Azji oraz Brazylii [European Commission 2002; Waterschoot i in. 2015]. W mniejszym stopniu wpływ na kategorie pozostałe miał wzrost popularności niekonwencjonalnych preparatów skrobiowych na przestrzeni ostatnich lat. Jednak relatywnie popularna wśród preparatów niekonwencjonalnych skrobia ryżowa stanowi mniej niż 0,06% światowego rynku, podczas gdy tapioka ponad 10% [Waterschoot i in. 2015].



**Rysunek 6. Udział skrobi o różnym pochodzeniu botanicznym w światowej produkcji**

Źródło: opracowanie własne na podstawie [European Commission 2002; Walkowski, Mączyński i Lewandowicz 2004; Waterschoot i in. 2015].

Dominację kukurydzy jako podstawowego surowca do produkcji skrobi determinuje także przewaga przetwórstwa skrobi na produkty scukrzania [Tegge 2010]. W roku 2000 na terenie Stanów Zjednoczonych Ameryki metodą hydrolizy przerabiano ponad 85% pozyskanej skrobi (Rys. 7), co stanowi 44% skrobi wyprodukowanej w skali globu. W tym samym czasie na terenie Unii Europejskiej na produkty scukrzania przerobiono niespełna 48% skrobi, co odpowiada ponad 8% światowej produkcji. Tym samym na terenie USA oraz Unii Europejskiej łącznie na produkty hydrolizy przerobiono 52% światowej produkcji skrobi [European Commission 2002]. Jak wspomiano w poprzednim rozdziale, mimo że z technologicznego punktu widzenia najlepszym surowcem wyjściowym do produkcji skrobi są ziemniaki, to w przypadku przetwórstwa na produkty hydrolizy, skrobia kukurydziana jest w pełni zastępowalnym surowcem dla skrobi ziemniaczanej [Dzwonkowski 2007].



**Rysunek 7. Kierunki wykorzystania i przetwórstwa skrobi w 2000 roku**

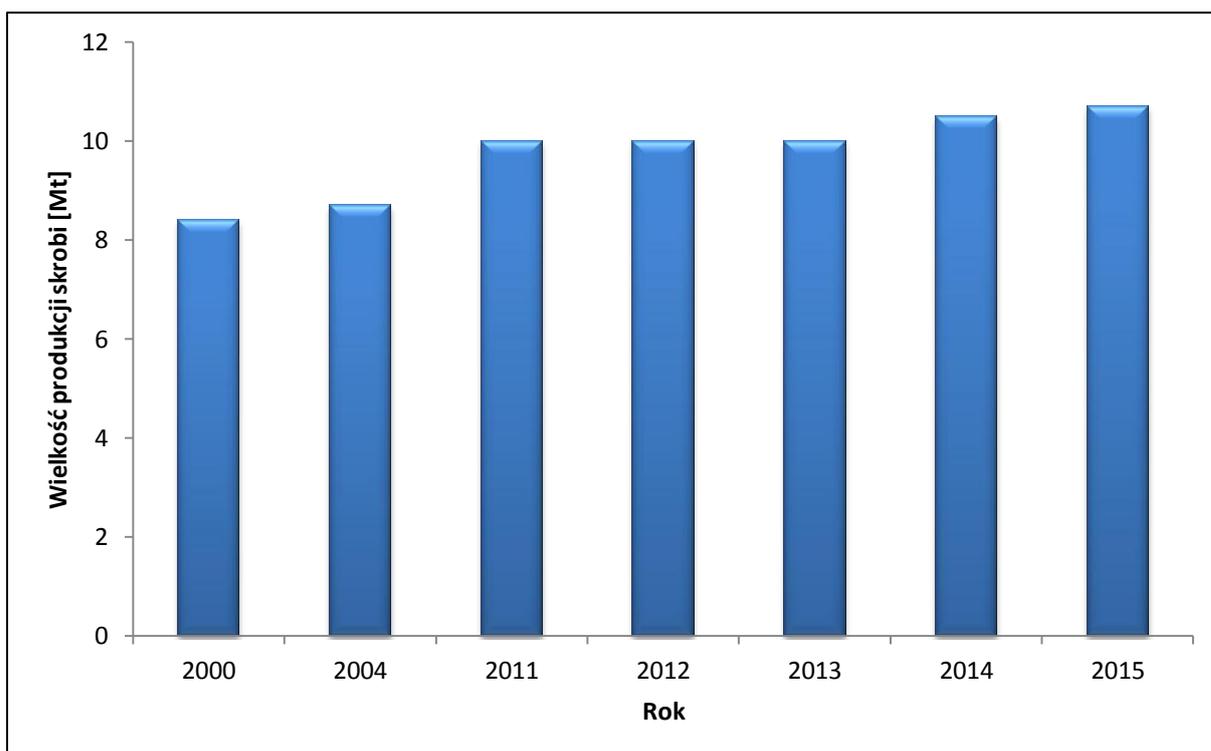
Źródło: opracowanie własne na podstawie [European Commission 2002].

Mając na uwadze powyższe dane, w wieloletniej perspektywie znaczenie gospodarcze najtańszej skrobi kukurydzianej w stosunku do droższych surowców (Rys. 3) będzie wzrastać. Wyjątek stanowi skrobia ziemniaczana, której szczególna charakterystyka fizykochemiczna gwarantuje względnie stałe wykorzystanie, w szczególności w gałęziach przemysłu wykorzystujących skrobię ze względów teksturotwórczych [Entwistle i in. 1998]. Niezbędne do utrzymania pozycji rynkowej skrobi ziemniaczanej, mogą okazać się jednak działania promocyjne oparte na badaniach aplikacyjnych, ponieważ w nierzetelnych zabiegach marketingowych często to skrobia kukurydziana woskowa jest przedstawiana jako najlepszy produkt skrobiowy, niezależnie od zastosowania [Lewandowicz i Fornal 2008].

### **1.3.1. Produkcja i przetwórstwo skrobi na terenie Unii Europejskiej**

Rynek skrobiowy na terenie Unii Europejskiej jest dość ściśle monitorowany przez Europejskie Stowarzyszenie Producentów Skrobi – Starch Europe. W skład stowarzyszenia wchodzi 25 przedsiębiorstw, w posiadaniu których jest 77 zakładów produkcyjnych, wytwarzających ponad 95% skrobi pozyskanej na terenie krajów członkowskich Unii Europejskiej [Starch Europe 2017]. Dane przeglądowe dotyczące produkcji i przetwórstwa skrobi na terenie Unii Europejskiej, są okresowo uaktualniane oraz publikowane na stronie internetowej stowarzyszenia ([www.starch.eu](http://www.starch.eu)).

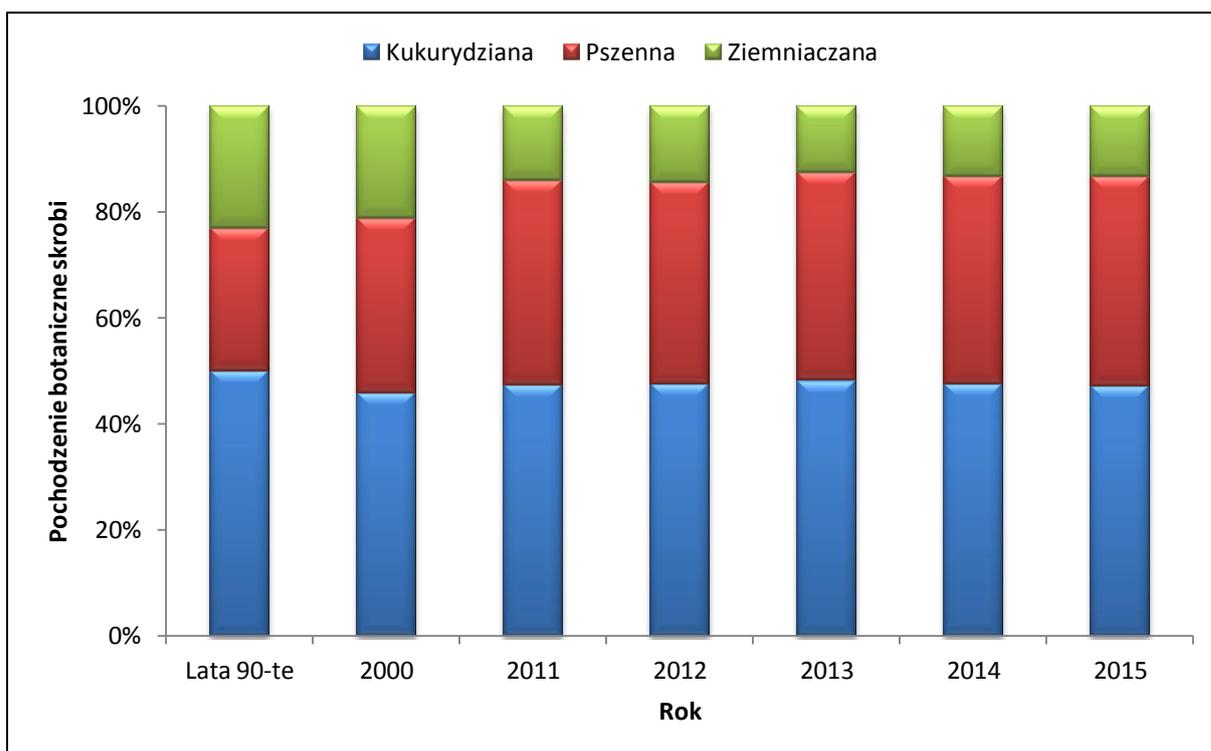
Podobnie jak w skali świata, produkcja skrobi na terenie Unii Europejskiej wykazywała tendencję wzrostową, osiągając ponad 27% wzrost na przestrzeni od 2000 do 2015 roku (Rys. 8). Ponad połowę mniejsza dynamika wzrostu produkcji skrobi w Unii Europejskiej w stosunku do świata wynikała z szeregu czynników makro i mikroekonomicznych. Wśród najważniejszych należy wymienić specyficzne uwarunkowania na terenie Unii Europejskiej do których należą: podstawowy kierunek wykorzystania – skrobia jako polimer (Rys. 7.) oraz wysoki stopień dywersyfikacji surowców skrobiowych. Istotny wpływ na wolniejszą dynamikę wzrostu miało pełne urynkowanie produkcji skrobi ziemniaczanej od 2013 roku, w ramach przeglądu Wspólnej Polityki Rolnej („Health Check”) [Dzwonkowski 2010; Dzwonkowski 2012].



**Rysunek 8. Wielkość produkcji skrobi na terenie Unii Europejskiej**

Źródło: opracowanie własne na podstawie [European Commission 2002; AAF 2013, 2014; Starch Europe 2015, 2016, 2017].

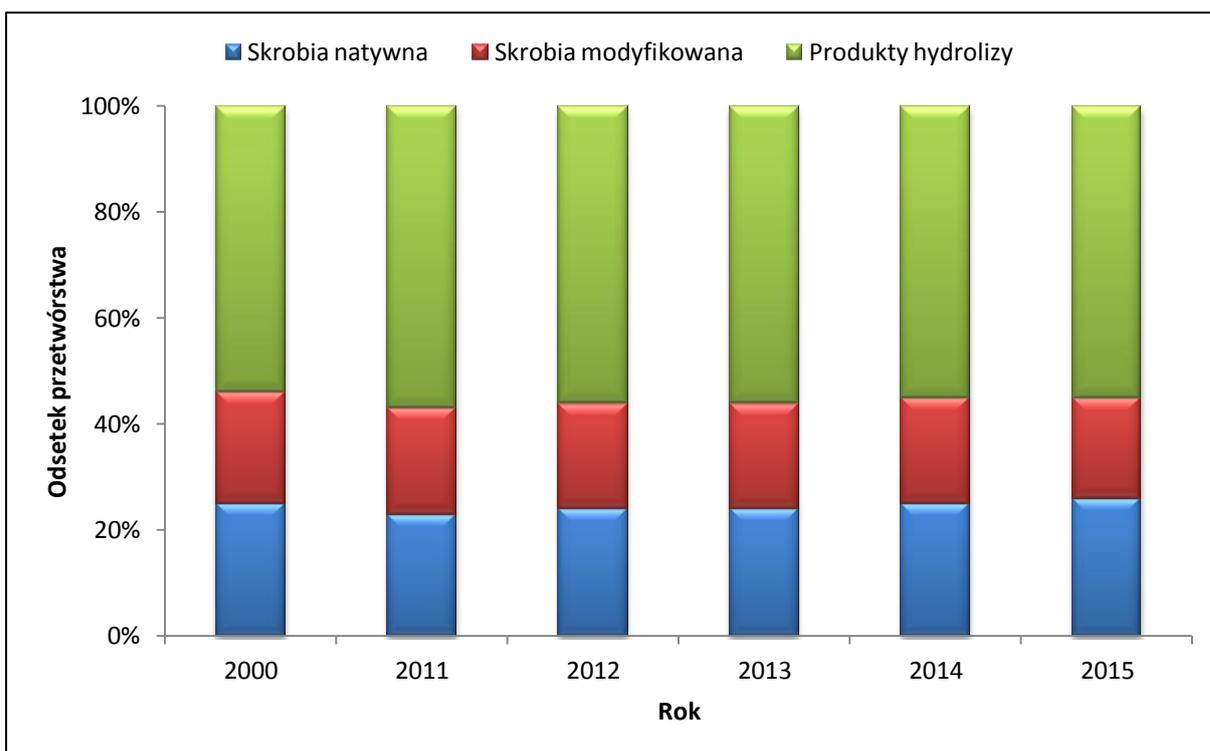
Skrobia na terenie krajów Unii Europejskiej jest pozyskiwana w stosunkowo równomiernych ilościach z trzech surowców – kukurydzy, pszenicy i ziemniaków (Rys. 9.). Podobnie jak w skali globu dominującym surowcem wykorzystywanym do pozyskiwania skrobi jest kukurydza, jednak jej udział w rynku na przestrzeni ostatniego ćwierćwiecza nie przekroczył 50%. Pomimo mniejszego znaczenia gospodarczego skrobi pszennej i ziemniaczanej w stosunku do kukurydzianej, kraje Unii Europejskiej są światowym liderem w produkcji skrobi z obu tych gatunków, pozyskując w skali globu odpowiednio 69% skrobi ziemniaczanej oraz 68% skrobi pszennej [European Commission 2002]. Wśród krajów członkowskich należących do głównych producentów skrobi ziemniaczanej są: Niemcy, Holandia, Francja, Dania oraz Polska [Dzwonkowski 2007], podczas gdy głównymi producentami skrobi pszennej są Francja i Niemcy [Waterschoot i in. 2015]. Unia Europejska jest także znaczącym producentem niszowej skrobi ryżowej, ponieważ Belgia i Włochy znajdują się wśród trzech czołowych producentów tego wyrobu [Waterschoot i in. 2015].



**Rysunek 9. Udział skrobi o różnym pochodzeniu botanicznym w produkcji na terenie Unii Europejskiej**

Źródło: opracowanie własne na podstawie [European Commission 2002; Walkowski, Mączyński i Lewandowicz 2004; AAF 2013, 2014; Starch Europe 2015, 2016, 2017].

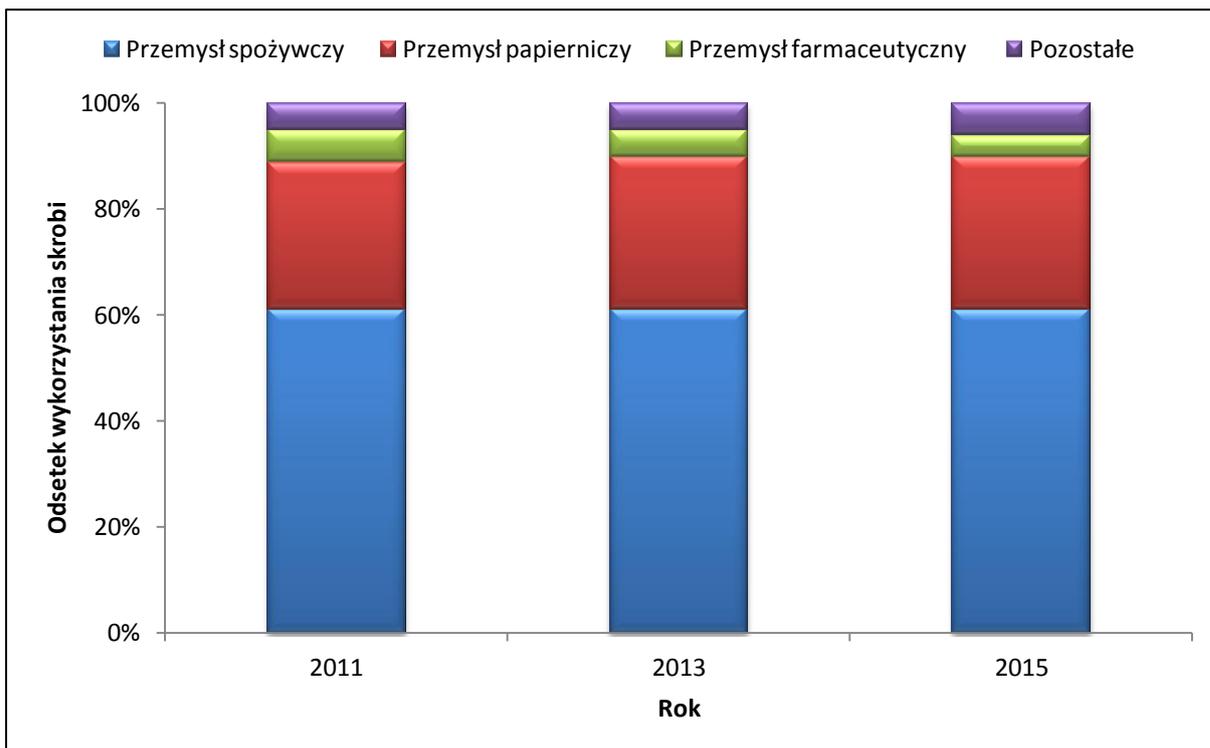
Pomimo niewielkiej tendencji wzrostowej produkcji (Rys. 8.), na przestrzeni ostatnich 5 lat widoczna jest stabilizacja w udziale źródeł, z których pozyskuje się skrobię (Rys. 9.). Bieżąca równowaga wynika z braku znaczących zmian w zapotrzebowaniu na wybrane kategorie produktów skrobiowych (Rys. 10). Od początku bieżącej dekady udział procentowy produktów scukrzania w kierunkach przetwórstwa skrobi stopniowo malał, wzrastało jednocześnie wykorzystanie skrobi natywnej. Ponadto w roku 2015 nastąpił także spadek wykorzystania skrobi modyfikowanej na rzecz natywnej. Obserwowane zależności mogą wynikać z coraz częstszych zabiegów marketingowych związanych z wyrobami przemysłu skrobiowego. Przede wszystkim coraz popularniejszego negatywnego marketingu szeptanego syropu glukozowo-fruktozowego, którego nadmierna konsumpcja może prowadzić do zaburzeń metabolicznych oraz zwiększenia ryzyka wystąpienia chorób przewlekłych [Keim, Stanhope i Havel 2016]. Nie bez znaczenia jest też popularyzacja żywności ekologicznej oraz z tak zwaną czystą etykietą, do produkcji której można wykorzystywać jedynie skrobię natywną.



**Rysunek 10. Kierunki przetwórstwa skrobi na terenie Unii Europejskiej**

Źródło: opracowanie własne na podstawie [Śmigielska 2004; AAF 2013, 2014; Starch Europe 2015, 2016, 2017].

Stabilizacja na Europejskim rynku skrobiowym, jest także spowodowana brakiem fluktuacji w zapotrzebowaniu na produkty skrobiowe wśród głównych odbiorców (Rys. 11.). Niezmiennie od 2011 roku największy konsument skrobi - przemysł spożywczy wykorzystywał 61% wyprodukowanej skrobi, a drugi w kolejności przemysł papierniczy niespełna 30%. Jedyne spadki wykorzystania skrobi zanotowano w przemyśle farmaceutycznym, który może wynikać ze specyficznych wymagań legislacyjnych w tym sektorze. Niezmiennie jednak poszukuje się nowych i udoskonalonych preparatów skrobiowych, stanowiących substancje pomocnicze leków [Le Thanh-Blicharz i in. 2015]. Niemniej jednak, w ujęciu statystycznym farmacja oraz pozostali odbiorcy, nie wywierają większego wpływu na dynamikę i strukturę rynku skrobiowego.



**Rysunek 11. Kierunki wykorzystania skrobi na terenie Unii Europejskiej**

Źródło: opracowanie własne na podstawie [AAF 2013; Starch Europe 2015, 2017].

#### 1.4. Idea czystej etykiety

Termin czysta etykieta (ang. clean label), odnosi się do trendu w znakowaniu żywności, zgodnie z którym producenci dążą do umieszczania na etykiecie jasnych i zrozumiałych treści, jednocześnie przy ograniczeniu lub eliminacji substancji dodatkowych w procesach produkcyjnych [Piwowarczyk 2014]. Definicja czystej etykiety nie jest usankcjonowana w prawie żywnościowym, dlatego producenci stosują wiele wariantów „czyszczenia” etykiety [Olszak 2012]. Jednocześnie produkty z czystą etykietą, nie podlegają certyfikacji, co skutkuje szeregiem haseł i piktogramów wykorzystywanych do komunikacji marketingowej [Waszkiewicz-Robak 2014].

Za początek idei czystej etykiety, przyjmując się publikację McCann i in. [2007], w której stwierdzono możliwy wpływ dodatków do żywności na nadpobudliwe zachowanie u dzieci [Olszak 2012; Piwowarczyk 2014; Waszkiewicz-Robak 2014]. Dalszy rozwój idei czystej etykiety był związany z popularyzacją żywności ekologicznej i naturalnej, do produkcji której nie wykorzystuje się substancji dodatkowych [Piwowarczyk 2014]. Pomimo braku uzasadnionych podstaw, do kwestionowania bezpieczeństwa dodatków opatrzonych numerem E, opiniowanych przez Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA) zawartych w unijnym wykazie [Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1333/2008], temat zagrożeń związanych z substancjami dodatkowymi często jest poruszany w środkach masowego przekazu [Olszak 2012]. W efekcie, wszelkie dodatki do żywności budzą niechęć wśród wielu konsumentów i są utożsamiane z tak zwaną „chemią” [Piwowarczyk 2014; Waszkiewicz-Robak 2014]. Jednocześnie według raportu rynkowego firmy Mintel prawie połowa Polaków stara się unikać żywności zawierającej substancje dodatkowe [Portal Spożywczy 2015]. W odpowiedzi na sceptycyzm konsumentów w stosunku do dodatków do żywności, powodujący zwiększony popyt na żywność naturalną, producenci zaczęli eliminować substancje dodatkowe w dotychczas oferowanych produktach [Piwowarczyk 2014] oraz poszukiwać alternatywy dla stosowanych dodatków [Olszak 2012]. Coraz więcej producentów stara się także stosować dodatkowe oznakowanie, dostarczające szczegółowe i zrozumiałe informacje odnoszące się do jakości surowców czy procesu produkcyjnego [Portal Spożywczy 2015].

Trend czystej etykiety wpłynął także na decyzje producentów skrobi modyfikowanych [Radeloff i Beck 2016]. Obecnie preparaty skrobiowe typu „clean label” stanowią prawie 10% rynku, a w długoterminowej perspektywie przewiduje się stopniowe wyparcie produktów znakowanych numerem E [Radeloff 2016].

### 1.4.1. Znakowanie produktów z czystą etykietą

Brak regulacji prawnych dotyczących czystej etykiety powoduje wiele problemów ze znakowaniem, jednocześnie utrudniając klasyfikację produktów spożywczych do tej kategorii. Za granicą do znakowania żywności z czystą etykietą producenci stosują szereg piktogramów zawierających hasło „clean label” [Waszkiewicz-Robak 2014], podczas gdy w Polsce producenci stosują określenia wskazujące na „naturalność” produktu m.in.: bez konserwantów, bez dodatków, tylko naturalne składniki, 100% natury, itp. [Olszak 2012; Piwowarczyk 2014].



**Rysunek 12. Przykładowe sposoby znakowania żywności z czystą etykietą**

Źródło: [Chleb Marathon 2017; Uldo 2017; Zeelandia 2017]

Zgodnie z obowiązującymi przepisami oznakowanie środka spożywczego nie może wprowadzać konsumenta w błąd, w tym przez sugerowanie, że środek spożywczy posiada szczególne właściwości, jeżeli wszystkie podobne środki spożywcze również takie właściwości posiadają [Ustawa z 25 sierpnia 2006; Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1169/2011]. Dlatego nie każdy produkt, ponieważ nie zawiera dozwolonych substancji dodatkowych, może być reklamowany jako clean label. Największe kontrowersje mogą budzić określenia odnoszące się do naturalności produktu, w szczególności w przypadku żywności przetworzonej, co wynika z subiektywnej oceny tego parametru jakościowego [Olszak 2012].

Szczególnie problematycznym przypadkiem jest sytuacja, w której producent decyduje się na zmianę syntetycznie pozyskiwanej substancji na preparat pochodzenia naturalnego znajdujący się wykazie dozwolonych substancji dodatkowych [Olszak 2012; Piwowarczyk 2014]. Przykładem może być zamiana w recepturze substancji intensywnie słodzących takich jak aceulfam K (E 950) czy aspartam (E 951) na glikozydy stewiolowe (E 960). Zgodnie z obowiązującymi aktami normatywnymi [Rozporządzenie Komisji

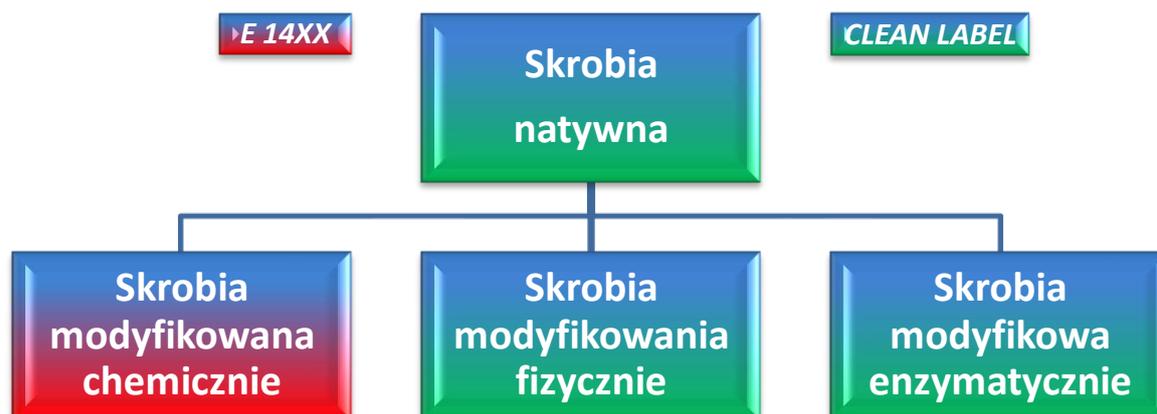
nr 1131/2011] wymienione substancje są dodatkami do żywności, jednak w opinii konsumentów taki zabieg jest utożsamiany z czyszczeniem etykiety [Piwowarczyk 2014].

Powyższa sytuacja dotyczy pośrednio także producentów żywności stosujących zagęstniki. W przypadku gdy producent zdecydował by się na zamianę skrobi modyfikowanej chemicznie, na preparat składający się z naturalnie pozyskiwanych hydrokoloidów. Wielu konsumentów mogło by uznać taki zabieg za „czyszczenie” etykiety produktu, podczas gdy większość stosowanych w technologii żywności hydrokoloidów, stanowią dodatki do żywności.

#### **1.4.2. Preparaty skrobiowe dla produktów z czystą etykietą**

Każdorazowe wykorzystanie dozwolonej substancji dodatkowej przy produkcji środka spożywczego, wiąże się z koniecznością poinformowania o tym konsumenta [Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1333/2008]. Dozwolone w przepisach o znakowaniu żywności, są wyłącznie dwa sposoby umieszczania takiej informacji. Konieczne jest podanie w wykazie składników nazwy dodatku lub numeru E, które jednocześnie muszą być opatrzone informacją o funkcji jaką dany dodatek pełni. Jedyny wyjątek dotyczy stosowania preparatów skrobiowych, których przepisy związane ze znakowaniem są mniej restrykcyjne. Wynika to z dopuszczenia do znakowania produktów z dodatkiem skrobi o przypisanym numerze E, jedynie stwierdzeniem „skrobia modyfikowana” [Olszak 2012].

Zgodnie z Europejskimi przepisami [Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1333/2008] termin skrobia modyfikowana jest zarezerwowany wyłącznie dla preparatów skrobiowych otrzymywanych na drodze modyfikacji chemicznej. Podczas gdy zgodnie z Polską Normą [PN-87/A-74820] wśród klasycznych sposobów otrzymywania skrobi modyfikowanej, znajdują się także metody fizyczne i enzymatyczne. Jednak uzyskane w ten sposób preparaty skrobi modyfikowanej, w rozumieniu przepisów prawa Europejskiego należą tak jak skrobia natywna, do grupy składników żywności. Co więcej, do tej grupy zaliczają się także skrobie poddane działaniu wybranych metod chemicznych tj. obróbka kwasami, obróbka zasadami oraz delikatne utlenianie (bielenie) [Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1333/2008]. Wykorzystanie tego typu preparatów wiąże się z koniecznością umieszczenia w informacji o składzie produktu jedynie informacji „skrobia”. W przypadku preparatów skrobiowych mogących zawierać gluten, należy także podać nazwę rośliny, z której pochodzi (np. skrobia pszenna) [Olszak 2012].



**Rysunek 13. Podział skrobi modyfikowanych z uwzględnieniem znakowania**

Źródło: opracowanie własne na podstawie [PN-87/A-74820] oraz [Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1333/2008]

Komercyjnie izolowane preparaty skrobi natywnych, ze względu na dużą bioróżnorodność i wynikające z tego różnice w strukturze molekularnej, pokrywają szerokie spektrum wymagań stawianych dla substancji teksturotwórczych typu „clean label” [Radeloff 2016; Radeloff i Beck 2016]. W praktyce przemysłowej wśród skrobi z czystą etykietą, obok skrobi natywnych największe znaczenie mają te poddane modyfikacji fizycznej o naturze hydrotermicznej [Tegge 2010]. Najpopularniejszą metodą tego typu jest prekleikowanie z użyciem walców suszarniczych, ekstruzji lub suszenia rozpyłowego, pozwalające na otrzymanie preparatu rozpuszczalnego w zimnej wodzie [Radeloff i Beck 2016]. Mniejsze znaczenie mają metody hydrotermiczne, podczas których struktura granularna skrobi nie ulega zniszczeniu – hartowanie (ang. *annealing*) oraz obróbka w wysokiej temperaturze przy niskiej wilgotności (ang. *heat-moisture treatment*) [Radeloff 2016; Radeloff i Beck 2016].

Skrobie poddane działaniu enzymów adresowane do zastosowań teksturotwórczych nie zostały skomercjalizowane na dużą skalę [Radeloff 2016], widoczny jest jednak wzrost zainteresowania preparatami poddanymi działaniu enzymów posiadających zdolność do przeprowadzania reakcji transglikozydacji (np. 4- $\alpha$ -glukanotransferazy) [Radeloff i Beck 2016]. Przykładem takiego produktu jest preparat Etenia (Avebe), przygotowany na bazie skrobi ziemniaczanej zwykłej, charakteryzujący się brakiem amylozy oraz wydłużonymi łańcuchami amylopektynowymi [Alting i in. 2009].

Pomimo dostępności na rynku tak wielu preparatów skrobiowych typu „clean label”, poszukuje się nowych pokrywających jeszcze szersze spektrum wymagań stawianych dla substancji teksturotwórczych, w tym skrobi pozyskiwanych z roślin odmian woskowych.

## 2. Cel i zakres pracy

W prezentowanej pracy przyjęto następującą **tezę**:

Konsumenci preferujący naturalną żywność, nie akceptują stosowania dozwolonych substancji dodatkowych, dlatego poszukuje się alternatywy dla wykorzystywanych w przemyśle spożywczym skrobi modyfikowanych.

**Celem pracy** była charakterystyka porównawcza natywnych skrobi woskowych pochodzących z ziemniaków, kukurydzy i ryżu, po kątem możliwości ich wykorzystania jako zagęstników w produktach spożywczych.

Na podstawie analizy danych literaturowych oraz przeprowadzonych badań wstępnych, do realizacji celu pracy przyjęto następujące hipotezy badawcze:

### **Hipoteza główna**

Natywne skrobie woskowe charakteryzują się unikalnymi właściwościami fizykochemicznymi, a ich wykorzystanie w technologii przetwórstwa spożywczego może przyczyniać się do zwiększenia asortymentu żywności typu clean label.

### **Hipotezy szczegółowe**

1. Skrobie pochodzące z roślin odmian woskowych cechują się korzystniejszymi właściwościami użytkowymi niż ich odpowiedniki odmian zwykłych.
2. Powszechnie stosowane składniki żywności (substancje słodzące, sole spożywcze i składniki mineralne) powodują zmiany we właściwościach reologicznych kleików skrobiowych, które mogą ograniczać ich przydatność aplikacyjną, przy czym zakres tych zmian jest większy w przypadku skrobi pochodzących z odmian zwykłych niż z woskowych.
3. Zastąpienie skrobi modyfikowanej chemicznie na natywną skrobię woskową, nie powoduje negatywnych zmian w wyróżnikach jakościowych wytworzonych produktów spożywczych.

Do realizacji przyjętego celu pracy i weryfikacji hipotez badawczych podjęto następujące zadania:

1. Charakterystyka fizykochemiczna i strukturalna skrobi zwykłych i woskowych pochodzących z ziemniaków, kukurydzy i ryżu obejmująca oznaczenia:
  - zawartości: amylozy, fosforu, popiołu, tłuszczu i białka,
  - klarowności kleiku,
  - morfologii i rozkładu wielkości granulek,
  - rozkładu mas cząsteczkowych i parametrów hydrodynamicznych makrocząsteczek skrobiowych w roztworze,
  - przebiegu kleikowania metodą wiskograficzną i niskopolowego magnetycznego rezonansu jądrowego (LF-NMR),
  - właściwości reologicznych kleików metodami reometrii rotacyjnej i oscylacyjnej,
  - uniwersalnego profilu tekstury kleików.
  
2. Określenie wpływu wybranych składników żywności na właściwości reologiczne kleików skrobiowych, w tym:
  - substancji słodzących (sacharoza, sorbitol, ksylitol, erytrytol i glicerol),
  - soli spożywczych (chlorek sodu i chlorek potasu),
  - mikroelementów (żelazo, cynk i miedź).
  
3. Porównanie wyróżników jakości żywności zagęszczonej skrobią modyfikowaną chemicznie oraz natywną skrobią woskową, w oparciu o badania zaprojektowanych i wytworzonych produktów:
  - keczupu,
  - majonezu,
  - budyniu,
  - kisielu.

### **3. Material i metody**

#### **3.1. Material**

Material do badań stanowiły handlowe natywne skrobie w odmianach zwykłych oraz woskowych wyprodukowane w 2013 roku:

- ziemniaczana zwykła Superior Standard (PPZ Trzemeszno, Polska),
- ziemniaczana woskowa "Eliane 100" (Avebe, Holandia),
- kukurydziana zwykła "Maisita 21.000" (Agrana, Austria),
- kukurydziana woskowa "Maisita 21.007" (Agrana, Austria),
- ryżowa zwykła "Remy DR" (Beneo, Belgia),
- ryżowa woskowa "Remyline XS" (Beneo, Belgia) nazywana dalej XS,
- ryżowa woskowa "Remyline AX-DR" (Beneo, Belgia) nazywana dalej AX-DR.

Material badany był zapakowany podwójnie w worki strunowe z polietylenu o grubości 100  $\mu\text{m}$  i przechowywany w temperaturze 18-24°C oraz wilgotności względnej powietrza nie przekraczającej 75%. Wilgotność skrobi była kontrolowana przez cały okres badań w odstępach nie przekraczających 28 dni, a wszelkie analizy ilościowe były przeprowadzane w oparciu o suchą masę.

#### **3.2. Odczynniki**

W pracy wykorzystano następujące odczynniki chemiczne:

- Chlorek magnezu sześciowodny –  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , cz.d.a., Firma CHEMPUR (Piekary Śląskie, Polska);
- Chlorek manganu(II) czterowodny –  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , cz.d.a., Firma CHEMPUR (Piekary Śląskie, Polska);
- Chlorek potasu –  $\text{KCl}$ , cz.d.a., Firma CHEMPUR (Piekary Śląskie, Polska);
- Chlorek sodu –  $\text{NaCl}$ , cz.d.a., Firma CHEMPUR (Piekary Śląskie, Polska);
- Chlorek wapnia dwuwodny –  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , cz.d.a., Firma CHEMPUR (Piekary Śląskie, Polska);
- Octan sodu bezwodny –  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , cz.d.a., Firma CHEMPUR (Piekary Śląskie, Polska);

- Siarczan(VI) cynku siedmiowodny –  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , cz.d.a., FP, Avantor Performance Materials Poland S.A. (Gliwice, Polska);
- Siarczan(VI) miedzi(II) pięciowodny –  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , cz.d.a., FP, Avantor Performance Materials Poland S.A. (Gliwice, Polska);
- Siarczan(VI) potasu –  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , cz.d.a., Firma CHEMPUR (Piekary Śląskie, Polska);
- Siarczan(VI) żelaza(II) siedmiowodny –  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , cz.d.a., FP, Avantor Performance Materials Poland S.A. (Gliwice, Polska);
- D-Sorbit (Sorbitol) –  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ , cz., FP, Avantor Performance Materials Poland S.A. (Gliwice, Polska);
- Erytrytol -  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$ , cz., spoż., Intenson Europe Sp. z o.o. (Karczew, Polska)
- Gliceryna bezwodna (Glicerol) –  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ , cz.d.a., Avantor Performance Materials Poland S.A. (Gliwice, Polska);
- Ksylitol –  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5$ , cz., spoż., Danisco A/S (Kopenhaga, Dania)
- Sacharoza –  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , cz.d.a., Firma CHEMPUR (Piekary Śląskie, Polska);
- Kwas azotowy(V) 65% –  $\text{HNO}_3$ , Suprapur<sup>®</sup>, Merck KGaA (Darmstadt, Niemcy);
- Kwas borowy roztwór 2% –  $\text{H}_3\text{BO}_4$ , cz.d.a., Firma CHEMPUR (Piekary Śląskie, Polska);
- Kwas cytrynowy jednowodny –  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , cz.d.a., Firma CHEMPUR (Piekary Śląskie, Polska);
- Kwas octowy lodowaty –  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , cz.d.a., Firma CHEMPUR (Piekary Śląskie, Polska);
- Kwas siarkowy(VI) 95% –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , cz.d.a., Firma CHEMPUR (Piekary Śląskie, Polska);
- Kwas solny 0,1 mol/L, roztwór mianowany, Avantor Performance Materials Poland S.A. (Gliwice, Polska);
- Wodorotlenek sodu roztwór 33% –  $\text{NaOH}$ , cz.d.a., Firma CHEMPUR (Piekary Śląskie, Polska);
- Alkohol etylowy 96%, cz.d.a., Avantor Performance Materials Poland S.A. (Gliwice, Polska);
- Dimetylu sulfotlenek –  $(\text{CH}_3)_2\text{OS}$ , cz.d.a., FP, Avantor Performance Materials Poland S.A. (Gliwice, Polska);
- Eter naftowy o temperaturze wrzenia w zakresie 40-60°C, cz.d.a., Avantor Performance Materials Poland S.A. (Gliwice, Polska);

- Roztwór wzorcowy cynku 1000 mg/L do techniki ASA, TraceCERT<sup>®</sup>, Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, USA);
- Roztwór wzorcowy fosforu 1000 mg/L do techniki ASA, TraceCERT<sup>®</sup>, Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, USA);
- Roztwór wzorcowy miedzi 1000 mg/L do techniki ASA, TraceCERT<sup>®</sup>, Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, USA);
- Roztwór wzorcowy niklu 1000 mg/L do techniki ASA, TraceCERT<sup>®</sup>, Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, USA);
- Roztwór wzorcowy żelaza 1000 mg/L do techniki ASA, TraceCERT<sup>®</sup>, Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, USA);
- Wskaźnik Tashiro, Firma CHEMPUR (Piekary Śląskie, Polska);
- Acetylen analityczny, Linde Gaz Polska Sp. z o.o. (Kraków, Polska);
- Argon 5.0, Linde Gaz Polska Sp. z o.o. (Kraków, Polska);
- Zestaw odczynników K-Amyl do analizy stosunku amylozy do amylopektyny, Megazyme International (Bray, Irlandia);
- Woda dejonizowana o konduktywności poniżej 0,1  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

### 3.3. Półprodukty spożywcze

W laboratoryjnym procesie wytwarzania produktów spożywczych wykorzystano następujące półprodukty:

- Koncentrat pomidorowy o zawartości suchej substancji  $30\pm 2\%$ , Maspex GMW Sp. z o. o. (Wadowice, Polska);
- Olej rzepakowy rafinowany, Zakłady Tłuszczowe „Kruszwica” S.A. (Kruszwica, Polska);
- Musztarda stołowa, Poznańska Wytwórnia Produktów Spożywczych PEGAZ Sp. z o.o. (Poznań, Polska);
- Suszone żółtko jaja kurzego, HORTIMEX PLUS Sp. z o.o. Sp. K. (Konin, Polska);
- Mleko krowie UHT o zawartości tłuszczu 3,2%, Spółdzielnia Mleczarska „MLEKPOL” (Grajewo, Polska);
- Ocet spirytusowy 10%, Poznańska Wytwórnia Produktów Spożywczych PEGAZ Sp. z o.o. (Poznań, Polska);
- Pieprz czarny mielony, Cykoria S.A. (Wierzchosławice, Polska).

### **3.4. Adsorpcja jonów metali na skrobi**

Adsorpcje jonów  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  prowadzono w zawieszynie stosując roztwory siarczanów(VI), zgodnie z metodyką opracowaną przez Śmigielską i in. [2005] a następnie zmodyfikowaną przez Śmigielską i Le Thanh-Blicharz [2011].

Zawiesinę przygotowano ze 100 g skrobi oraz 200 cm<sup>3</sup> roztworu wybranej soli siarczanowej w taki sposób aby na 1 g skrobi przypadało 5 mg adsorbowanego jonu. Proces prowadzono przez godzinę na łaźni wodnej o temperaturze  $50,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$  stosując mieszanie mechaniczne (R50D, CAT) o prędkości 300 obr/min.

Etap oczyszczania dla zawiesin skrobi ziemniaczanych oraz kukurydzianych polegał na filtracji próżniowej oraz dwukrotnym przemywaniu porcjami 200 cm<sup>3</sup> wody dejonizowanej. W przypadku skrobi ryżowych ze względu na niewielki rozmiar granulek konieczne było zastosowanie procesu wirowania. Próbkę odwirowywano z przyspieszeniem 1000 x g w czasie 10 minut po czym dekantowano. Następnie skrobie dwukrotnie zawieszano w wodzie dejonizowanej, odwirowywano i dekantowano.

Otrzymane preparaty były suszone na arkuszach bibuły jakościowej w temperaturze  $25^\circ\text{C}$  przez 48 godzin, a następnie przechowywane w workach strunowych z polietylenu o grubości 100  $\mu\text{m}$  do dalszych badań.

### **3.5. Przygotowanie układów modelowych**

Układy modelowe, będące 5%-owymi kleikami skrobi natywnych zawierających 3%-owy dodatek soli spożywczej (NaCl, KCl) lub 10%-owy dodatek substancji słodzącej (sacharoza, sorbitol, ksylitol, erytrytol, glicerol) przygotowane zostały w wiskografie Brabendera zgodnie z metodyką zawartą w podrozdziale 3.7.11.

### **3.6. Przygotowanie produktów spożywczych**

#### **3.6.1. Procedura przygotowania sosu typu keczup**

Keczupy przygotowano w dwustugramowych porcjach według następującej receptury zgodnej z Polska Normą [PN-A-86951:2006]:

- 60 g koncentratu pomidorowego,

- 25 g cukru,
- 12 g octu spirytusowego,
- 6,5 g badanej skrobi,
- 3 g soli spożywczej,
- 0,2 g pieprzu czarnego,
- woda do 200 g.

W celu przygotowania keczupów wszystkie składniki z wyjątkiem octu naważono z dokładnością do 0,01 g w zlewce o pojemności 400 ml. Następnie umieszczano zlewkę na 15 minut w łaźni wodnej, o temperaturze 95°C oraz mieszano za pomocą mieszadła mechanicznego (R50D, CAT) z szybkością 150 obr/min. Po ochłodzeniu zawartości zlewki dodawano ocet i uzupełniano odparowaną część wody, a następnie przenoszono do zamykanego pojemnika. Po upływie doby na tak przygotowanych sosach typu keczup wykonywano dalsze analizy.

Produkt odniesienia stanowił keczup przygotowany na bazie ziemniaczanego acetylowanego adypinianu diskrobiowego (E/INS 1422) „Zagęstnik AD” (WPPZ Luboń, Polska) o zawartości grup acetylowych 1,2% oraz adypinowych 0,03%.

### **3.6.2. Procedura przygotowania majonezu niskotłuszczowego**

Majonezy niskotłuszczowe (40% tł.) przygotowywano według następującej receptury zgodnej z Polska Normą [PN-A-86950:1995]:

- 125 g wody
- 120 g oleju rzepakowego,
- 17 g cukru,
- 14 g badanej skrobi,
- 10 g octu spirytusowego,
- 10 g suszonego żółtka jaja kurzego,
- 6 g musztardy,
- 3 g soli.

W celu przygotowania majonezów w zlewce o pojemności 400 ml mieszano: wodę, cukier, sól oraz skrobię modyfikowaną, a następnie sporządzoną zawiesinę kleikowano

w temperaturze 95°C przez 15 minut mieszając za pomocą mieszadła mechanicznego (R50D, CAT) z szybkością 150 obr/min. Następnie zawartość zlewki przenoszono do półkolistej miski o promieniu 9 cm. Po ostygnięciu kleiku (60 min) dodawano żółtko jaja kurzego oraz uzupełniano odparowaną zawartość wody. Tak przygotowany kleik mieszano przy maksymalnych obrotach za pomocą miksera o mocy 400W (Robi, Zelmer), stopniowo dodając wymaganą ilość oleju rzepakowego. Po utworzeniu emulsji dodawano ocet oraz musztardę, a przygotowany majonez mieszano jeszcze przez minutę. Po upływie doby wykonywano dalsze analizy.

Produkt odniesienia stanowił majonez przygotowany na bazie ziemniaczanego acetylowanego adypinianu diskrobiowego (E/INS 1422) „Adanet HS” (WPPZ Luboń, Polska).

### **3.6.3. Procedura przygotowania kisielu**

Modelowe kisiele przygotowywano wg następującej receptury zaproponowanej przez Lewandowicz i wsp. [2003]:

- 20 g badanej skrobi,
- 12,5 g sacharozy,
- 1 g kwasu cytrynowego,
- 250 g wody.

W celu przygotowania kisielu wszystkie składniki nważono z dokładnością do 0,01 g w zlewce o pojemności 400 ml. Następnie umieszczano zlewkę na 15 minut w łaźni wodnej, o temperaturze 95°C oraz mieszano za pomocą mieszadła mechanicznego (R50D, CAT) z szybkością 150 obr/min. Kolejno uzupełniano odparowaną część wody oraz przykrywano warstwą foli aluminiowej. Po ochłodzeniu (60 min), wykonywano dalsze analizy.

Produkt odniesienia stanowił kisiel przygotowany na bazie ziemniaczanej skrobi utlenionej (E/INS 1404) „Skrobia Żelująca” (WPPZ Luboń, Polska) o zawartości grup karboksylowych 0,1%.

### **3.6.4. Procedura przygotowania budyniu**

Modelowe budynie przygotowywano wg następującej receptury zaproponowanej przez Lewandowicz i wsp. [2003]:

- 20 g sacharozy,
- 18 g badanej skrobi,
- 250 g mleka.

W celu przygotowania budyni wszystkie składniki nważono z dokładnością do 0,01 g w zlewce o pojemności 400 ml. Następnie umieszczano zlewkę na 15 minut w łaźni wodnej, o temperaturze 95°C oraz mieszano za pomocą mieszadła mechanicznego (R50D, CAT) z szybkością 150 obr/min. Kolejno uzupełniano odparowaną część wody oraz przykrywano warstwą folii aluminiowej. Po ochłodzeniu (60 min), wykonywano dalsze analizy.

Produkt odniesienia stanowił budyń przygotowany z ziemniaczanej skrobi bielonej (INS 1403) „Skrobia Budyniowa” (WPPZ Luboń, Polska) o zawartości grup karboksylowych 0,04%.

## **3.7. Metody analityczne**

### **3.7.1. Pomiar zawartości suchej masy skrobi**

Wilgotność badanych skrobi oznaczono zgodnie z metodyką zawartą w normie PN-EN ISO 1666:2000. Próbki skrobi o masie około 5 g odważano na wadze analitycznej, a następnie suszono w temperaturze 130°C przez 90 minut. Przed ważeniem próbki były przenoszone do eksykatora z żelem krzemionkowym na 60 minut. Za wynik przyjmowano średnią z dwóch równoległych oznaczeń nie różniących się więcej niż o 0,2%.

### **3.7.2. Pomiar zawartości amylozy**

Zawartość amylozy oznaczono za pomocą zestawu odczynników K-AMYL (Megazyme) w oparciu o procedurę dołączoną przez producenta, opracowaną przez Morrison i Laignelet [1983] wraz z rekomendowanym etapem odtłuszczenia próbek na podstawie modyfikacji Yun i Matheson [1990].

Zasada metody opiera się na utworzeniu nierozpuszczalnego kompleksu amylopektyny z konkanawaliną A, który następnie oddziela się za pomocą wirowania (14000 x g). Supernatant zawierający amylozę poddaje się hydrolizie z użyciem  $\alpha$ -amylazy i amyloglukozydazy. Końcowym etapem analizy jest przeprowadzenie barwnej reakcji glukozy (otrzymanej na drodze hydrolizy) z oksydazą glukozową i perokazydazą (reagent GOPOD) oraz pomiar spektrofotometryczny przy długości fali  $\lambda = 510$  nm. Za wynik przyjmuje się stosunek absorbancji supernatantu zawierającego amylozę do roztworu zawierającego skrobię.

W badaniach wykorzystano spektrofotometr dwuwiązkowy Cary 5E (Varian, Australia). Wszystkie pomiary wykonano w trzech powtórzeniach, a prezentowane wyniki stanowią średnią arytmetyczną  $\pm$  odchylenie standardowe.

### 3.7.3. Pomiar zawartości fosforu

Zawartość fosforu oznaczono metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną (GT-AAS) według zmodyfikowanej metodyki Hogen [1983]. W badaniach wykorzystano spektrofotometr SpectrAA 800 wyposażony w piec grafitowy GTA-100 (Varian, Australia).

Próbki skrobi mineralizowano metodą mokrą w piecu mikrofalowym MDS-2000 (CEM, USA). W tym celu około 0,5 g skrobi odważano na wadze analitycznej w naczyniach teflonowych przeznaczonych do mineralizacji, a następnie dodawano 10 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu azotowego(V). Proces mineralizacji przebiegał w czterech etapach trwających po 15 minut, przy wzrastającym ciśnieniu wynoszącym kolejno 25, 50, 75 oraz 100 psi (odpowiednio 0,172; 0,345; 0,517 oraz 0,689 MPa). Po ostudzeniu naczyń do mineralizacji (około 60 minut) próbki były przenoszone ilościowo do kolb miarowych o pojemności 25 cm<sup>3</sup>.

Badania absorpcji atomowej prowadzono w następujących warunkach pomiarowych: długości fali  $\lambda = 213,6$  nm, szerokość szczeliny 1,0 nm, natężenie prądu lampy 20 mA, korekcja tła w oparciu o lampę deuterową (D<sub>2</sub>). Czas, temperatura oraz przepływ argonu dla etapów suszenia, spopielenia oraz atomizacji zgodny z metodyką dostarczoną przez producenta aparatu. Kalibracja w oparciu o dwa powtórzenia, algorytm „new national” oraz wysokość pików. Nastrzyk dwukrotny o objętości 20  $\mu$ l z równoczesnym dodatkiem 20  $\mu$ l modyfikatora zawierającego 0,1% jonów Ni.

Wszystkie pomiary wykonano w trzech powtórzeniach, a prezentowane wyniki stanowią średnią arytmetyczną  $\pm$  odchylenie standardowe.

#### **3.7.4. Pomiar zawartości popiołu**

Zawartość popiołu oznaczono zgodnie z metodyką zawartą w normie PN-EN ISO 3593:2000. Próbki skrobi o masie około 5 g odważano na wadze analitycznej w wyprażonych do stałej masy tyglach porcelanowych. Odważoną skrobię wstępnie zwęglano na płycie elektrycznej, a następnie spopielało w piecu muflowym (Czylok, Polska) w temperaturze 900°C. Po wyprażeniu tygla wstawiano do eksykatora z żelazem krzemionkowym na 60 minut, a następnie ważono na wadze analitycznej.

Wszystkie pomiary wykonano w trzech powtórzeniach, a prezentowane wyniki stanowią średnią arytmetyczną  $\pm$  odchylenie standardowe.

#### **3.7.5. Pomiar zawartości tłuszczu**

Zawartość tłuszczu oznaczono zgodnie z metodyką zawartą w normie AACC 30-25.01 w zautomatyzowanym aparacie do ekstrakcji B-811 (Büchi, Szwajcaria). Próbki skrobi o masie około 10 g odważano na wadze analitycznej w gilzie z bibuły filtracyjnej jakościowej. Następnie próbki podsuszano przez godzinę w temperaturze 95°C. Ekstrakcję prowadzono z użyciem eteru naftowego metodą Soxhleta (60 cykli). Rozpuszczalnik odparowywano, a naczynia suszono do stałej masy w temperaturze 100°C. Wszystkie pomiary wykonano w trzech powtórzeniach.

#### **3.7.6. Pomiar zawartości białka**

Zawartość azotu oznaczono zgodnie z metodyką zawartą w normie PN-EN ISO 3188:2000. Próbki skrobi o masie około 5 g odważano na wadze analitycznej, a następnie przenoszono do kolb Kjeldahla o pojemności 500 cm<sup>3</sup> dodając wymaganą ilość mieszaniny katalizatorów oraz stężonego kwasu siarkowego(VI). Proces mineralizacji prowadzono w piecu K-424 wyposażonym w skrubler B-414 (Büchi, Szwajcaria). Proces destylacji prowadzono w czasie 5 minut w zautomatyzowanym aparacie do destylacji z parą wodną B-324. (Büchi, Szwajcaria). Destylat miareczkowano 0,1 N roztworem kwasu solnego do wystąpienia czerwono fioletowego zabarwienia.

Wszystkie pomiary wykonano w trzech powtórzeniach, a prezentowane wyniki stanowią średnią arytmetyczną  $\pm$  odchylenie standardowe.

### 3.7.7. Pomiar klarowności kleiku skrobiowego

Klarowność kleiku skrobiowego oznaczano według zmodyfikowanej metodyki prezentowanej w pracy Craig i in. [1989]. Badano kleiki o stężeniu 5% przygotowanych w wiskografie Brabendera. Klarowność wyrażono jako procent transmitancji (%T) przy długości drogi optycznej 1 cm oraz długości fali  $\lambda = 650$  nm, względem wody jako odnośnika.

W badaniach wykorzystano spektrofotometr dwuwiązkowy Cary 5E (Varian, Australia). Wszystkie pomiary wykonano w trzech powtórzeniach, a prezentowane wyniki stanowią średnią arytmetyczną  $\pm$  odchylenie standardowe.

### 3.7.8. Analiza wielkości granulek skrobiowych

Rozkład wielkości granulek skrobiowych oznaczono z użyciem laserowego analizatora wielkości cząstek Analysette 22 NanoTec plus (Fritsch, Niemcy) wyposażonego w moduł wprowadzania próbki w formie zawiesiny (WDU). W celu rozbicia aglomerowanych granulek próbki skrobi ryżowych były dodatkowo poddane działaniu ultradźwięków o częstotliwości 36 kHz, przez 2 minuty z użyciem wbudowanego sonikatora o mocy 100W.

Badano następujące parametry rozkładu wielkości: kwantyl rzędu 1/10 ( $D_1$ ), mediana – kwantyl rzędu 5/10 ( $D_5$ ), kwantyl rzędu 9/10 ( $D_9$ ) oraz współczynnik rozpiętości zgodnie ze wzorem:

$$WR = \frac{D_9 - D_1}{D_5} \quad (1)$$

Wszystkie pomiary wykonano w trzech powtórzeniach a prezentowane wyniki stanowią średnią arytmetyczną  $\pm$  odchylenie standardowe.

### 3.7.9. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Mikrofotografie metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) wykonano za pomocą mikroskopu EVO® 40 (Carl Zeiss AG, Niemcy) przy napięciu 17 kV. Preparaty skrobi do zdjęć pokrywano złotem w napyłarce próżniowej SCD 050 (Balzers, Liechtenstein).

### 3.7.10. Analiza rozkładu mas cząsteczkowych oraz parametrów hydrodynamicznych skrobi

Rozkład masy cząsteczkowej oraz parametry hydrodynamiczne skrobi określono metodą wysokosprawnej chromatografii wykluczania (HPSEC). W badaniach wykorzystano zintegrowany aparat OMNISEC (Malvern Instruments, Wielka Brytania), wyposażony system potrójnej detekcji opartej na detektorach: rozpraszania światła (LS), wiskozymetrycznym (Vis) oraz refraktometrycznym (RI).

Próbki skrobi do rozdzielenia rozpuszczano w mieszaninie dimetylosulfotlenku (DMSO) i wody w stosunku 90:10, w temperaturze 80°C przez 24 godziny, stosując delikatne mieszanie (125 obr./min.). Bezpośrednio przed analizą przygotowane roztwory były filtrowane przez filtr 5 µm.

Rozdział prowadzono na kolumnie GRAM (10 µm, 3000 Å, 8 x 300 mm) zabezpieczonej prekolumną (10 µm, 8 x 50 mm) dostarczoną przez PSS Polymer Standards Service (Niemcy). Jako eluent stosowano DMSO/H<sub>2</sub>O w stosunku 90:10 przy przepływie 0,3 ml/min. Kolumny oraz detektory były termostatowane w temperaturze 65°C.

Kalibracji detektorów dokonano w oparciu o standard pullulanu (11 300 g/mol). Współczynniki refrakcji wynosiły: 1,346 dla rozpuszczalnika oraz 0,074 dla próbki badanej.

Obliczeń średniej liczbowo masy cząsteczkowej ( $M_n$ ), średniej wagowo masy cząsteczkowej ( $M_w$ ), Z-średniej masy cząsteczkowej ( $M_z$ ), lepkości wewnętrznej ( $\eta$ ), promienia hydrodynamicznego ( $R_h$ ), promienia bezwładności ( $R_g$ ), parametrów równania Marka-Houwinka (2) oraz ilości rozgałęzień (na 1000 jednostek anhydroglukozy) dokonano w programie OmniSEC 4.7 (Malvern Instruments, Wielka Brytania). Wszystkie pomiary wykonano w trzech powtórzeniach a prezentowane wyniki stanowią średnią arytmetyczną  $\pm$  odchylenie standardowe.

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (2)$$

gdzie:

$[\eta]$  – graniczna liczba lepkościowa,

K – stała równania zależna od struktury cząsteczkowej polimeru,

M – masa cząsteczkowa,

$\alpha$  – stała równania zależna od oddziaływań polimer – rozpuszczalnik.

### 3.7.11. Analiza przebiegu kleikowania zawiesin skrobiowych

Badania przebiegu kleikowania wykonano za pomocą wiskografu Brabendera (Niemcy). Oznaczenie prowadzono dla 5%-owych zawiesin skrobiowych stosując: puszkę pomiarową 0,07 Nm, profil temperaturowy 25-92,5-25°C, prędkość ogrzewania/chłodzenia 1,5°C/min oraz czas termostatowania 20 minut. Z krzywych przebiegu procesu kleikowania analizowano wartości: temperatury kleikowania i lepkości końcowej, a także parametry:

- Breakdown [BU] – spadek lepkości, różnica między lepkością w pikie a minimalną lepkością w fazie termostatowania,
- Setback [BU] – wzrost lepkości, różnica między lepkością końcową a minimalną lepkością w fazie termostatowania.

Wszystkie pomiary wykonano w trzech powtórzeniach a prezentowane parametry kleikowania stanowią średnią arytmetyczną  $\pm$  odchylenie standardowe.

Oznaczenie przeprowadzono dla skrobi natywnych, skrobi z 3% dodatkiem soli (NaCl, KCl), skrobi z 10% dodatkiem substancji słodzących (sacharoza, sorbitol, ksylitol, erytrytol, glicerol) oraz dla skrobi fortyfikowanych jonami metali dwuwartościowych (Fe, Zn, Cu). Tak przygotowane kleiki skrobiowe wykorzystywano w badaniach reologicznych oraz tekstury.

### 3.7.12. Wyznaczanie czasów relaksacji $T_1$ i $T_2$ w czasie kleikowania zawiesin skrobiowych

Badania metodą niskopolewego magnetycznego rezonansu jądrowego wykonano przy użyciu impulsowego spektrometru PS15T (Ellab, Polska), pracującego przy częstotliwości 15 MHz. Urządzenie posiada zintegrowany system kontroli temperatury. Pozwala na badania próbek o objętości 0,1-0,2 cm<sup>3</sup> w zakresie temperatury od -15°C do 90°C.

Próbki do badań przygotowano w formie 5% zawiesiny a następnie przenoszono do probówek pomiarowych i szczelnie zamykano. Pomiary prowadzono w sekwencji, kolejno w temperaturach 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 i 90 $\pm$ 0,5°C dla cyklu grzania i chłodzenia, okresowo wytrząsając probówki. Wyznaczono czasy relaksacji spin-sieć ( $T_1$ ) oraz spin-spin ( $T_2$ ).

Pomiary  $T_1$  prowadzono stosując sekwencje impulsów odwrócenia i odrostu (180°-TI-90°) [Brosio i Gianferri 2009]. Obliczenia czasów relaksacji spin-sieć przy użyciu

programu CrackSpin [Węglarz i Harańczyk 2000], wykorzystującym metodę Marquardt'a do minimalizacji przy dopasowaniu wieloeksponencjalnego zaniku swobodnej precesji.

Pomiary  $T_2$  prowadzono stosując ciąg cech CPMG ( $90^\circ$ -TE- $180^\circ$ ) [Jobling 2004]. Obliczenia czasów relaksacji spin-spin wykonano stosując dopasowanie do wzoru uwzględniającego wieloeksponencjalny zanik wartości zmierzonych amplitud ech spinowych [Baranowska 2012] w dedykowanym programie stosującym nieliniową metodę najmniejszych kwadratów.

Temperaturową zależność czasów relaksacji dla danych eksperymentalnych otrzymanych w cyklu chłodzenia opisano równaniami typu Arrheniusa [Lewandowicz i in. 2015]:

$$\frac{1}{T_1} = T_0 \frac{E_{a_1}}{R \cdot T} \quad (3)$$

gdzie:

$T_1$  – czas relaksacji spin-sieć [ms],

$T_0$  – stała materiałowa [ms],

$E_{a_1}$  – energia aktywacji oddziaływań spin-otoczenie [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ],

$R$  – stała gazowa [ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ],

$T$  – temperatura [K].

$$\frac{1}{T_2} = T_0 \frac{E_{a_2}}{R \cdot T} \quad (4)$$

gdzie:

$T_2$  – czas relaksacji spin-sieć [ms],

$T_0$  – stała materiałowa [ms],

$E_{a_2}$  – energia aktywacji ruchliwości molekuł wody [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ],

$R$  – stała gazowa [ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ],

$T$  – temperatura [K].

### 3.7.13. Reometria rotacyjna

Badania właściwości reologicznych techniką rotacyjną prowadzono z użyciem reometru RotoVisco 1 (HAAKE, Niemcy) wyposażonego w zestaw termostatujący DC30-K10 oraz układ pomiarowy Z20 DIN. Próbkę przed pomiarem były relaksowane oraz termostatowane w cylindrze pomiarowym przez 5 minut.

Krzywe płynięcia dla wzrastających i malejących szybkości ścinania rejestrowano w zakresie 0,1-600 s<sup>-1</sup>. Pomiar prowadzono w czasie 4 min, temperaturze 20°C oraz 1 s czasie akwizycji danych. Otrzymane krzywe opisano modelem Ostwalda de Waele'a:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (5)$$

gdzie:

$\tau$  – naprężenie ścinające [Pa],

$K$  – współczynnik konsystencji [Pa·s<sup>n</sup>],

$\dot{\gamma}$  – szybkość ścinania [s<sup>-1</sup>],

$n$  – wskaźnik płynięcia (zbieżność z przepływem newtonowskim) [-].

Krzywe lepkości pozornej w toku ogrzewania rejestrowano w zakresie temperatury 20-55°C. Pomiar prowadzono przy szybkości ścinania 100 s<sup>-1</sup>, prędkości ogrzewania 3°C/min oraz 1 s akwizycji danych. W celu ograniczenia wpływu właściwości tiksotropowych na obserwowane profile temperaturowe, próbki były wstępnie ścinane (100 s<sup>-1</sup>) przez 3 minuty. Otrzymane krzywe opisano równaniem Arrhenius Time-temperature Superposition (TTS):

$$\eta_p = \eta_{\infty p} \frac{E}{R} T \quad (6)$$

gdzie:

$\eta_p$  – lepkość pozorna [Pa·s],

$\eta_{\infty p}$  – stała materiałowa [Pa·s],

$E$  – energia aktywacji płynięcia [J·mol<sup>-1</sup>],

$R$  – stała gazowa [J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>],

$T$  – temperatura [K].

Krzywe lepkości pozornej w czasie ścinania rejestrowano przy szybkości 100 s<sup>-1</sup>. Pomiar prowadzono w czasie 5 min, temperaturze 20°C oraz 1 s czasie akwizycji danych.

Rejestracji wyników oraz obliczeń dokonywano przy użyciu programu RheoWin 3.61. Wszystkie pomiary wykonano w trzech powtórzeniach a prezentowane parametry równań stanowią średnią arytmetyczną ± odchylenie standardowe.

### 3.7.14. Reometria oscylacyjna

Badania widm mechanicznych prowadzono z użyciem reometru oscylacyjnego RheoStress 1 (HAAKE, Niemcy) wyposażonego w zestaw termostatujący DC30-W19 oraz układ pomiarowy PP60. Badania prowadzono w zakresie szybkości kątovej 0,1-10 rad/s przy amplitudzie drgań 0,05%, szczelinie 1,0 mm oraz temperaturze 20°C.

Badano kleiki przechowywane przez 24 godziny w temperaturze pokojowej na jednorazowych szalkach Petriego, celem zakończenia ewentualnej przemiany żol-żel. Próbki przed pomiarem były relaksowane oraz termostatowane między płytkami pomiarowym przez 15 minut.

Wyznaczono lepkość zespoloną ( $\eta^*$ ), moduł sprężystości ( $G'$ ), moduł plastyczności ( $G''$ ) oraz tangens kąta przesunięcia fazowego ( $\tan \delta$ ). Otrzymane zależności opisano oscylacyjnym równaniem Ostwalda de Waele'a (6) oraz równaniami potęgowymi (7) i (8).

$$\eta^* = K^* \cdot \omega^{n^*-1} \quad (7)$$

gdzie:

$\eta^*$  – lepkość zespolona [Pa·s],

$K^*$  – oscylacyjny współczynnik konsystencji [Pa·s<sup>n</sup>],

$\omega$  – szybkość kątovej [rad·s<sup>-1</sup>],

$n^*$  – oscylacyjny wskaźnik płynięcia [-].

$$G' = K' \cdot \omega^{n'} \quad (8)$$

gdzie:

$G'$  – moduł sprężystości [Pa],

$K'$  – stała równania [Pa·s<sup>n</sup>],

$\omega$  – szybkość kątovej [rad·s<sup>-1</sup>],

$n'$  – stała równania [-].

$$G'' = K'' \cdot \omega^{n''} \quad (9)$$

gdzie:

$G''$  – moduł plastyczności [Pa],

$K''$  – stała równania [Pa·s<sup>n</sup>],

$\omega$  – szybkość kątovej [rad·s<sup>-1</sup>],

$n''$  – stała równania [-].

Rejestracji wyników oraz obliczeń dokonywano przy użyciu programu RheoWin 3.61. Pomiary wykonano w pięciu powtórzeniach dla każdego punktu danych, a prezentowane wyniki stanowią średnią arytmetyczną.

### **3.7.15. Analiza uniwersalnego profilu tekstury**

Analizę uniwersalnego profilu tekstury (TPA) wykonano z użyciem teksturometru TA.XT2 (Stable Micro Systems, Wielka Brytania) wyposażonego w aluminiową cylindryczną sondę o średnicy 35 mm. Przeprowadzono test tzw. „podwójnego ugryzienia” – badane próbki były dwukrotnie penetrowane na głębokość 20 mm, z prędkością 0,5 mm/s, w naczyniu o średnicy 68 mm.

Wszystkie pomiary wykonano w trzech powtórzeniach a prezentowane wyniki stanowią średnią arytmetyczną  $\pm$  odchylenie standardowe. Wyznaczono następujące wyróżniki tekstury:

- Twardość – siła niezbędna do osiągnięcia określonej deformacji,
- Adhezyjność – praca niezbędna do pokonania sił przyciągających między próbą a sondą,
- Spójność – stopień w jakim próbka może być zdeformowana zanim ulegnie uszkodzeniu,
- Sprężystość – stopień w jakim zdeformowana próbka wraca do pierwotnego kształtu,
- Gumowatość – parametr wtórny, stanowiący iloczyn twardości oraz spójności, stanowiący energię potrzebną do rozdrobnienia produktu spożywczego o konsystencji półpłynnej do formy możliwej do przełknięcia.

### **3.7.16. Pomiar parametrów barwy**

Pomiar barwy wykonano z użyciem kolorymetru trójchromatycznego CR-310 (Minolta, Japonia) stosując następujące warunki pomiarowe: obserwator 2°C, iluminat C, obszar pomiaru  $\varnothing 50$  mm, przestrzeń barw CIE L\*a\*b\*. W badaniach preparatów skrobiowych dodatkowo wykorzystano moduł do pomiaru materiałów sypkich (CR-A50).

Wszystkie pomiary wykonano w trzech powtórzeniach a prezentowane wyniki stanowią średnią arytmetyczną  $\pm$  odchylenie standardowe. Dodatkowo obliczono

ogólną różnicę barwy ( $\Delta E$ ) pomiędzy materiałem odniesienia a analizowanymi próbkami zgodnie ze wzorem:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (10)$$

gdzie:

$\Delta L$ ,  $\Delta a$  i  $\Delta b$  stanowi wartość różnicy analizowanej składowej barwy.

### 3.7.17. Pomiar zawartości żelaza, cynku i miedzi

Zawartość jonów metali dwuwartościowych zaadsorbowanych na skrobiach oznaczono metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu (F-AAS). W badaniach wykorzystano spektrofotometr płomieniowy SpectrAA 800 (Varian, Australia).

Próbki skrobi mineralizowano metodą mokrą w piecu mikrofalowym MDS-2000 (CEM, USA). W tym celu około 0,5 g skrobi odważano na wadze analitycznej w naczyniach teflonowych przeznaczonych do mineralizacji, a następnie dodawano 10 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu azotowego(V). Proces mineralizacji przebiegał w czterech etapach trwających po 15 minut, przy wzrastającym ciśnieniu wynoszącym stopniowo 25, 50, 75 oraz 100 psi (odpowiednio 0,172; 0,345; 0,517 oraz 0,689 MPa). Po ostudzeniu naczyń do mineralizacji (około 60 minut) próbki były przenoszone ilościowo do kolb miarowych o pojemności 50 cm<sup>3</sup>.

Badania absorpcji atomowej prowadzono stosując płomień acetylenowo-powietrzny w optymalnych warunkach dla każdego z pierwiastków:

- Żelazo: długości fali  $\lambda = 248,3$  nm, szerokość szczeliny 0,2 nm, natężenie prądu lampy 5 mA,
- Cynk: długości fali  $\lambda = 213,9$  nm, szerokość szczeliny 1,0 nm, natężenie prądu lampy 5 mA,
- Miedź: długości fali  $\lambda = 324,8$  nm, szerokość szczeliny 0,5 nm, natężenie prądu lampy 4 mA,

Kalibracja w oparciu o cztery powtórzenia, algorytm „new national” oraz wysokość pików. Wszystkie pomiary wykonano w trzech powtórzeniach, a prezentowane wyniki stanowią średnią arytmetyczną  $\pm$  odchylenie standardowe.

**3.7.18. Analiza stabilności emulsji**

Stabilność emulsji majonezowej oznaczono na podstawie zmodyfikowanej metodyki opracowanej przez Titus i wsp. [1968] oraz Acton i Saffle [1970]. Próbkę majonezu o objętości ok. 10 cm<sup>3</sup> były umieszczane w skalowanych co 0,5 cm<sup>3</sup> probówkach wirówkowych (Eppendorf, Niemcy) i termostatowane na łaźni wodnej przez 24 godziny w temperaturze 37°C. Następnie próbki wirowano z przyspieszeniem 2500 x g w czasie 10 minut. Stabilność emulsji wyrażono w procentach zgodnie ze wzorem:

$$SE = \frac{V_m - V_o}{V_m} \cdot 100\% \quad (11)$$

gdzie:

$V_m$  – objętość majonezu pobrana do badań [cm<sup>3</sup>],

$V_o$  – objętość wydzielonego oleju [cm<sup>3</sup>].

**3.7.19. Statystyczna analiza danych**

W celu określenia istotności różnic pomiędzy otrzymanymi średnimi wykorzystano metodę jednoczynnikowej analizy wariancji (ANOVA) wraz testem post-hoc Tukeya. Za krytyczny poziom istotności przyjęto  $\alpha = 0,05$ . Podzbiory jednorodne, średnich nie różniących się statystycznie istotnie, oznaczono identycznymi literami w indeksie.

Ponadto w celach klasyfikacyjnych przeprowadzono analizę składowych głównych w oparciu o macierz korelacji. Analiz statystycznych dokonano w programie komputerowym Statistica 12 (StatSoft Inc., USA).

#### 4. Wyniki i dyskusja

##### 4.1. Ogólna charakterystyka skrobi woskowych

##### 4.1.1. Właściwości fizykochemiczne skrobi woskowych

Właściwości funkcjonalne skrobi w dużej mierze zależą zarówno od zawartości makroskładników (amyloza i amylopektyna) jak i mikroskładników [Walkowski i Lewandowicz 2004; Waterschoot i in. 2015; Radeloff i Beck 2016]. Zawartość obu poliglukanów przede wszystkim jest determinowana mechanizmem biosyntezy granulki skrobiowej. Z kolei obecność mikroskładników wynika z matrycy (pochodzenia botanicznego), z której skrobia jest pozyskiwana, warunkującej technologie procesu krochmalniczego. Najważniejsze parametry składu granulek skrobiowych zostały przedstawione w tabeli 2.

Teoretyczna zawartość **amylozy** w skrobiach woskowych wynosi 0%, jednak ze względu na niedoskonałość oraz mnogość metod oznaczania amylozy [Sargeant 1982; Vilaplana, Hasjim i Gilbert 2012] wartości prezentowane w literaturze wynoszą od zera do kilku procent, w zależności od wykorzystanej metodyki oraz pochodzenia botanicznego badanej skrobi [Swinkels 1985; Zobel 1988; McPhearson i Jane 1999; Yasui i in. 2002; Yoo i Jane 2002; Singh i in. 2003; Zhu i in. 2010; Jiranuntakul i in. 2011]. W prezentowanych w niniejszej pracy badaniach zmierzona zawartość amylozy we wszystkich analizowanych skrobiach woskowych nie różniła się istotnie statystycznie, z wyjątkiem skrobi ryżowej woskowej XS (Tab. 2). Nieznacznie wyższy wynik zaobserwowany dla tego wariantu skrobi ryżowej, mógł wynikać z wysokiej polidispersyjności oraz relatywnie niskiej masy molowej (Rys. 21. i Tab. 4). Obserwowane zawartości amylozy na poziomie 3% dla pozostałych skrobi woskowych, najprawdopodobniej wynikają z niedoskonałości metody oznaczenia. Dlatego wartości do takiej granicy należy traktować jako błąd pomiarowy przy oznaczaniu amylozy w skrobiach odmian woskowych metodą z użyciem konkanawaliny A. Zawartość amylozy w rozpatrywanych odmianach zwykłych przyjmowała przeciętne wartości z zakresu danych prezentowanych w literaturze [Swinkels 1985; Zobel 1988; McPhearson i Jane 1999; Singh i in. 2003; Jiranuntakul i in. 2011; Waterschoot i in. 2015]. Wartości te wynosiły odpowiednio 18,3-31,0; 22,4-32,5; 4-29; dla skrobi ziemniaczanej, kukurydzianej oraz ryżowej. Świadczy to o dobrym uśrednieniu oraz reprezentatywności badanych próbek.

Skrobia pozyskiwana z bulw i korzeni znacząco różni się pod względem zawartości zanieczyszczeń (frakcje białkowe i lipidowe) od skrobi zbożowych [Walkowski i Lewandowicz 2004; Waterschoot i in. 2015]. Zawartość **lipidów** w różnych typach skrobi

wynosi maksymalnie 1,5% [Pérez i Bertoft 2010] i jest pozytywnie skorelowana z ilością amylozy [Waterschoot i in. 2015]. Skrobię ziemniaczaną oraz większość preparatów pozyskiwanych z roślin strączkowych uważa się za produkty wolne od tłuszczu. Z kolei skrobie zbożowe tworzą kompleksy amylozowo-lipidowe. W zależności od pochodzenia botanicznego, w skrobiach zwykłych 13-43%, a w niskoamylozowych 19-62%, zawartej amylozy jest związane z frakcją lipidową [Pérez i Bertoft 2010]. Kompleksy amylozowo-lipidowe są niemożliwe do usunięcia zarówno podczas procesu krochmalniczego jak przy użyciu klasycznych metod ekstrakcji z wykorzystaniem rozpuszczalników organicznych. Większość stosowanych metod oznaczania tłuszczu w skrobi [Rogols 1964] w tym aktualna norma ISO 3947 [1977] uwzględnia w toku analitycznym etap hydrolizy granulek skrobiowych w celu oznaczenia całkowitej zawartości lipidów. Wadą tego typu metod jest jednak brak informacji o jakości procesu krochmalniczego. W tabeli 2 zamieszczono wyniki zawartości tłuszczu wyekstrahowanego metodą Soxhleta z analizowanego materiału badawczego. Otrzymane wyniki świadczą o najwyższym możliwym stopniu oczyszczenia z substancji lipidowych wszystkich z analizowanych próbek skrobi.

Zawartość **białka** w skrobi otrzymywanej metodami przemysłowymi mieści się zazwyczaj w przedziale 0,1-0,7% [Pérez i Bertoft 2010]. Wszystkie badane preparaty mieściły się w tym zakresie, za wyjątkiem skrobi ryżowej woskowej AX-DR, która zawierała najwięcej białka (Tab. 2). Najwyższym stopniem oczyszczenia z substancji azotowych charakteryzowały się obie odmiany skrobi ziemniaczanej oraz skrobia kukurydziana woskowa. Średnią zawartość białka odnotowano dla skrobi kukurydzianej zwykłej, ryżowej zwykłej oraz ryżowej woskowej XS, jednocześnie różnice między tymi próbkami nie były statystycznie istotne. Otrzymane wyniki pozostają w zgodzie z danymi literaturowymi [Swinkels 1985; Waterschoot i in. 2015], a nieznacznie większa zawartość białka zmierzona dla skrobi ryżowej woskowej AX-DR jest wynikiem wysokiego stopnia asocjacji granulek skrobiowych z białkiem w ryżu [Waterschoot i in. 2015].

W zależności od pochodzenia botanicznego skrobie mogą zawierać nawet do 1% substancji mineralnych [Tegge 2010], jednak zazwyczaj ich zawartość mieści się w przedziale 0,1-0,3% [Waterschoot i in. 2015]. Najwyższą zawartością **popiołu** wśród badanych skrobi charakteryzowała się skrobia ziemniaczana zwykła oraz w mniejszym stopniu skrobia ziemniaczana woskowa i ryżowa zwykła (Tab. 2). Wysoka zawartość związków mineralnych w skrobiach ziemniaczanych wynika z obecności grup fosforanowych, które mogą wiązać atomy metali za pomocą wiązań jonowych [Swinkels 1985; Tegge 2010]. Mechanizm ten tłumaczy także statystycznie istotne różnice w zawartości popiołu pomiędzy obiema

badanymi odmianami skrobi ziemniaczanej. Wynika to z proporcjonalnej zależności między zawartością fosforu a popiołu, dla tych skrobi. Najniższą z kolei zawartością związków mineralnych cechowały się obie odmiany skrobi kukurydzianej, co także znajduje odzwierciedlenie w opublikowanej literaturze [Swinkels 1985; Waterschoot i in. 2015].

Niemal wszystkie rodzaje skrobi zawierają pewne ilości **fosforu**, który występuje pod postacią fosfolipidów lub jako estrowo związana reszta kwasu ortofosforowego [Pérez i Bertoft 2010]. W skrobiach zbożowych fosfor występuje głównie w formie fosfolipidów, a jego zawartość waha się w granicach 0,01-0,07%. Skrobia ziemniaczana zawiera do 0,09% fosforu pod postacią kwasu ortofosforowego, który w przeważającej mierze jest estrowo związany z węglem C-6 frakcji amylopektynowej [Waterschoot i in. 2015]. Pomimo, że w ujęciu masowym fosfor stanowi najmniej znaczący składnik granulki skrobiowej, to pod postacią monoestrową wywiera znaczący wpływ na jej charakterystykę kleikowania [Karim i in. 2007]. Najwyższą zawartość fosforu oznaczono w skrobi ziemniaczanej zwykłej oraz kolejno w ziemniaczanej woskowej (Tab. 2). Nieznacznie mniejsza zawartość fosforu w odmianie woskowej została także zaobserwowana przez innych badaczy [McPherson i Jane 1999; Jiranuntakul i in. 2011], co może być zastanawiające ze względu na mechanizm wiązania reszty fosforanowej, która jak wspomniano jest estrowo związana z frakcją amylopektynową. Pozostałe z badanych skrobi charakteryzowały się zdecydowanie mniejszą zawartością fosforu i podobnie jak w przypadku skrobi ziemniaczanej, skrobie zbożowe woskowe zawierały mniejsze ilości fosforu niż ich odpowiedniki odmian zwykłych.

**Klarowność kleiku** jest parametrem, który w znacznym stopniu warunkuje zakres produktów w jakich dany zagęstnik może być wykorzystany [Craig i in. 1989]. Znaczący wpływ na klarowność kleików skrobi natywnych wywiera charakterystyka jej makro i mikroskładników. Najistotniejsza jest struktura molekularna, w tym zawartość amylozy [Craig i in. 1989; Sánchez i in. 2010], a także zawartość i forma występowania związków fosforu [Pérez i Bertoft 2010]. Klarowność kleików badanych skrobi wahała się w dość szerokim zakresie od 2,1%T dla skrobi kukurydzianej zwykłej do 86,0%T dla skrobi ziemniaczanej woskowej (Tab. 2). Niezależnie od pochodzenia botanicznego, w porównaniu do odmian zwykłych, kleiki skrobiowe odmian woskowych charakteryzowały się istotnie wyższą klarownością. Zależność ta była bardziej widoczna w przypadku skrobi kukurydzianej, niż w przypadku skrobi ryżowej czy ziemniaczanej. Wyższa klarowność kleiku o wyższej zawartości amylozy, w przypadku skrobi ryżowych woskowych, była spowodowana prawdopodobnie różnicami w rozkładzie mas cząsteczkowych preparatów XS i AX-DR co zostało przedstawione na rysunku 21.

**Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne odmian zwykłych i woskowych skrobi pochodzących z różnych gatunków roślin**

Skrobia	Zawartość makro i mikrośladników w skrobiach [%]					Klarowność kleiku [%]
	Amyloza	Tłuszcz	Białko	Popiół	Fosfor	
Ziemniaczana	19,3±0,7	<0,1	0,06±0,02 <sup>a</sup>	0,33±0,01	0,08±0,00	80,1±0,1
Ziemniaczana Woskowa	3,0±0,5 <sup>a</sup>	<0,1	0,07±0,03 <sup>a</sup>	0,27±0,02 <sup>bc</sup>	0,06±0,00	86,0±0,5
Kukurydziana	26,1±0,5	<0,1	0,33±0,07 <sup>b</sup>	0,10±0,02 <sup>a</sup>	0,02±0,00	2,1±0,1
Kukurydziana Woskowa	2,5±0,4 <sup>a</sup>	<0,1	0,14±0,02 <sup>a</sup>	0,08±0,01 <sup>a</sup>	0,00±0,00	48,6±0,4
Ryżowa	14,4±0,6	<0,1	0,28±0,05 <sup>b</sup>	0,29±0,01 <sup>c</sup>	0,03±0,00	3,9±0,1
Ryżowa Woskowa XS	4,5±0,5	<0,1	0,31±0,01 <sup>b</sup>	0,25±0,02 <sup>b</sup>	0,01±0,00 <sup>a</sup>	12,0±0,2
Ryżowa Woskowa AX	2,9±0,2 <sup>a</sup>	<0,1	0,75±0,03	0,17±0,01	0,01±0,00 <sup>a</sup>	7,9±0,1

#### 4.1.2. Morfologia granul skrobiowych

Rozmiar i kształt granulek skrobiowych zależy od pochodzenia botanicznego skrobi oraz wykazuje znaczące zróżnicowanie [Molenda i in. 2006; Lewandowicz i Fornal 2008; Jiranuntakul i in. 2011]. Średnica granulek skrobiowych pozyskanych z różnych surowców może się wahać od sub-mikrometrów do 100 mikrometrów [Pérez i Bertoft 2010]. Ze względu na rozmiar granulki skrobiowe klasyfikuje się jako: duże (powyżej 25  $\mu\text{m}$ ), średnie (10-25  $\mu\text{m}$ ); małe (5-10  $\mu\text{m}$ ) oraz bardzo małe (poniżej 5  $\mu\text{m}$ ) [Lindeboom i in. 2004]. Podstawowy podział kształtu granulek skrobiowych uwzględnia formy kuliste, owalne, podłużne, wielokątne i soczewkowe [Molenda i in. 2006; Pérez i Bertoft 2010]. Zdjęcia granulek badanych skrobi wykonane metodą skaningowej mikroskopii elektronowej przedstawiono na rysunkach 14-20, z kolei parametry rozkładu wielkości granulek skrobiowych zestawiono w tabeli 3.

**Skrobie ziemniaczane** charakteryzowały się zbliżoną morfologią i rozkładem wielkości granulek skrobiowych, tj. kulistym lub owalnym kształtem oraz bardzo dużym rozmiarem (Rys. 14, 15). Współczynnik rozpiętości rozmiaru granulek tych skrobi nie różnił się statystycznie istotnie (Tab. 3).

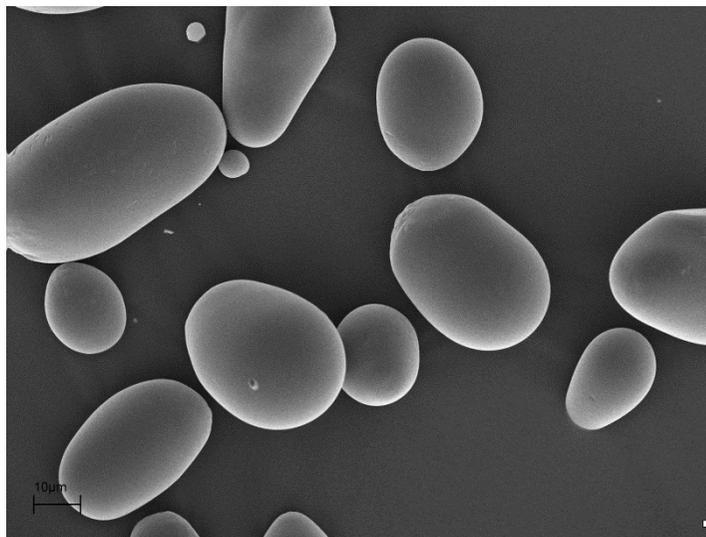
Podobną zależność zaobserwowano wśród badanych **skrobi ryżowych**, które cechowały się identyczną morfologią granulki (wielokątne) oraz brakiem zmienności wszystkich parametrów rozkładu wielkości. Pod względem rozmiaru, granulki skrobi ryżowych woskowych należy zaliczyć do małych i bardzo małych. Specyficznego charakter biosyntezy skrobi w ryżu (równoczesna produkcja kilku granulek w jednym amyloplacie [Pérez i Bertoft 2010]), powoduje jednak kłopoty z rozdzieleniem granulek skrobiowych, co widoczne jest na rysunkach 18-20 pod postacią aglomeratów o wielkości przekraczającej 30  $\mu\text{m}$ .

Największe zróżnicowanie zaobserwowano pomiędzy obiema odmianami **skrobi kukurydzianej**, które wynikało z rozmiaru i zakresu rozpiętości granulek. Pod względem morfologicznym obie skrobie kukurydziane charakteryzowały się nieregularnym kształtem granulek w formie kulistej lub wielokątnej.

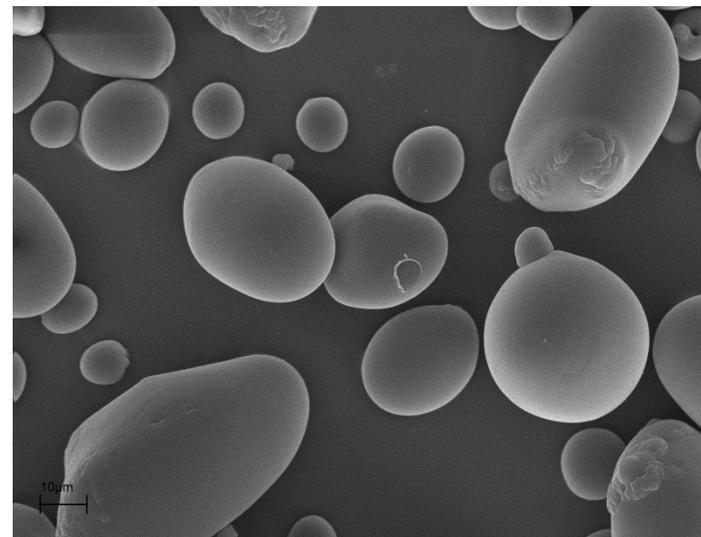
Obserwowane różnice między morfologią badanych granulek skrobiowych mają jednak niewielkie odzwierciedlenie w przydatności technologicznej tego surowca [Lewandowicz i Fornal 2008], co wynika z dominującego kierunku wykorzystania skrobi w postaci skleikowanej [Tegge 2010]. Wyjątek stanowią zastosowania skrobi w formie zawiesiny (np. klej do tekstury falistej [Lewandowicz i Fornal 2008]) lub nie poddanej obróbce termicznej (np. puder), gdzie zmniejszenie rozmiaru granulek skrobiowych wpływa korzystnie na jakość produktu końcowego. Wadą niewielkiego rozmiaru granulek jest utrudnione prowadzenie filtracji próżniowej wykorzystywanej w procesie modyfikacji chemicznej lub podczas fortyfikacji skrobi.

**Tabela 3. Parametry rozkładu wielkości granulek skrobi natywnych**

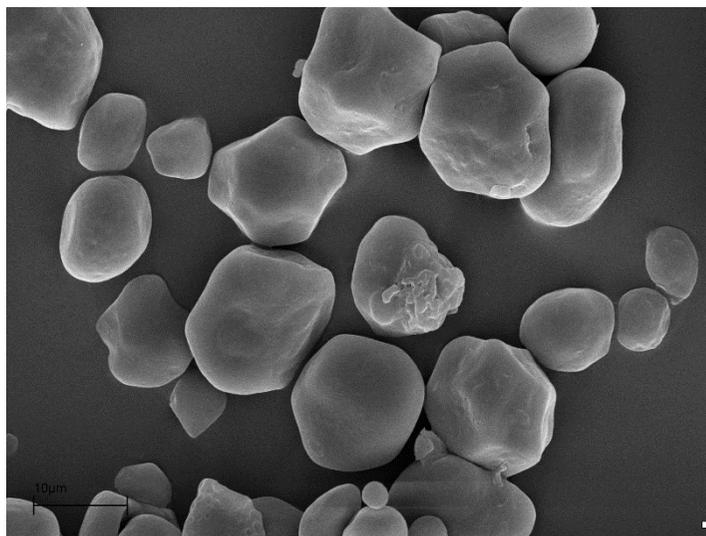
Skrobia	Rozmiar granulek [ $\mu\text{m}$ ]			Współczynnik rozpiętości
	D <sub>1</sub>	D <sub>5</sub>	D <sub>9</sub>	
Ziemniaczana	16,8±0,4 <sup>b</sup>	34,5±0,1	58,5±1,7	1,21±0,06 <sup>a</sup>
Ziemniaczana Woskowa	16,7±0,2 <sup>b</sup>	33,2±0,7	52,9±1,2	1,09±0,01 <sup>a</sup>
Kukurydziana	8,4±0,2	13,2±0,3	20,3±0,7	0,90±0,02
Kukurydziana Woskowa	9,8±0,2	20,3±0,3	39,9±1,9	1,48±0,10 <sup>b</sup>
Ryżowa	1,0±0,0 <sup>a</sup>	4,8±0,1 <sup>a</sup>	8,6±0,2 <sup>a</sup>	1,59±0,02 <sup>b</sup>
Ryżowa Woskowa XS	1,1±0,0 <sup>a</sup>	5,5±0,1 <sup>a</sup>	9,7±0,2 <sup>a</sup>	1,56±0,03 <sup>b</sup>
Ryżowa Woskowa AX-DR	1,1±0,0 <sup>a</sup>	5,5±0,1 <sup>a</sup>	9,8±0,3 <sup>a</sup>	1,58±0,06 <sup>b</sup>



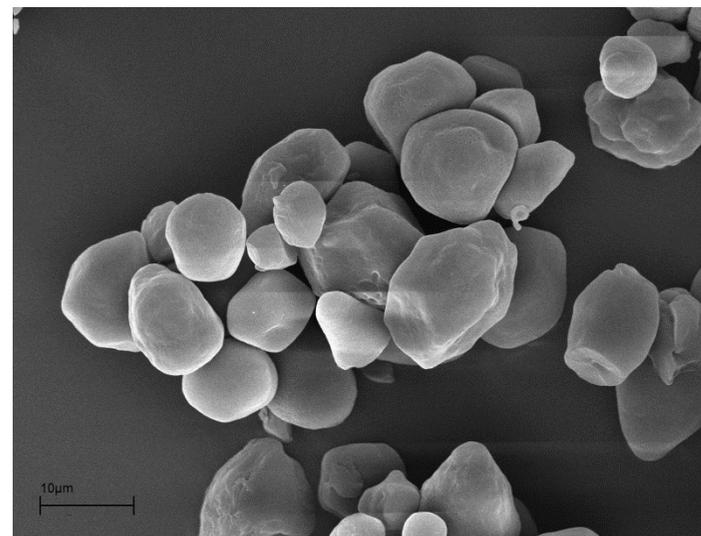
**Rysunek 14. Mikrofotografia SEM skrobi ziemniaczanej zwykłej**



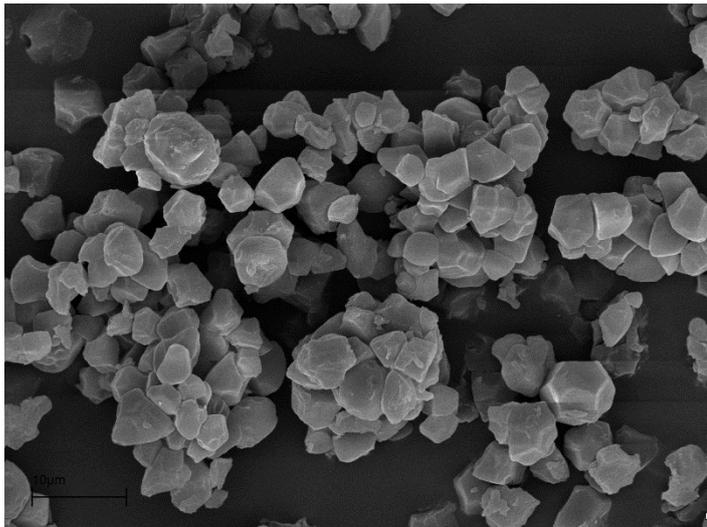
**Rysunek 15 Mikrofotografia SEM skrobi ziemniaczanej woskowej**



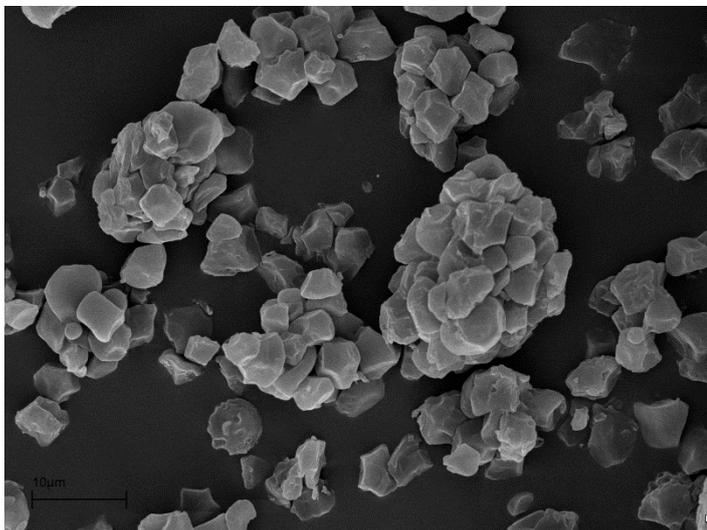
**Rysunek 16. Mikrofotografia SEM skrobi kukurydzianej zwykłej**



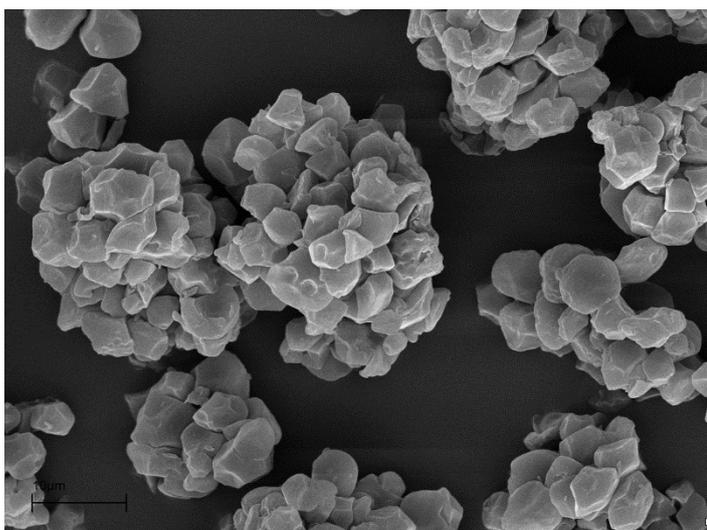
**Rysunek 17. Mikrofotografia SEM skrobi kukurydzianej woskowej**



**Rysunek 18. Mikrofotografia SEM skrobi ryżowej zwykłej**



**Rysunek 19. Mikrofotografia SEM skrobi ryżowej woskowej XS**



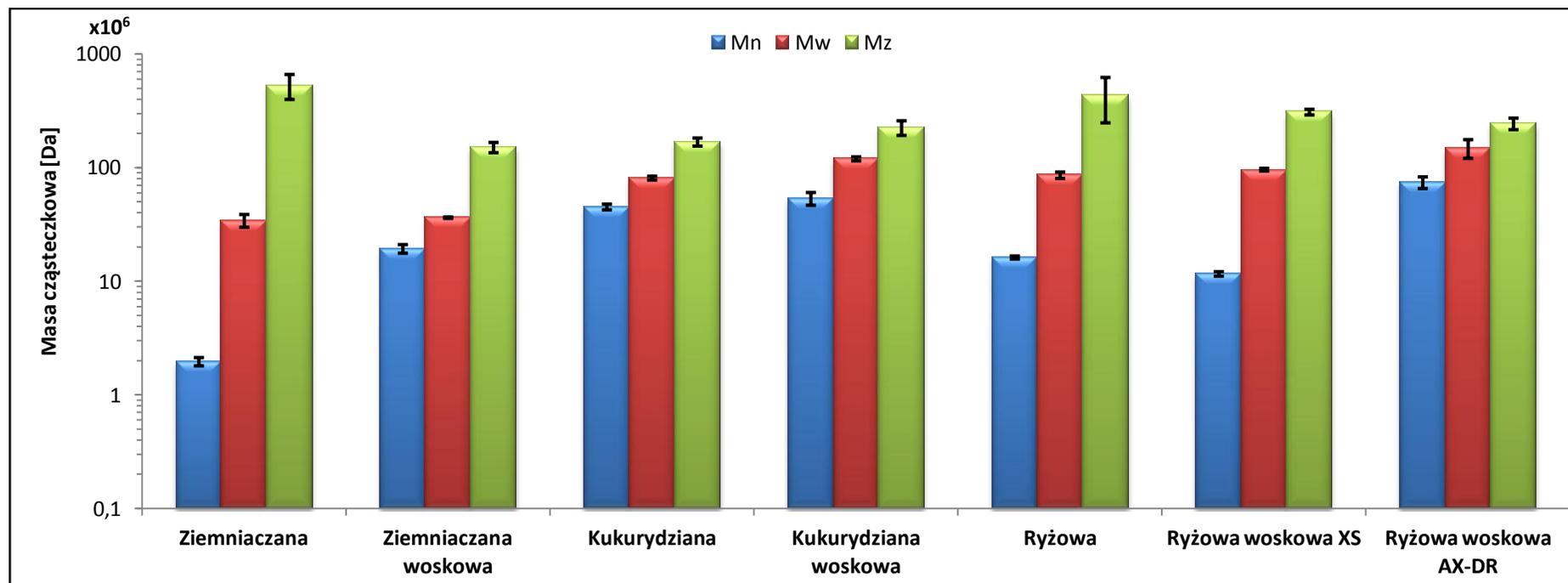
**Rysunek 20. Mikrofotografia SEM skrobi ryżowej woskowej AX-DR**

#### 4.1.3. Struktura molekularna oraz parametry hydrodynamiczne makrocząsteczek skrobiowych w roztworze

Właściwości użytkowe skrobi w dużej mierze zależą od konformacji jej makromolekuł w roztworze, która może zostać określona metodą chromatografii żelowej z zastosowaniem potrójnej detekcji [Kurzawska i in. 2014]. Metoda ta dzięki wykorzystaniu detektora refraktometrycznego, wiskozymetrycznego oraz rozpraszania światła, dostarcza szeregu parametrów opisujących wielkość i kształt makrocząsteczki skrobiowej w roztworze [Lewandowicz i in. 2016]. Analizowane parametry rozkładu mas cząsteczkowych badanych skrobi przedstawiono na rysunku 21, z kolei w tabeli 4 zestawiono parametry hydrodynamiczne.

Największe różnicowanie wśród parametrów opisujących masę cząsteczkową zaobserwowano dla średniej liczbowo masy cząsteczkowej ( $M_n$ ), co było spowodowane niską wartością zmierzoną dla skrobi ziemniaczanej. Polimer ten charakteryzował się jednocześnie najwyższą polidispersyjnością (stosunek  $M_w$  do  $M_n$  (średnia wagowo masa cząsteczkowa)) oraz Z-średnią masą cząsteczkową ( $M_z$ ). Niezależnie od pochodzenia botanicznego skrobie pochodzące z odmian woskowych w porównaniu ze zwykłymi charakteryzowały się wyższymi wartościami  $M_n$  i  $M_w$ , co wynika z braku w nich amylozy, która jest frakcją o niższej masie cząsteczkowej. Obserwowana zależność nie dotyczyła jednak  $M_z$ , której wartości w obrębie danej odmiany botanicznej (za wyjątkiem skrobi ziemniaczanych) nie różniły się statystycznie istotnie.

Zależność pomiędzy skrobiami odmian zwykłych oraz woskowych wynikająca z zawartości amylozy widoczna była również dla parametrów opisujących kształt makromolekuły skrobiowej w roztworze - promienia hydrodynamicznego ( $R_h$ ) oraz promienia bezwładności ( $R_g$ ). Skrobie odmian woskowych charakteryzowały się niższymi wartościami  $R_h$  oraz wyższymi wartościami  $R_g$ . Stosunek obu tych parametrów pozwala na rozróżnienie kształtów przyjmowanych przez makromolekuły skrobiowe w roztworze tj. zbity kłębek (0,778), kłębek statystyczny (1,78) oraz pałeczka (2,0) [López-Franco i in. 2004]. Niezależnie od pochodzenia botanicznego wszystkie z badanych skrobi woskowych charakteryzowały się bardziej upakowaną strukturą makrocząsteczki, co wynika z rozgałęzionej struktury amylopektyny. Za wyjątkiem skrobi kukurydzianej analizowane odmiany botaniczne, nie wykazywały statystycznie istotnego zróżnicowania wśród pozostałych parametrów hydrodynamicznych tj. granicznej liczby lepkościowej  $[\eta]$  oraz parametru „ $\alpha$ ” równania Marka-Houwinka, a także ilości rozgałęzień na 1000 jednostek anhydroglukozy.



Rysunek 21. Rozkład mas cząsteczkowych skrobi natywnych

Tabela 4. Wartości parametrów hydrodynamicznych skrobi natywnych

Skrobia	Graniczna liczba lepkościowa $[\eta]$ [dL/g]	Promień hydrodynamiczny $R_h$ [nm]	Promień bezwładności $R_g$ [nm]	$R_g/R_h$	Mark-Houwink $\alpha$	Ilość rozgałęzień
Ziemniaczana	1,355±0,024 <sup>c</sup>	77±3 <sup>a</sup>	153±6 <sup>a</sup>	2,00±0,12 <sup>cd</sup>	0,305±0,019 <sup>a</sup>	7±1 <sup>a</sup>
Ziemniaczana Woskowa	1,386±0,023 <sup>c</sup>	87±0 <sup>bc</sup>	105±6	1,21±0,07 <sup>a</sup>	0,298±0,009 <sup>a</sup>	8±0 <sup>a</sup>
Kukurydziana	0,722±0,045	92±4 <sup>c</sup>	193±12 <sup>b</sup>	2,10±0,10 <sup>d</sup>	0,298±0,015 <sup>a</sup>	24±1 <sup>b</sup>
Kukurydziana Woskowa	0,529±0,025 <sup>a</sup>	94±1 <sup>c</sup>	150±7 <sup>a</sup>	1,59±0,06 <sup>b</sup>	0,502±0,040 <sup>c</sup>	34±5
Ryżowa	0,556±0,028 <sup>ab</sup>	81±4 <sup>ab</sup>	201±15 <sup>b</sup>	2,50±0,27	0,355±0,012 <sup>a</sup>	30±2 <sup>b</sup>
Ryżowa Woskowa XS	0,617±0,022 <sup>b</sup>	89±0 <sup>c</sup>	149±7 <sup>a</sup>	1,67±0,09 <sup>bc</sup>	0,384±0,014 <sup>ab</sup>	28±2 <sup>b</sup>
Ryżowa Woskowa AX	0,636±0,033 <sup>b</sup>	106±3	155±3 <sup>a</sup>	1,47±0,06 <sup>ab</sup>	0,447±0,068 <sup>bc</sup>	27±4 <sup>b</sup>

Zróźnicowanie struktury molekularnej badanych skrobi pozwala sugerować, że mogą one zaspokajać szeroki zakres wymogów stawianych dla zagęstników w przemyśle spożywcym.

#### **4.1.4. Charakterystyka kleikowania zawiesin skrobiowych**

##### **4.1.4.1. Badania wiskograficzne**

Charakterystyka kleikowania jest jednym z kluczowych parametrów, który determinuje wiele z zastosowań skrobi w przemyśle spożywcym [Gunaratne i in. 2007]. Z tego względu analizy przebiegu kleikowania z wykorzystaniem wiskografów stanowią najczęściej wykonywane pomiary preparatów skrobiowych [Lewandowicz i in. 2015, Lewandowicz i in. 2016]. Na rysunku 22 przedstawiono krzywe kleikowania badanych skrobi, a w tabeli 5 zestawiono parametry ich analizy.

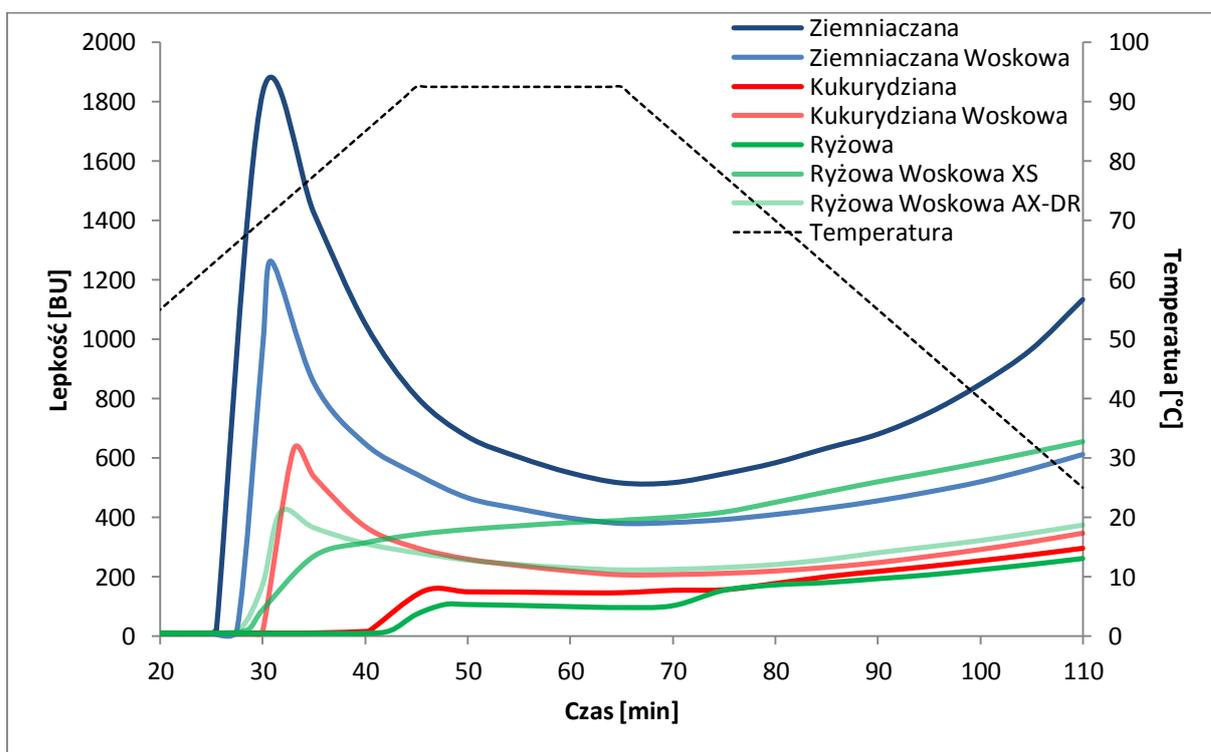
Ze względu na przebieg procesu kleikowania skrobie naturalne można podzielić na trzy kategorie [Le Thanh-Blicharz i in. 2011]:

- I** – (ang. high type) wykazują gwałtowny wzrost i spadek lepkości (pik lepkości) na początkowym etapie kleikowania, dalszy spadek lepkości w fazie termostatowania oraz ponowny wzrost na etapie chłodzenia;
- II** – (ang. medium type) wykazują umiarkowany wzrost lepkości podczas ogrzewania, stabilizację lepkości w fazie termostatowania oraz dalszy umiarkowany wzrost w fazie chłodzenia;
- III** – (ang. restricted type) wykazują niewielki wzrost lepkości podczas wszystkich etapów pomiaru.

Skrobie pochodzące z bulw (ziemniaki i tapioka) charakteryzują się kleikowaniem według schematu I [Le Thanh-Blicharz i in. 2011; Waterschoot i in. 2015], natomiast proces kleikowania skrobi zbożowych przebiega według schematu II [Lewandowicz i in. 2015; Waterschoot i in. 2015]. Ponadto uważa się, że niezależnie od pochodzenia botanicznego, skrobie odmian woskowych cechują się procesem kleikowania według schematu I [Lewandowicz i in. 2015]. Za wyjątkiem skrobi ryżowej woskowej (XS), przebieg kleikowania badanych preparatów nie odbiegał od tego schematu (Rys. 22). Nietypowa dla skrobi zbożowych charakterystyka kleikowania skrobi ryżowej woskowej XS najczęściej jest osiągnięta za pomocą chemicznej modyfikacji skrobi z użyciem czynników sieciujących [Le Thanh-Blicharz i in. 2014a]. Jednak w przypadku tego preparatu najprawdopodobniej

było to spowodowane „annealingiem”, który może zachodzić w podwyższonych temperaturach procesu krochmalniczego skrobi ryżowych [Waterschoot i in. 2015].

Pod względem technologicznym najważniejszym parametrem opisującym zdolność skrobi do zagęszczania produktów spożywczych jest lepkość końcowa [Le Thanh-Blicharz i in. 2011]. Największą lepkością końcową charakteryzowała się skrobia ziemniaczana zwykła, a następnie skrobia ryżowa XS i ziemniaczana woskowa. Najniższą lepkością charakteryzowały się oba kleiki skrobi zbożowych zwykłych. Skrobia ziemniaczana zwykła posiadała jednocześnie najkorzystniejszą (najniższą) wartość drugiego z istotnych technologicznie parametrów, którym jest temperatura kleikowania (tj. 62,0°C). Nieznacznie wyższą (o 2,8°C) temperaturę początku kleikowania zmierzono dla skrobi ziemniaczanej woskowej. W przypadku skrobi zbożowych temperatury kleikowania odmian zwykłych w porównaniu do odmian woskowych były istotnie wyższe. Wartości pozostałych parametrów kleikowania (breakdown i setback) były zależne od lepkości oraz typu przebiegu procesu.



Rysunek 22. Przebieg kleikowania 5% zawiesin skrobi natywnych

**Tabela 5. Parametry przebiegu kleikowania 5% zawiesin skrobi natywnych**

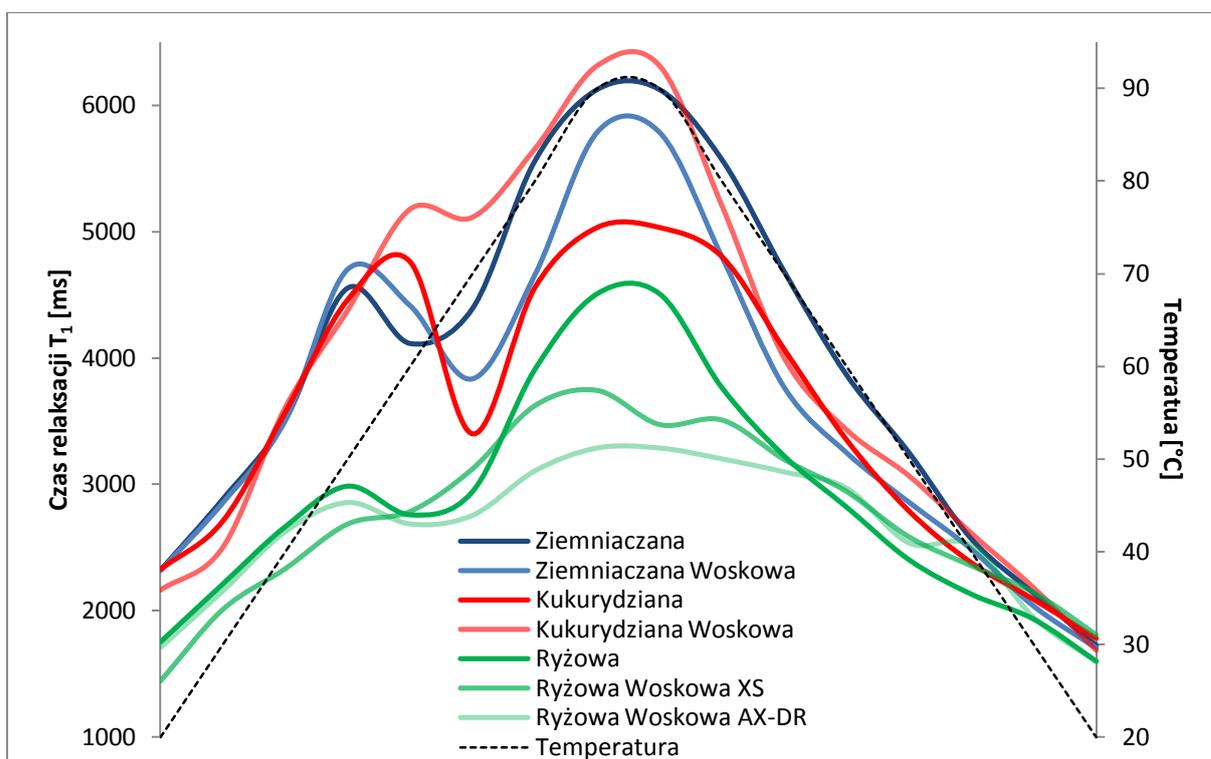
Skrobia	Temp. kleikowania [°C]	Lepkość końcowa [BU]	Breakdown [BU]	Setback [BU]
Ziemniaczana	62,0±0,1	1133±24	1319±30	621±20
Ziemniaczana Woskowa	64,8±0,1	612±15	888±8	233±10 <sup>b</sup>
Kukurydziana	84,5±0,1	296±10 <sup>a</sup>	6±1 <sup>a</sup>	149±7 <sup>a</sup>
Kukurydziana Woskowa	68,7±0,1	348±9 <sup>b</sup>	422±7	140±10
Ryżowa	87,7±0,3	262±4 <sup>a</sup>	10±1 <sup>a</sup>	165±3 <sup>a</sup>
Ryżowa Woskowa XS	66,4±0,2	654±20	-	263±12 <sup>b</sup>
Ryżowa Woskowa AX-DR	65,4±0,1	373±11 <sup>b</sup>	197±2	152±6 <sup>a</sup>

#### 4.1.4.2. Dynamika molekularna wody w kleikach skrobiowych badana metodą niskopolowego magnetycznego rezonansu jądrowego

Wykorzystywana dopiero od niedawna w badaniach skrobi, metoda niskopolowego magnetycznego rezonansu jądrowego, pozwala na analizę interakcji zachodzących między skrobią a wodą [Baranowska i in. 2012; Baranowska i Rezler 2015; Lewandowicz in. 2015]. Ze względu na silną korelację z badaniami z użyciem wiskografów, szczególnie przydane okazały się analizy profili temperaturowych, które stanowią źródło dodatkowych informacji o przebiegu procesu kleikowania skrobi [Lewandowicz in. 2015; Lewandowicz i in. 2016]. Badania metodą niskopolowego magnetycznego rezonansu jądrowego opierają się na pomiarze czasów relaksacji spin-sieć ( $T_1$ ) oraz spin-spin ( $T_2$ ) [Baranowska 2012], które w kolejności odpowiadają: stosunkowi ilości wody wolnej do związanej oraz dynamice molekularnej [Lewandowicz i in. 2015]. Czas relaksacji  $T_1$  opisuje transfer energii z układu spinów do otoczenia, natomiast czas relaksacji  $T_2$  opisuje transfer energii między sąsiadującymi spinami [Baranowska 2012; Lewandowicz i in. 2015]. Z technologicznego punktu widzenia w układach takich jak kleiki skrobiowe, istotna jest zależność pomiędzy wzrostem lepkości a spadkiem wartości obu czasów relaksacji ( $T_1$  i  $T_2$ ) [Baranowska 2012].

Na rysunkach 23 i 24 przedstawiono profile temperaturowe czasów relaksacji  $T_1$  i  $T_2$  w trakcie kleikowania badanych zawiesin skrobiowych. Do pewnego stopnia zmiany zachodzące na krzywych czasów relaksacji, przypominają te obserwowane dla krzywych kleikowania zmierzonych przy użyciu wiskografu Brabendera (Rys. 22). Jednak analizowane krzywe kleikowania na każdym z trzech rozpatrywanych rysunków (22, 23 i 24) znacząco się różnią. Niezależnie od pochodzenia botanicznego i odmiany skrobi, na początkowym etapie badania szybkość relaksacji spin-sieć maleje, co wynika z dostarczania energii do układu. Wraz z początkiem kleikowania skrobi, następuje gwałtowny wzrost szybkości relaksacji,

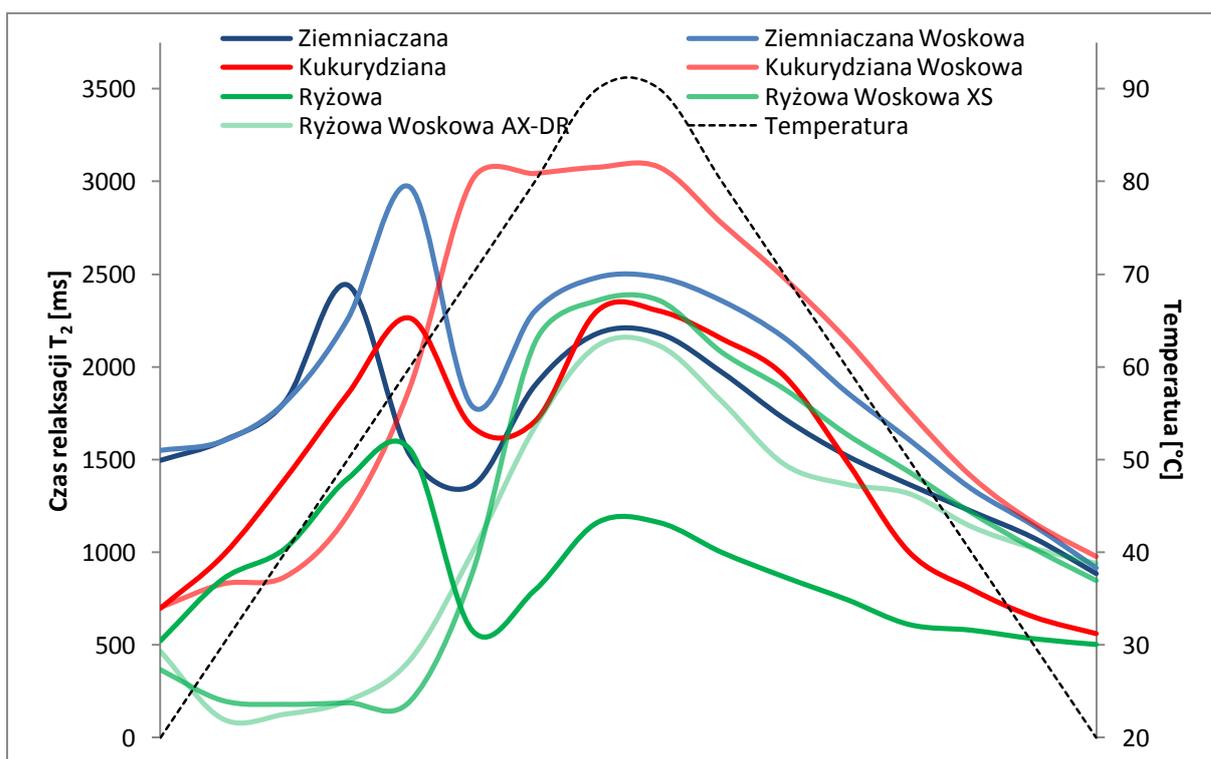
co jest spowodowane wzrostem lepkości. Dynamika zmian czasów relaksacji na tym etapie jest większa w przypadku odmian zwykłych aniżeli woskowych. Wyjątek stanowi skrobia ziemniaczana, której odmiana woskowa w porównaniu do zwykłej, cechuje się szybszym przyrostem wartości czasów relaksacji. Dalsze ogrzewanie układu powoduje jednak spadek szybkości relaksacji, a jej ponowny wzrost następuje dopiero na etapie chłodzenia. Skrócenie czasu trwania relaksacji na tym jest etapie spowodowane wzrostem lepkości układu. Na końcowym etapie badania tj. po ochłodzeniu do temperatury 20°C, wartości czasów  $T_1$  analizowanych kleików były zbliżone (od 1598 do 1809 ms).



**Rysunek 23. Zmiany czasów relaksacji spin-sieć zawiesin skrobi natywnych podczas ogrzewania i chłodzenia**

Charakterystyka przebiegu krzywych czasów relaksacji spin-spin (Rys. 24) w znaczącym stopniu przypominała zmiany obserwowane dla oddziaływań spin-sieć. Niewielkie różnice pomiędzy zmianami wartości obu tych paramentów były widoczne na początkowym etapie badania, co wynikało z wolniejszego wzrostu czasu relaksacji spin-spin badanych układów. Ponadto częściowo zmienionym przebiegiem krzywych  $T_1$  i  $T_2$  cechowały się próbki skrobi zbożowych woskowych, u których nie występowało zjawisko przyspieszenia relaksacji spin-spin na etapie początku kleikowania. Ostatnia z dysproporcji pomiędzy rozpatrywanymi czasami relaksacji była konsekwencją większego zróżnicowania

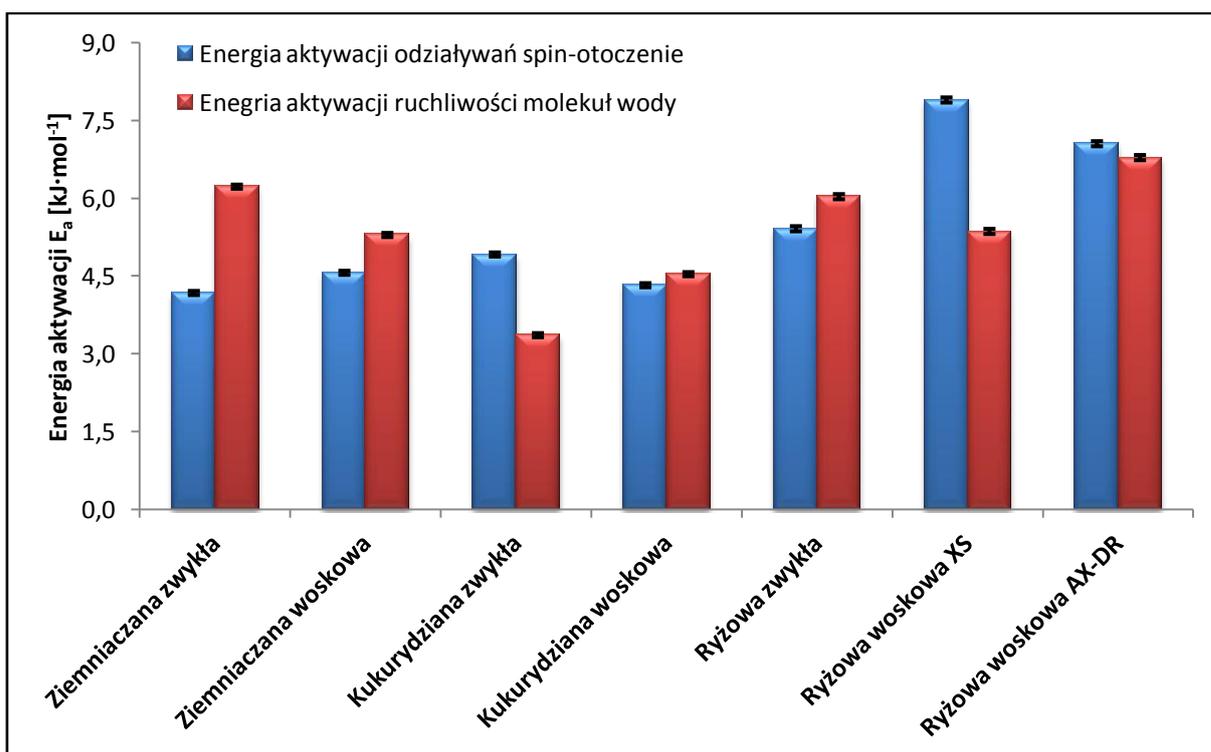
wartości  $T_2$  na końcowym etapie badania. Wynikało to ze znacząco niższych wartości czasów relaksacji spin-spin skrobi zbożowych odmian zwykłych, które charakteryzowały się najniższymi wartościami lepkości końcowej w badaniu wiskografem Brabendera. Powyższe rezultaty wskazują, że aczkolwiek ochłodzone kleiki badanych skrobi nie różnią się zawartością wody wolnej (prawie identyczne wartości czasów  $T_1$ ), to jednak dynamika wody w kleikach zwykłych skrobi zbożowych jest wyższa. Może to spowodowane związaniem części amylozy w kompleksy lipidowo-skrobiowe.



**Rysunek 24. Zmiany czasów relaksacji spin-spin zawiesin skrobi natywnych podczas ogrzewania i chłodzenia**

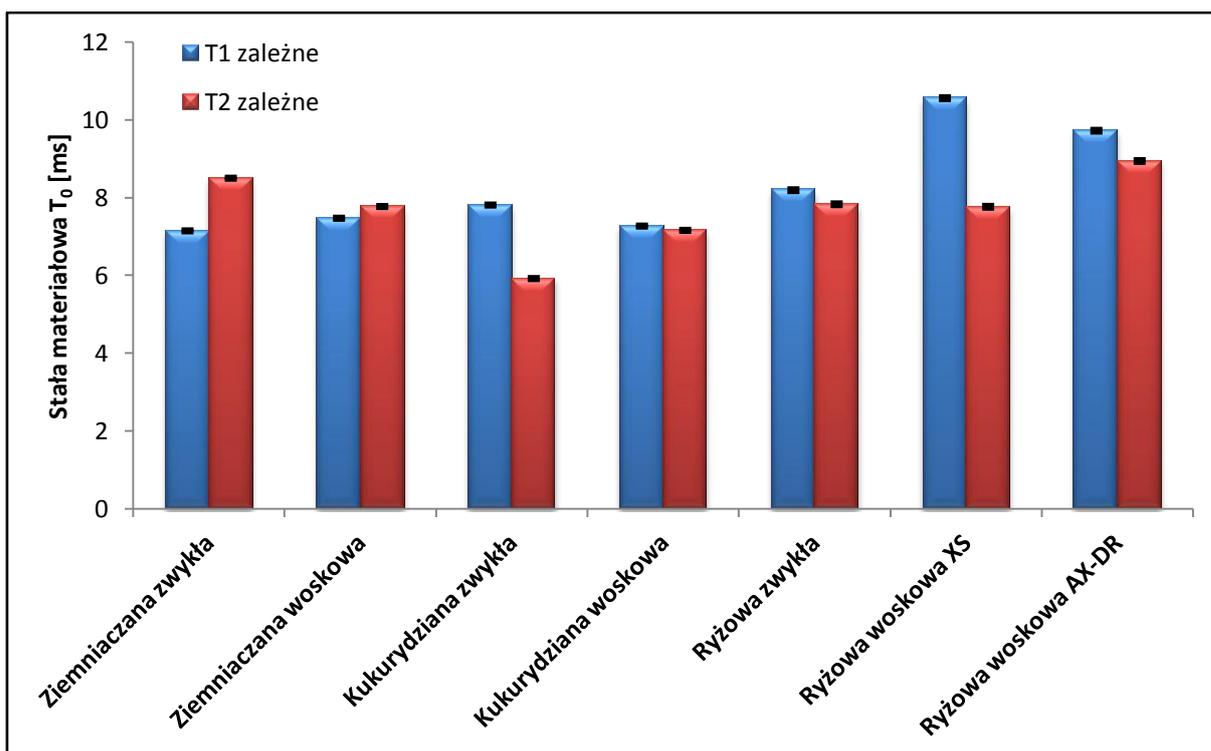
Na rysunkach 25 i 26 przedstawiono wartości parametrów równania typu Arrhenius'a, którym opisano zależność czasów relaksacji  $T_1$  i  $T_2$  od temperatury, w trakcie trwania cyklu chłodzenia badanych kleików. Zastosowane modele charakteryzowały się bardzo dobrym dopasowaniem do danych eksperymentalnych ( $R^2 > 0,97$ ). Jedynie w przypadku skrobi ryżowej woskowej AX-DR współczynnik determinacji był nieznacznie niższy i wynosił 0,91. Najwyższymi wartościami energii aktywacji oddziaływań spin-otoczenie związanej z dynamiką zmian czasów relaksacji  $T_1$  (Rys. 25) charakteryzowały się oba warianty skrobi ryżowej woskowej. Znacząco niższe wartości energii aktywacji obliczono dla obu odmian skrobi ziemniaczanych i kukurydzianych. Zależności występujące pomiędzy gatunkiem

skrobi a energią aktywacji ruchliwości molekuł wody (związanej ze zmianami czasów relaksacji  $T_2$ ) były wyraźnie odmienne od tych związanych z aktywacją oddziaływań spin-otoczenie. W porównaniu do obu odmian skrobi kukurydzianej, pozostałe z badanych skrobi – ziemniaczane i ryżowe, charakteryzowały się istotnie wyższymi wartościami tego parametru. Ponadto w przypadku skrobi ziemniaczanej i kukurydzianej zwykłej, a także ryżowej woskowej XS obserwowano ponad 30%-owe różnice pomiędzy wartościami obu energii aktywacji.



**Rysunek 25. Wartości energii aktywacji dla równania typu Arrhenius'a, opisującego zmiany czasów relaksacji spin-sieć i spin-spin**

Podobne zależności występowały pomiędzy wartościami stałej materiałowej obu równań opisujących zmiany czasów relaksacji. Parametr ten jest związany z bezwzględną szybkością relaksacji danego układu, która jest zależna od jego lepkości. Jedyne różnice w zależności pomiędzy obserwowanymi parametrami równań opisujących oba czasy relaksacji ( $T_1$  i  $T_2$ ), które zostały przedstawione na rysunkach 25 i 26, dotyczyły skrobi kukurydzianej woskowej oraz ryżowej zwykłej. Co mogło wynikać z niewielkich różnic pomiędzy tożsamymi wartościami parametrów równań  $T_1$  i  $T_2$  zależnych oraz z niepełnego dopasowania do danych eksperymentalnych zastosowanego modelu.

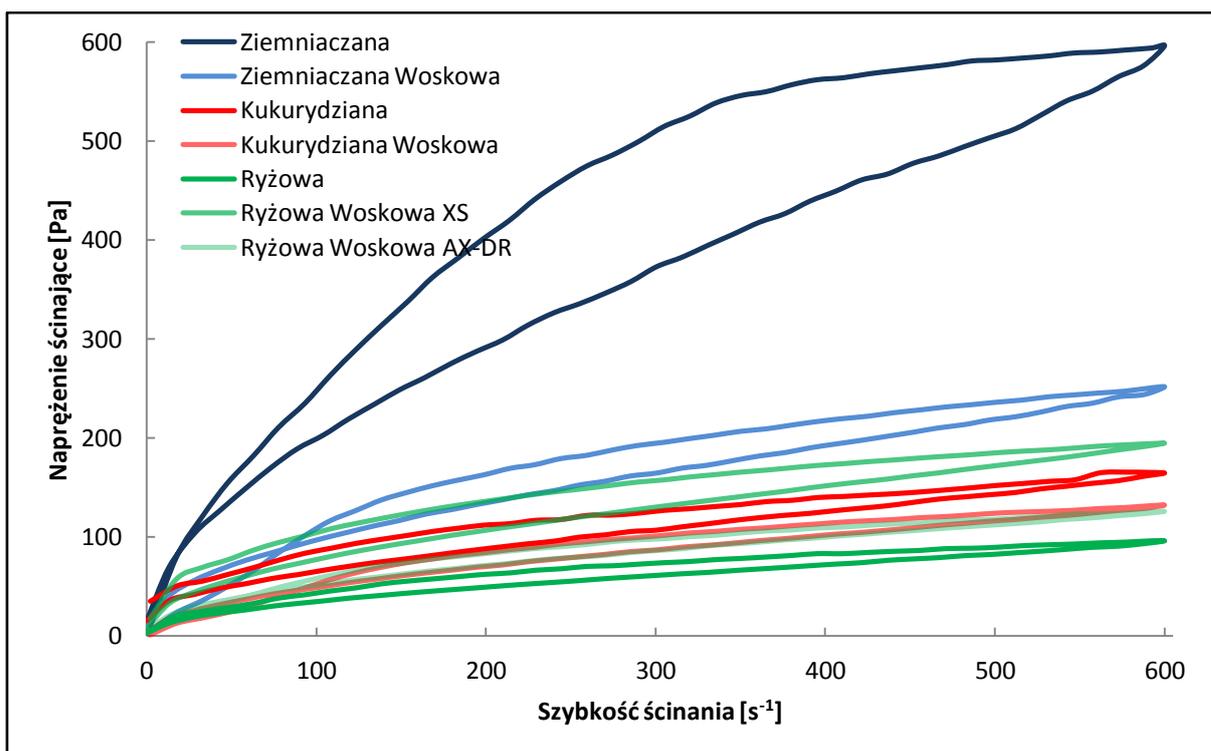


**Rysunek 26.** Wartości stałej materiałowej dla równania typu Arrhenius'a, opisującego zmiany czasów relaksacji spin-sieć i spin-spin

#### 4.1.5. Właściwości reologiczne kleików skrobiowych

##### 4.1.5.1. Reometria rotacyjna kleików skrobiowych

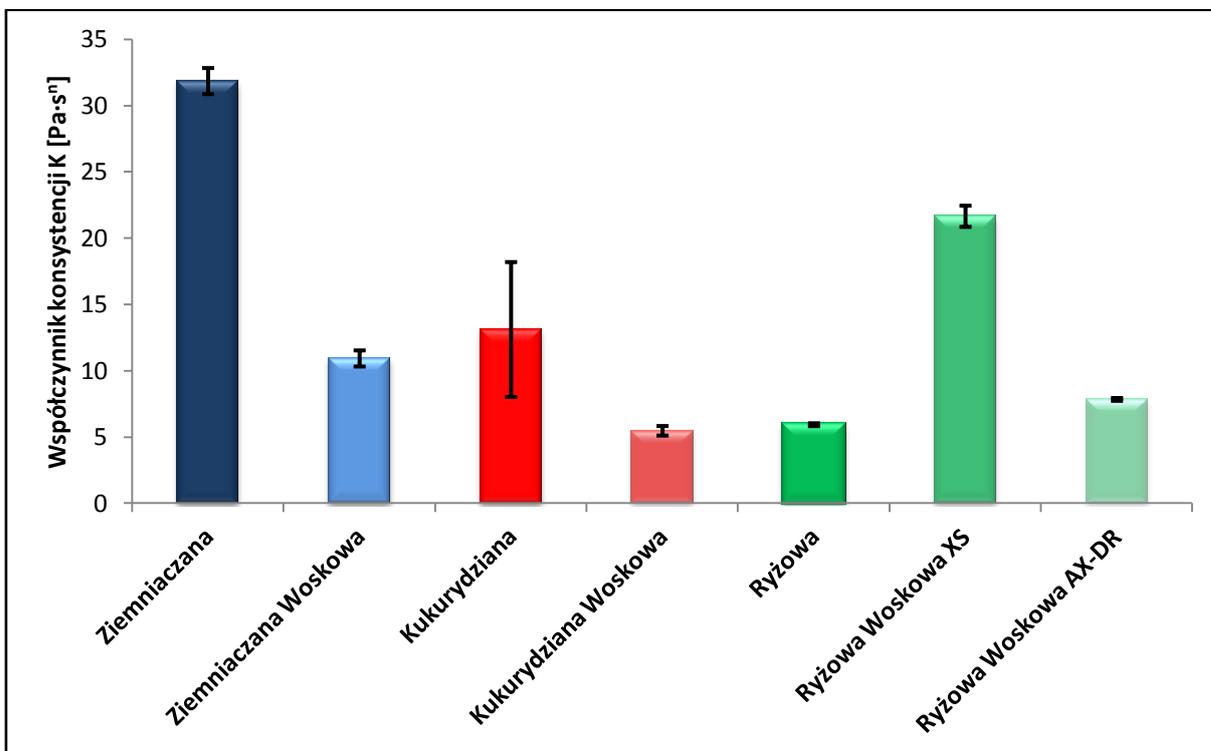
Właściwości reologiczne produktów spożywczych stanowią jedną z najważniejszych cech sensorycznych, dlatego znajomość charakterystyki płynięcia kleików skrobiowych jest niezwykle ważna na etapie projektowania, kontroli oraz oceny procesów technologicznych [Adamczyk, Sikora i Krystyjan 2012; Adamczyk i in. 2013]. Pod względem reologicznym badane kleiki skrobiowe stanowią pseudoplastyczne i tiksotropowe płyny nieniuonowskie (Rys. 27). Najwyższymi wartościami naprężenia ścinającego w całym zakresie badanych szybkości ścinania, charakteryzowała się skrobia ziemniaczana zwykła. Relatywnie wysokie wartości naprężeń ścinających obserwowano także dla próbek skrobi woskowych – ziemniaczanej oraz ryżowej XS. Wszystkie trzy z rozpatrywanych kleików cechowały się jednocześnie najwyższymi wartościami lepkości końcowej w badaniu z użyciem wiskografu Brabendera. Pomimo znacząco różniącej się geometrii układu pomiarowego oraz szybkości ścinania, podobna zależność występowała w przypadku najmniej lepkiej skrobi ryżowej zwykłej.



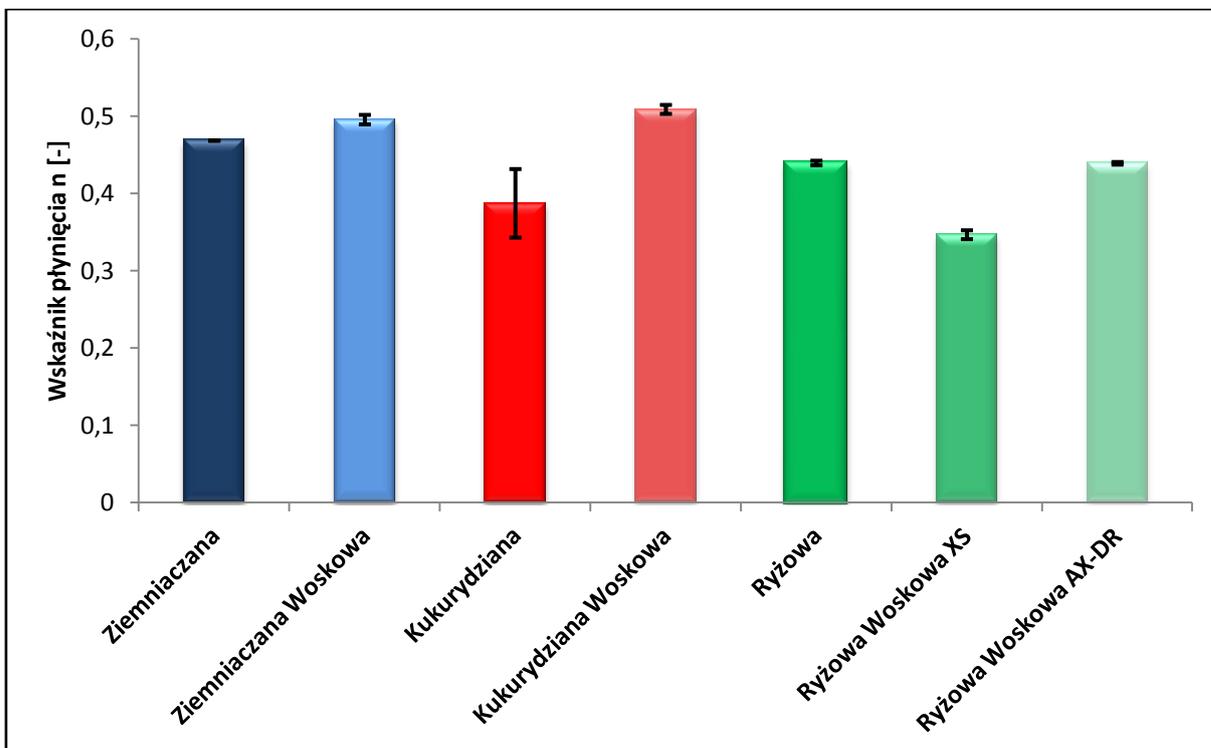
**Rysunek 27. Przykładowe krzywe płynięcia kleików natywnych skrobi odmian zwykłych oraz woskowych**

Otrzymane krzywe płynięcia opisano modelem Ostwalda de Waele'a, który charakteryzował się bardzo dobrym dopasowaniem do danych eksperymentalnych ( $R^2 > 0,98$ ). Współczynnik konsystencji ( $\mathbf{K}$ ) równania Ostwalda de Waele'a (Rys. 28) dobrze reprezentował wartości naprężeń ścinających badanych skrobi, a jego wyższa wartość odpowiadała wyższemu położeniu krzywej płynięcia na rysunku 27. Wyjątek stanowiły skrobia ziemniaczana woskowa oraz kukurydziana zwykła. W przypadku tej pierwszej było to spowodowane wyższą wartością wskaźnika płynięcia ( $\mathbf{n}$ ), w porównaniu do dwóch skrobi o wyższej wartości  $\mathbf{K}$  (kukurydzianej zwykłej i ryżowej woskowej XS). Z kolei wysoka wartość oraz zmienność (odchylenie standardowe) współczynnika konsystencji skrobi kukurydzianej zwykłej wynikała z szybkiej tendencji tego polimeru do żelowania. Wskaźnik płynięcia ( $\mathbf{n}$ ) wskazujący na zbieżność z przepływem niutonowskim badanych próbek (Rys. 29) przyjmował wartości mniejsze od jedności. Oznacza to, że wraz ze wzrostem naprężenia ścinającego nachylenie prostej stycznej do krzywej płynięcia maleje [Sołowiej i in. 2004]. Najmniejszym spadkiem lepkości wraz ze wzrostem sił ścinających charakteryzowały się próbki skrobi woskowych pochodzących z ziemniaków i kukurydzy oraz w dalszej kolejności próbka skrobi ziemniaczanej zwykłej. Z kolei do kleików skrobiowych najsilniej rozrzedzanych ścinaniem należały te, które jednocześnie

charakteryzowały się wysokimi wartościami współczynnika konsystencji – przygotowane ze skrobi kukurydzianej zwykłej oraz ryżowej woskowej XS.



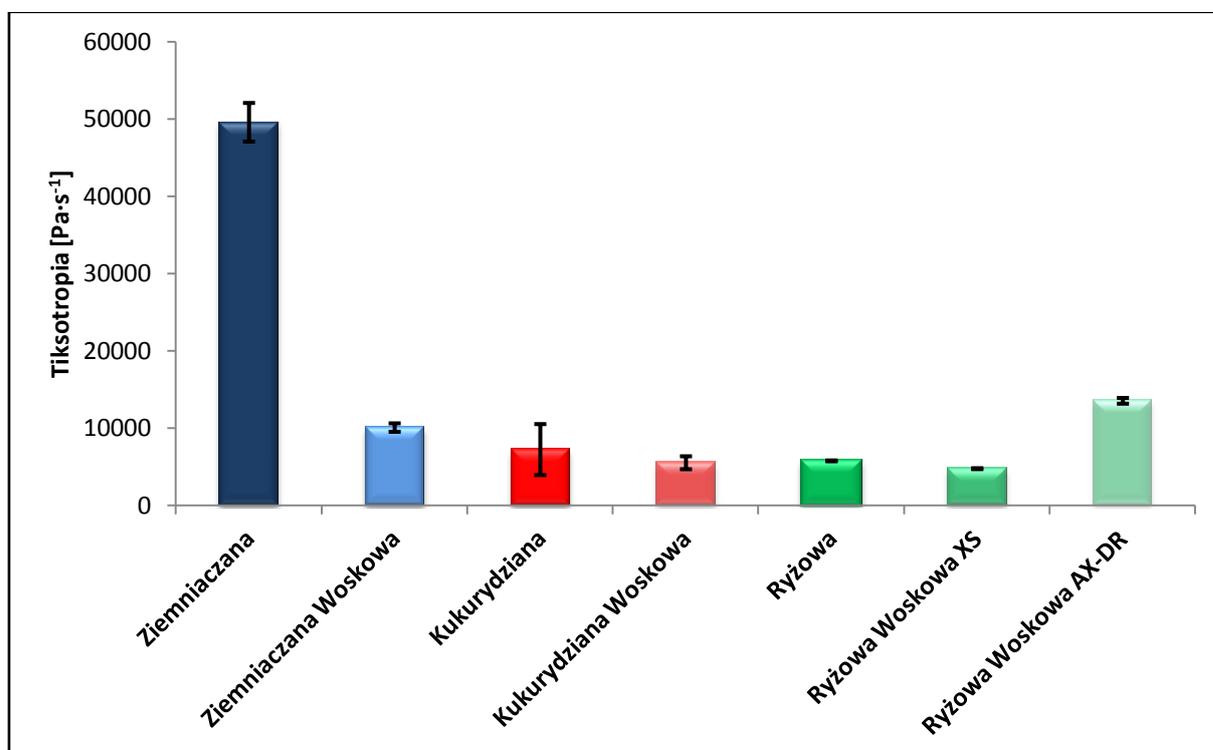
Rysunek 28. Wartości współczynnika konsystencji dla równania Ostwalda de Waele’a, opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia kleików skrobiowych



Rysunek 29. Wartości wskaźnika płynięcia dla równania Ostwalda de Waele’a opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia kleików skrobiowych

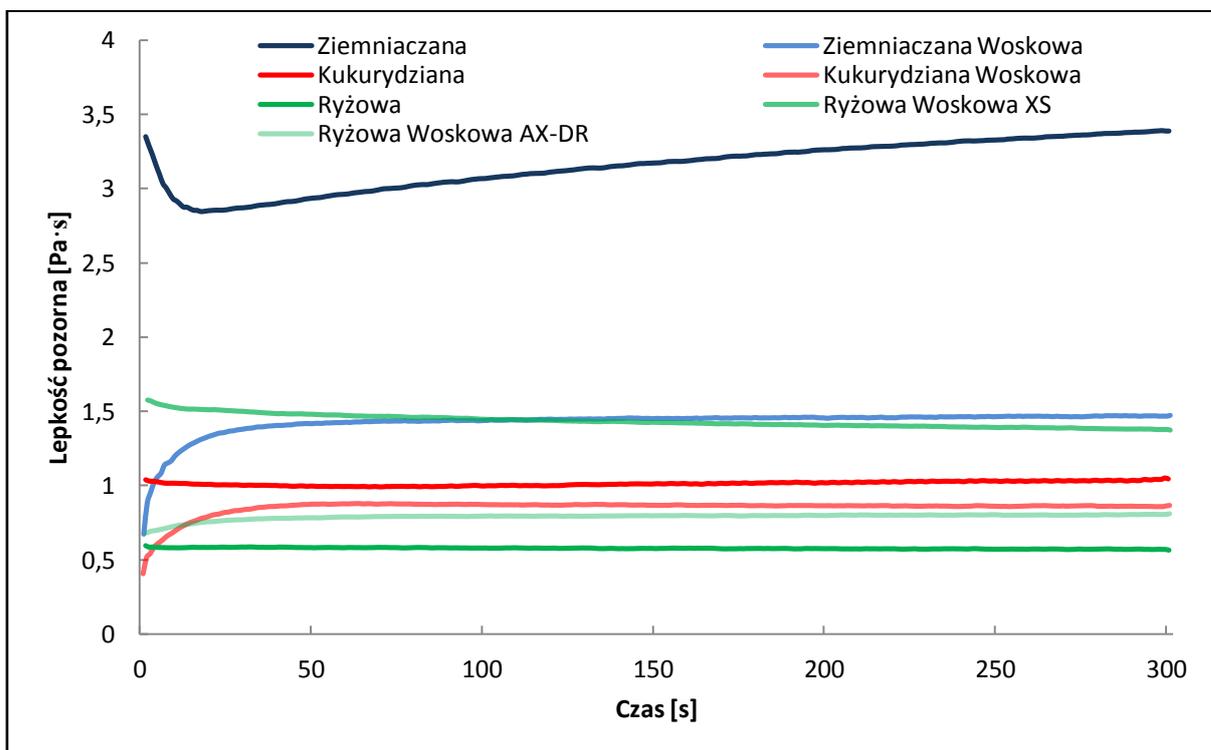
Jednym z najważniejszych zjawisk obserwowanych w kleikach skrobiowych jest tiksotropia, czyli proces izotermicznego zmniejszania się tarcia wewnętrznego cieczy spowodowany zniszczeniem wewnętrznej struktury układu na skutek ścinania [Sikora, Adamczyk i Krystyjan 2011]. Najczęściej używaną metodą charakteryzowania i opisywania tiksotropii jest test pętli histerezy [Adamczyk, Sikora i Krystyjan 2012; Adamczyk i in. 2013]. Liczbową miarą tiksotropii w tym teście jest pole powierzchni ww. pętli. Zjawisko tiksotropii jest niekorzystne i świadczy o braku stabilności reologicznej kleików skrobiowych, dlatego stosuje się szereg zabiegów mających za zadanie je ograniczyć [Adamczyk, Sikora i Krystyjan 2012].

Wartości tiksotropii oznaczone dla analizowanych kleików skrobiowych zostały przedstawione na rysunku 30. Najwyższą wartością powierzchni pętli histerezy tiksotropii wśród badanych kleików, charakteryzował się ten o największej lepkości – przygotowany na bazie skrobi ziemniaczanej zwykłej. Pozostałe z badanych kleików cechowały się znacznie niższymi wartościami tiksotropii. Jednak szczególnie niekorzystnie w tym aspekcie wypada skrobia ryżowa woskowa AX-DR, ze względu na wysoką na wartość tiksotropii przy jednocześnie niskiej zdolności zagęszczającej.



Rysunek 30. Powierzchnie pętli histerezy tiksotropii kleików skrobi natywnych

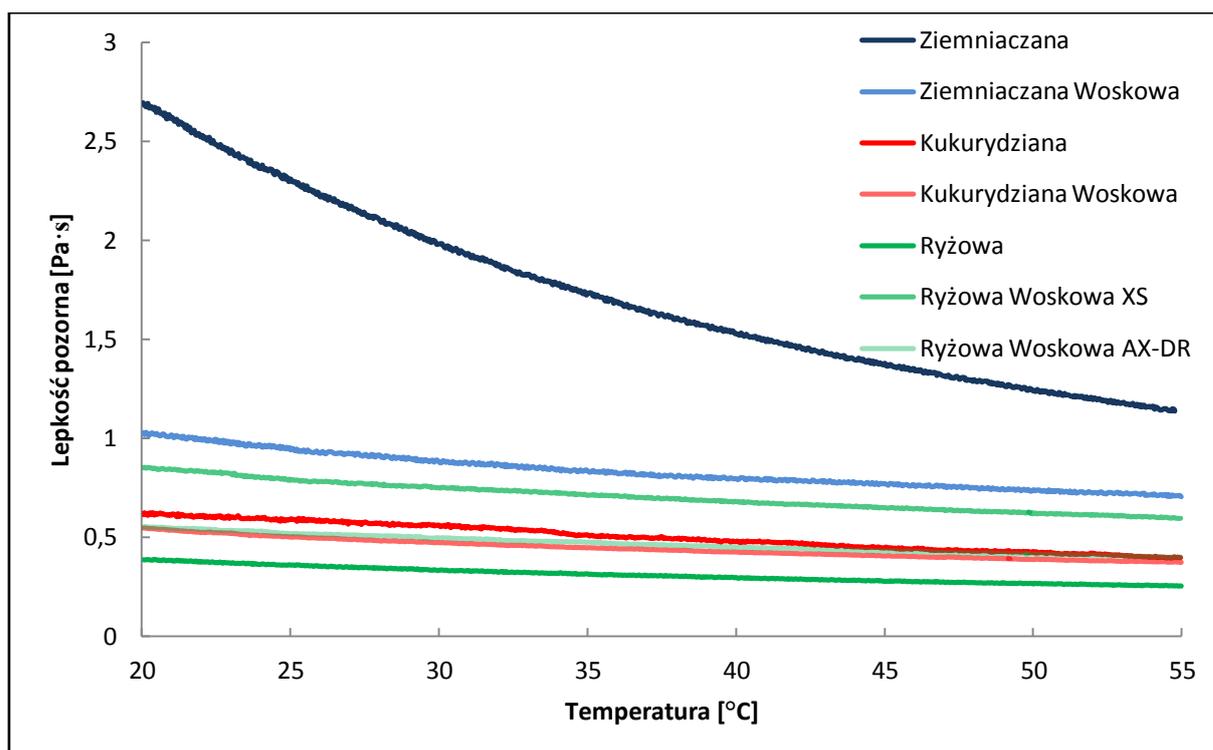
Właściwości płynów tiksotropowych są na tyle złożone, że nie istnieją metody, które pozwalają na precyzyjny i powtarzalny pomiar ilościowy tego zjawiska [Adamczyk, Sikora i Krystyjan 2012]. Dlatego oprócz metody wykreślenia pętli histerezy, do określania właściwości tiksotropowych stosuje się także innego rodzaju testy. Jedną z takich procedur jest m.in. pomiar lepkości pozornej w czasie ścinania ze stałą szybkością [Adamczyk i in. 2013], którego wyniki przedstawiono na rysunku 31. W zależności od charakterystyki zmian lepkości, analizowane kleiki skrobiowe można podzielić na cztery typy. W pierwszym przypadku, do którego należy zaliczyć jedynie kleik skrobi ziemniaczanej, widoczny jest nagły spadek lepkości w początkowym etapie badania, po którym następuje powolna odbudowa struktury. Drugi przypadek dotyczy skrobi ryżowej woskowej XS, której lepkość równomiernie malała w trakcie całego badania. Kolejny z przypadków odnosi się do kleików skrobi zbożowych zwykłych, których lepkość nieznacznie zmalała na początkowym etapie badania, a następnie utrzymywała się na stałym poziomie. Ostatni typ dotyczy kleików skrobi woskowych - ziemniaczanej i kukurydzianej, w przypadku których nastąpiło nagłe zniszczenie struktury, a następnie jej szybka odbudowa oraz ustalenie lepkości równowagowej.



Rysunek 31. Zmiany lepkości pozornej w czasie ścinania kleików skrobi natywnych

Lepkość płynów w znaczącym stopniu zależy od ich temperatury. Wynika to z energii jaka jest dostarczona do próbki, wskutek której zmieniają się oddziaływania oraz tarcie międzycząsteczkowe podczas płynięcia [Juszczak, Oczadły i Gałkowska 2013]. Odporność reologiczna na zmiany temperatury kleików skrobiowych jest istotnym parametrem jakościowym mającym znaczenie w procesach przetwórczych oraz podczas projektowania nowych produktów spożywczych.

Podstawową wiedzę na temat wpływu temperatury na lepkość dostarczają badania z użyciem wiskografów, jednak metody reologiczne pozwalają na znacznie obszerniejszą charakterystykę. Na rysunku 32 przedstawiono zależność lepkości pozornej od temperatury badanych kleików skrobi natywnej, z kolei na rysunkach 33 i 34 zestawiono parametry równania Arrhenius'a, którym opisano otrzymane krzywe. Zastosowany model charakteryzował się bardzo dobrym dopasowaniem do danych eksperymentalnych, a obliczone wartości współczynnika determinacji ( $R^2$ ) wynosiły powyżej 0,96.

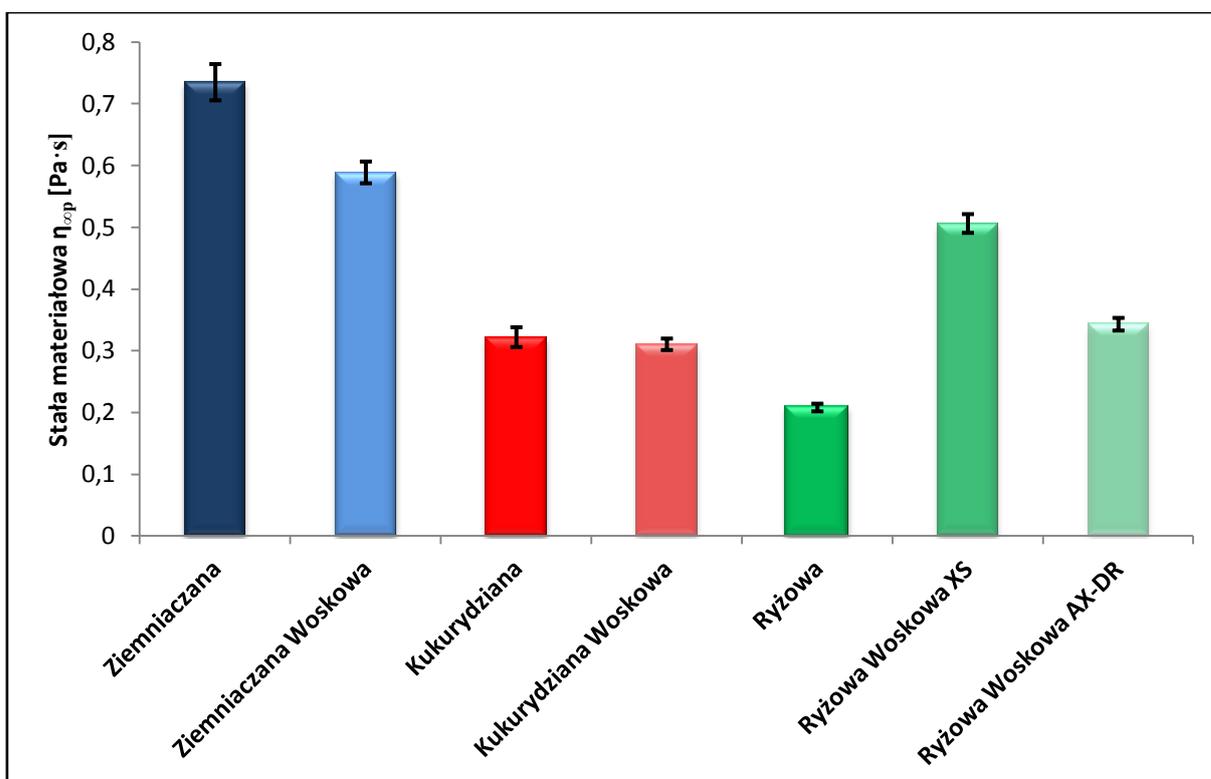


Rysunek 32. Zmiany lepkości pozornej kleików skrobi natywnej w toku ogrzewania

Niezależnie od temperatury najwyższą lepkością charakteryzował się kleik skrobi ziemniaczanej zwykłej, podobnie jak oba obliczone dla niego parametry równania Arrhenius'a, analogicznie jak w przypadku pozostałych badań reologicznych. Różnica

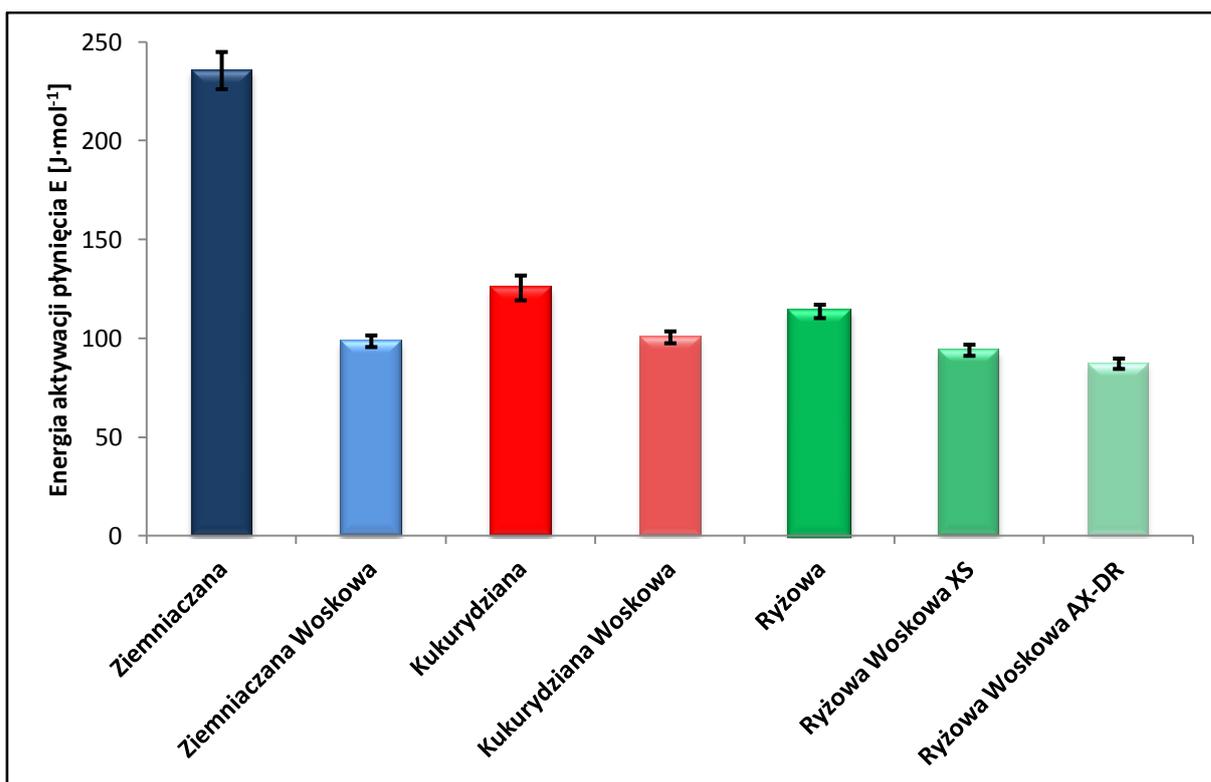
między mierzonymi wartościami dla kleiku skrobi ziemniaczanej oraz pozostałych z badanych kleików, była nawet kilkukrotna. Względnie wysokimi wartościami lepkości w badanym zakresie temperatur charakteryzowały się także kleiki skrobi woskowych – ziemniaczanej i ryżowej XS.

Wartości stałej materiałowej (Rys. 33), która jest zależna od lepkości kleików, były związane z położeniem temperaturowych krzywych lepkości przedstawionych na rysunku 32. Niezależnie od pochodzenia botanicznego, większe wartości stałej materiałowej oznaczały także wyższe położenie krzywej lepkości.



**Rysunek 33. Wartości stałej materiałowej dla równania Arrhenius'a, opisującego zarejestrowane krzywe zależności lepkości od temperatury**

Najważniejsza z technologicznego punktu widzenia, jest jednak informacja o wartości energii aktywacji płynięcia, ponieważ w sposób bezpośredni wiąże się z temperaturą stabilnością reologiczną (Rys. 34). Zdecydowanie lepiej w tym aspekcie wypadają kleiki skrobi zawierających amylozę. Pomimo dużych różnic w lepkości badanych kleików skrobi woskowych (amylopektynowych) ich wartości energii aktywacji płynięcia nie różniły się statystycznie istotnie. Świadczy to o znaczącym wpływie amylozy na termiczną stabilność reologiczną kleiku skrobiowego.

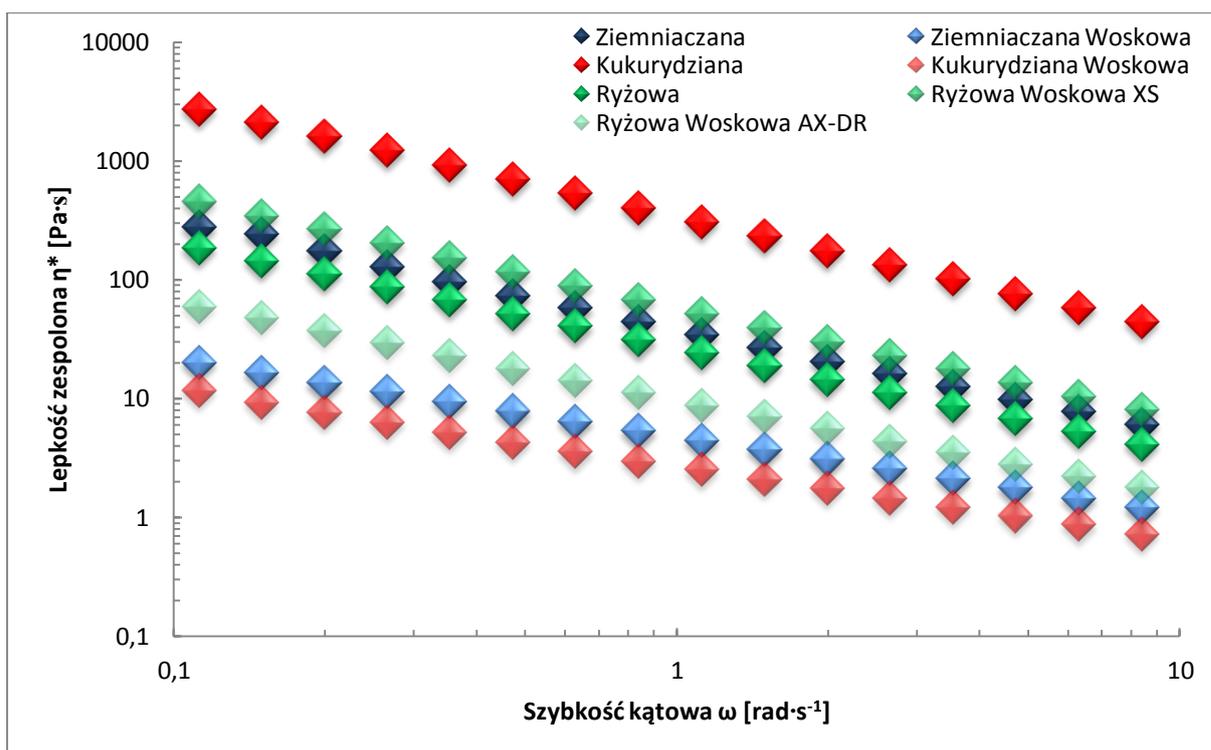


Rysunek 34. Wartości energii aktywacji płynięcia dla równania Arrhenius'a, opisującego zarejestrowane krzywe zależności lepkości od temperatury

#### 4.1.5.2. Reometria oscylacyjna kleików skrobiowych

Ze względu na swoją charakterystykę pomiary z użyciem reometrów rotacyjnych powodują czasową destrukcję wewnętrznej struktury reologicznej badanej próbki. Nowoczesne reometry modułowe, wyposażone w łożyska powietrzne, pracujące zarówno w trybach kontrolowanej: szybkości ścinania (CR), naprężenia ścinającego (CS) oraz deformacji (CD), pozwalają na prowadzenie pomiarów techniką oscylacyjną [Lewandowicz 2013]. Badania tego typu pozwalają na analizę cieczy lepkosprężystych z zachowaniem ich struktury „spoczynkowej” [Schramm 1998], co może być szczególnie przydatne podczas analizy materiałów formujących strukturę, do których należy zaliczyć kleiki skrobiowe [Ptaszek 2014]. W praktyce zastosowanie reometrii oscylacyjnej jest jednak ograniczone wyłącznie do badań naukowych, ze względu na wysoki koszt zakupu aparatury oraz nawet dziesięciokrotnie wydłużony czas badania w porównaniu do pomiarów dynamicznych [Schramm 1998; Lewandowicz 2013].

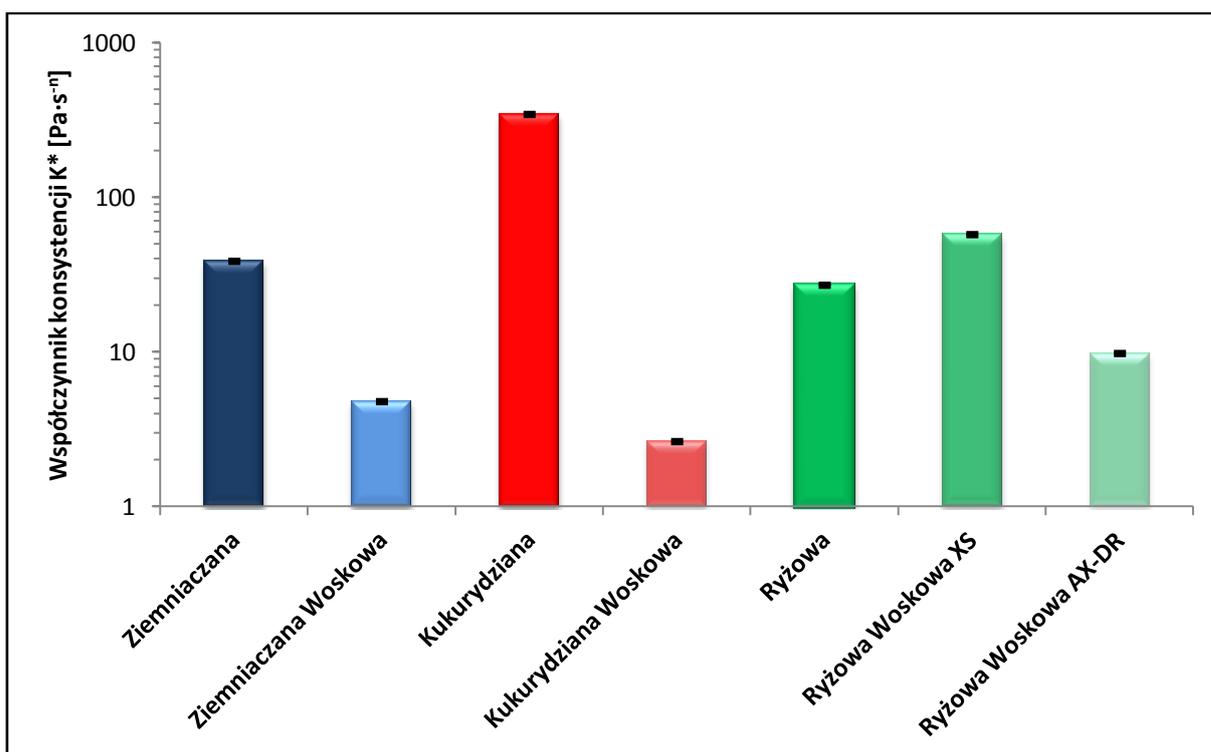
Zależność lepkości zespolonej od szybkości kątowej badanych kleików skrobiowych przedstawiono na rysunku 35. Ze względu na znaczące różnice pomiędzy siłami ścinającymi podczas trwania pomiarów oscylacyjnych i rotacyjnych, relacje zachodzące pomiędzy lepkością kleików dla obu typów badań są odmienne. Skrajne wartości lepkości zespolonej zaobserwowano dla obu odmian skrobi kukurydzianej, podczas gdy w badaniach rotacyjnych charakteryzowały się one zbliżonymi i przeciętnymi wartościami parametrów związanych z lepkością. Niezależnie od pochodzenia botanicznego skrobie odmian zwykłych w porównaniu do woskowych, charakteryzowały się wyższą lepkością. Najprawdopodobniej wynikało to ze zdolności do tworzenia żelu przez kleiki skrobi zwykłych, która jest ściśle związana z zawartością amylozy [Tegge 2010]. W porównaniu do pozostałych skrobi woskowych, zaskakująco wysoka wartość lepkości zespolonej została zmierzona dla kleiku skrobi ryżowej XS, co zostało to zaobserwowane także dla pozostałych z parametrów związanych z lepkością w poprzedzających badaniach reologicznych.



**Rysunek 35. Zależność lepkości zespolonej od szybkości kątowej kleików skrobi natywnych**

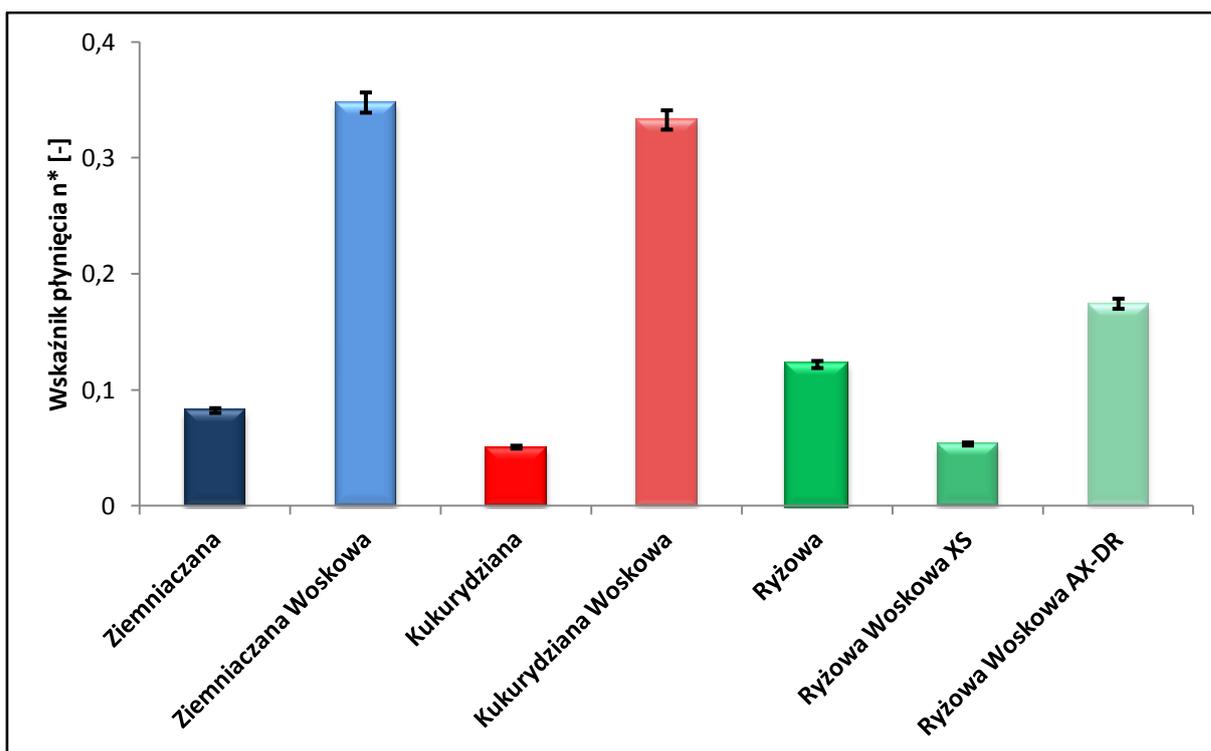
Równanie Ostwalda de Waele'a zastosowane do opisu danych eksperymentalnych prezentowanych na rysunku 35, charakteryzowało się niemalże idealnym dopasowaniem, a współczynnik determinacji ( $R^2$ ) dla każdego z rozpatrywanych kleików wynosił co najmniej 0,99. Obliczone wartości współczynnika konsystencji ( $K^*$ ) przedstawiono na rysunku 36,

a odpowiadające im wartości wskaźnika płynięcia ( $n^*$ ) na rysunku 37. Podobnie jak w przypadku opisu krzywych płynięcia z wykorzystaniem modelu Ostwalda de Waele'a, wartości współczynnika konsystencji odpowiadały położeniu danych eksperymentalnych względem osi rzędnych. Z tego względu skrajne wartości parametru  $K^*$  obliczono dla kleików obu odmian skrobi kukurydzianej. Jednocześnie kleiki skrobi odmian zwykłych charakteryzowały się wyższą lepkością w porównaniu do kleików odmian woskowych, jedyny wyjątek stanowił kleik przygotowany ze skrobi ryżowej woskowej XS.



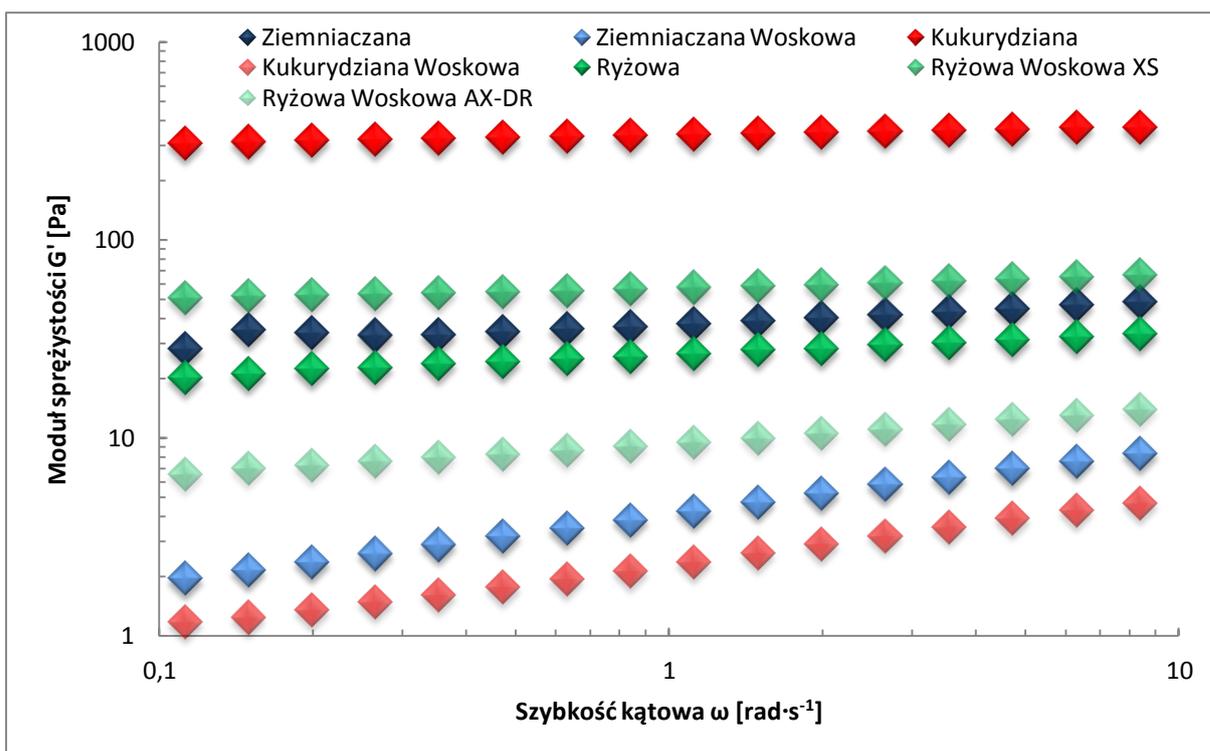
**Rysunek 36.** Wartości współczynnika konsystencji dla równania Ostwalda de Waele'a opisującego zarejestrowane krzywe lepkości zespolonej kleików skrobiowych

Korelacja pomiędzy parametrami równań Ostwalda de Waele'a opisujących wyniki badań rotacyjnych i oscylacyjnych, dotyczyła również wskaźnika płynięcia. Zależności występujące pomiędzy badanymi skrobiami a wartościami wskaźników  $n$  i  $n^*$ , były identyczne dla obu analiz. Największą zbieżność z przepływem newtonowskim wykazywały kleiki skrobi odmian woskowych. Wyjątek stanowił kleik skrobi ryżowej XS, których charakteryzował się znacznie wyższą lepkością zespoloną. Kleiki przygotowane ze skrobi odmian zwykłych cechowały się znacznie niższymi wartościami wskaźnika płynięcia, jednocześnie mniejsza zbieżność z przepływem newtonowskim była powiązana z wyższą lepkością zespoloną oraz wartością współczynnika konsystencji.

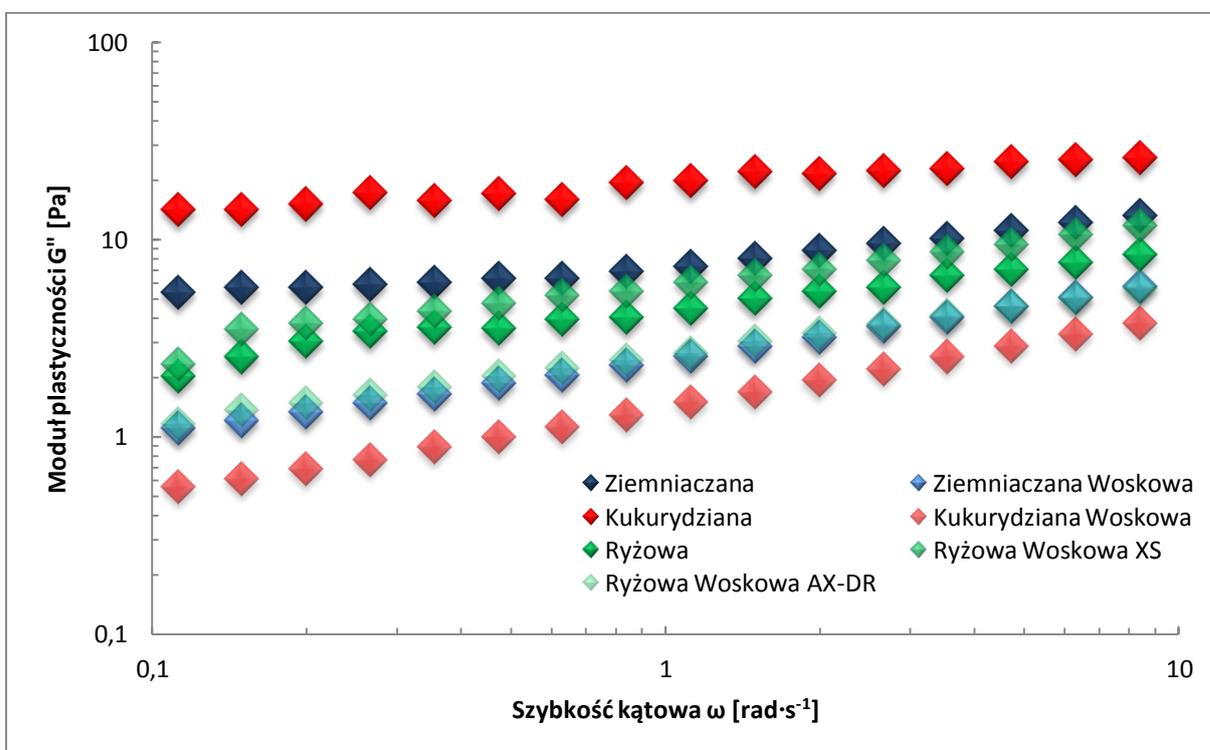


**Rysunek 37. Wartości wskaźnika płynięcia dla równania Ostwalda de Waele'a opisującego zarejestrowane krzywe lepkości zespolonej kleików skrobiowych**

Widma mechaniczne badanych kleików skrobiowych przedstawiono na rysunkach 38 i 39. Moduł sprężystości odnosi się do energii, która została tymczasowo zgromadzona w kleiku podczas odkształcenia, ale może być odzyskana po ustaniu sił ścinających. Z kolei moduł plastyczności opisuje energię, która została wykorzystana w celu zainicjowania przepływu kleiku i bezpowrotnie przekształcona na ciepło ścinania [Yan i in. 2011]. Ze względu na powyższe, moduły te nazywane są odpowiednio jako zachowawczy i stratności. Kleiki skrobi zwykłych charakteryzowały się o rząd wielkości wyższymi wartościami modułu sprężystości niż plastyczności. Analogiczna zależność występowała dla kleiku skrobi ryżowej woskowej XS. Wszystkie z czterech wspomnianych kleików charakteryzowały się także niewielkimi zmianami modułu sprężystości wraz ze wzrostem szybkości kątowej (plateau). Opisana charakterystyka mechaniczna pozwala zakwalifikować kleiki tych skrobi do żeli [Almdal i in. 1993]. Kleiki pozostałych z analizowanych skrobi woskowych: ziemniaczanej, kukurydzianej i ryżowej AX-DR należy zaliczyć do układów koloidalnych spełniających definicję zolu. Wynika to z niewielkich różnic pomiędzy wartościami analizowanych modułów (sprężystości i plastyczności) oraz brakiem „plateau” widm modułu sprężystości.



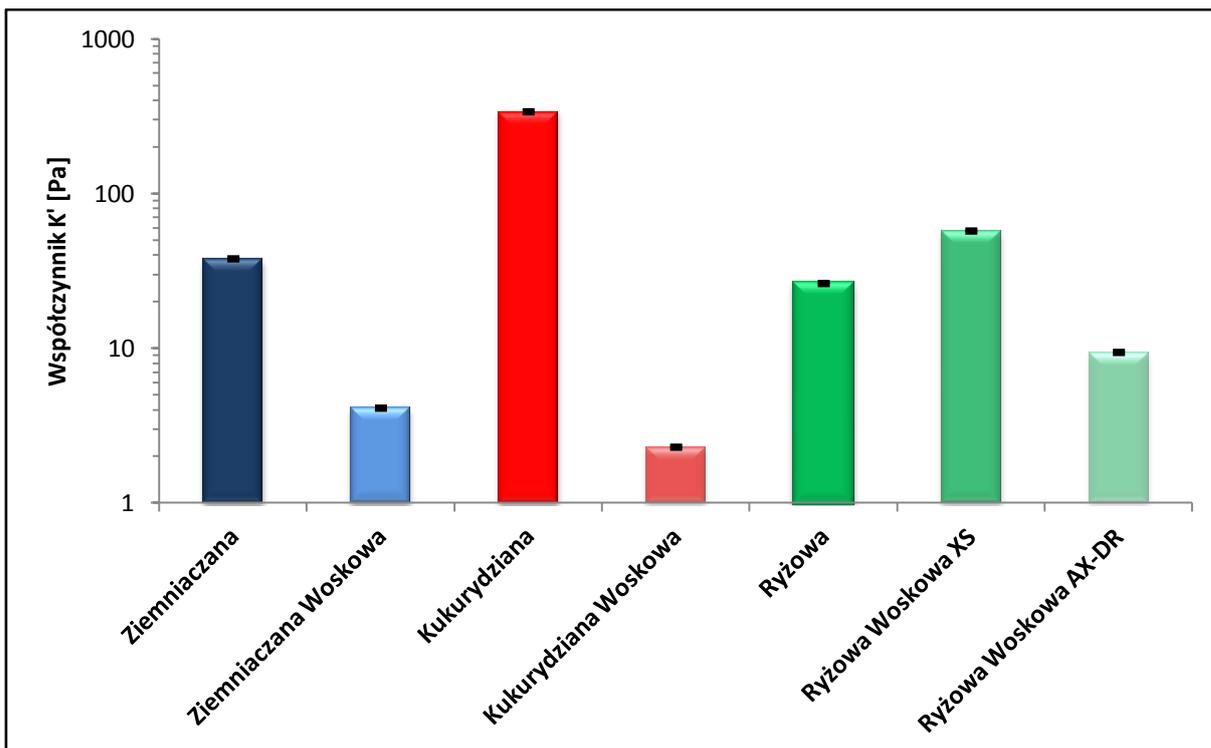
Rysunek 38. Zależność modułu sprężystości od szybkości kątowej kleików skrobi natywnych



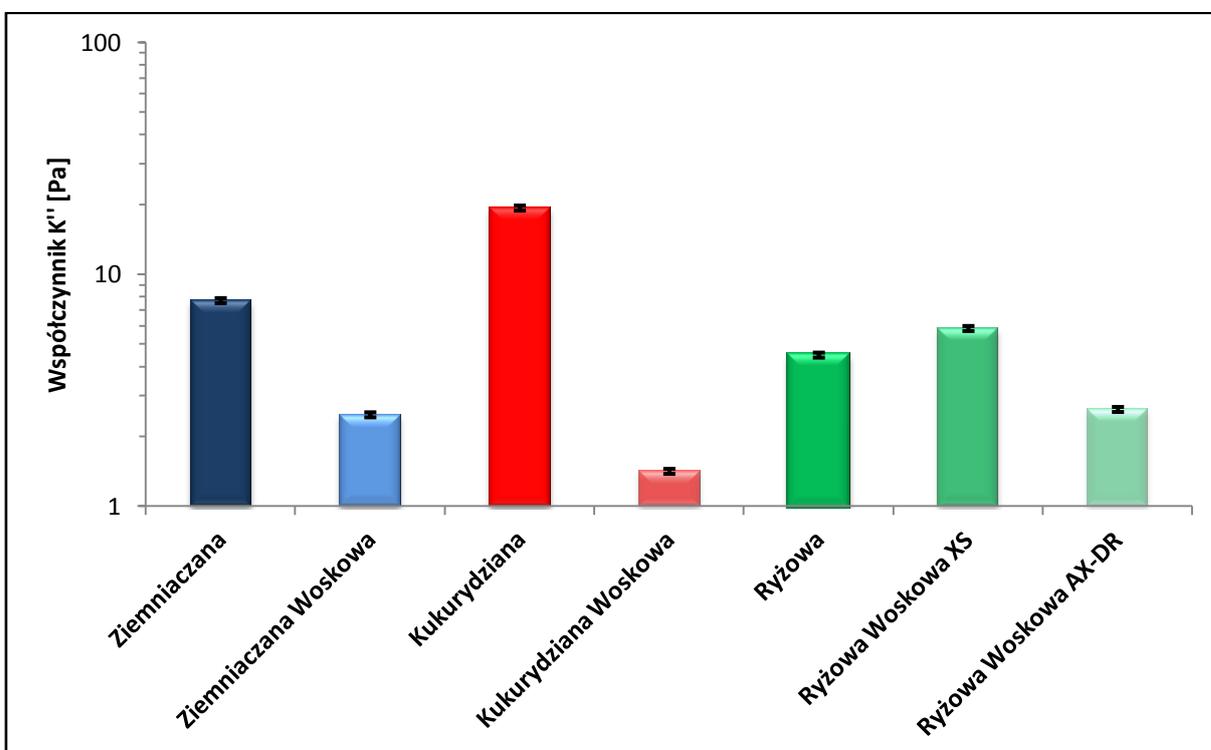
Rysunek 39. Zależność modułu plastyczności od szybkości kątowej kleików skrobi natywnych

Poprawność klasyfikacji analizowanych kleików do poszczególnych rodzajów układów koloidalnych, potwierdzają relacje pomiędzy wartościami współczynników  $K'$  (Rys. 40) i  $K''$  (Rys. 41). Stanowią one podstawę równań potęgowych zastosowanych do opisanie otrzymanych widm mechanicznych, których modele charakteryzują się bardzo dobrym dopasowaniem do danych eksperymentalnych ( $R > 0,97$ ), co dodatkowo ugruntowuje słuszność stawianej hipotezy. Stosunek pomiędzy wartościami obu współczynników równań ( $K'$  do  $K''$ ) dla kleików skrobiowych o strukturze żelu wynosił od pięciu do kilkunastu i był zdecydowanie wyższy niż dla zoli. Zależność ta wynika z różnic pomiędzy obserwowanymi wartościami widm mechanicznych dla tych samych kleików.

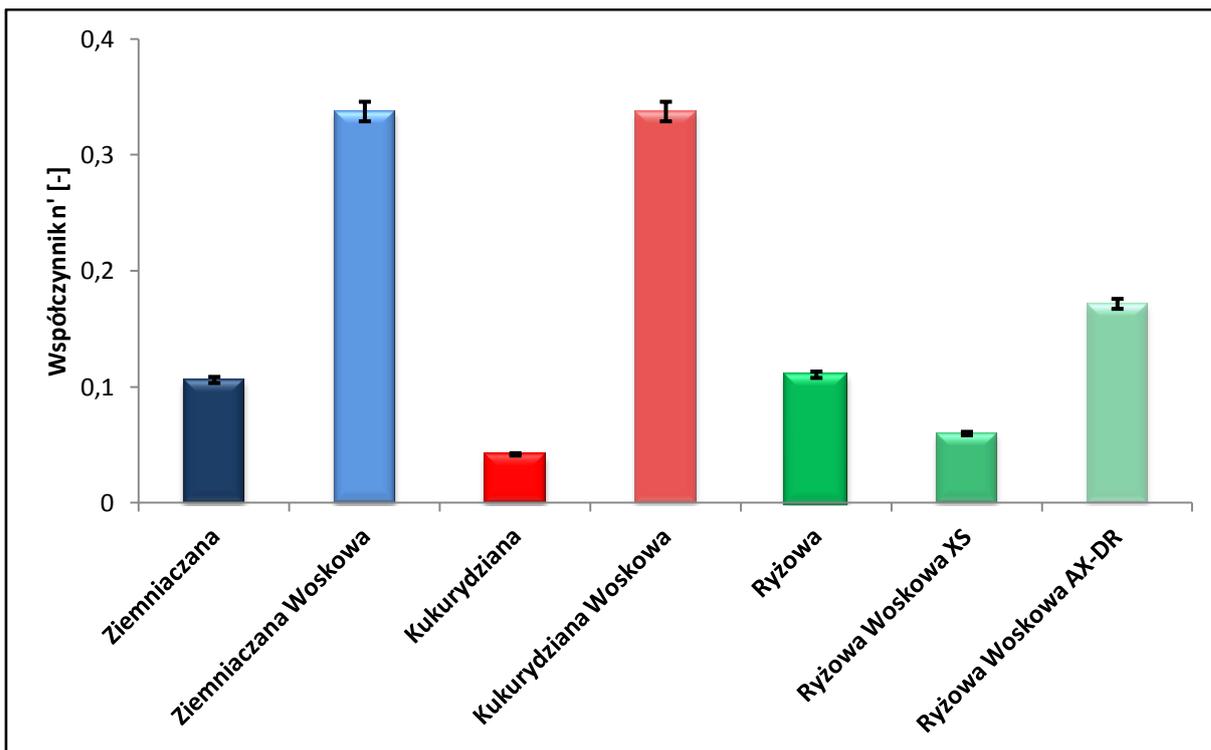
Wykładniki równań potęgowych  $n'$  i  $n''$ , których wartości przedstawiono na rysunkach 42 i 43, dodatkowo potwierdzają wcześniejsze obserwacje. Niskie wartości parametru  $n'$  dla kleików skrobi odmian zwykłych i ryżowej woskowej XS świadczą o niewielkim wpływie szybkości kątowej na zmiany wartości modułu sprężystości. Jednocześnie wyższe wartości  $n''$  w porównaniu do  $n'$  obliczone dla kleików skrobi odmian woskowych, świadczą o przewadze właściwości lepkich nad sprężystymi wraz z wzrostem szybkości ścinania (kątowej).



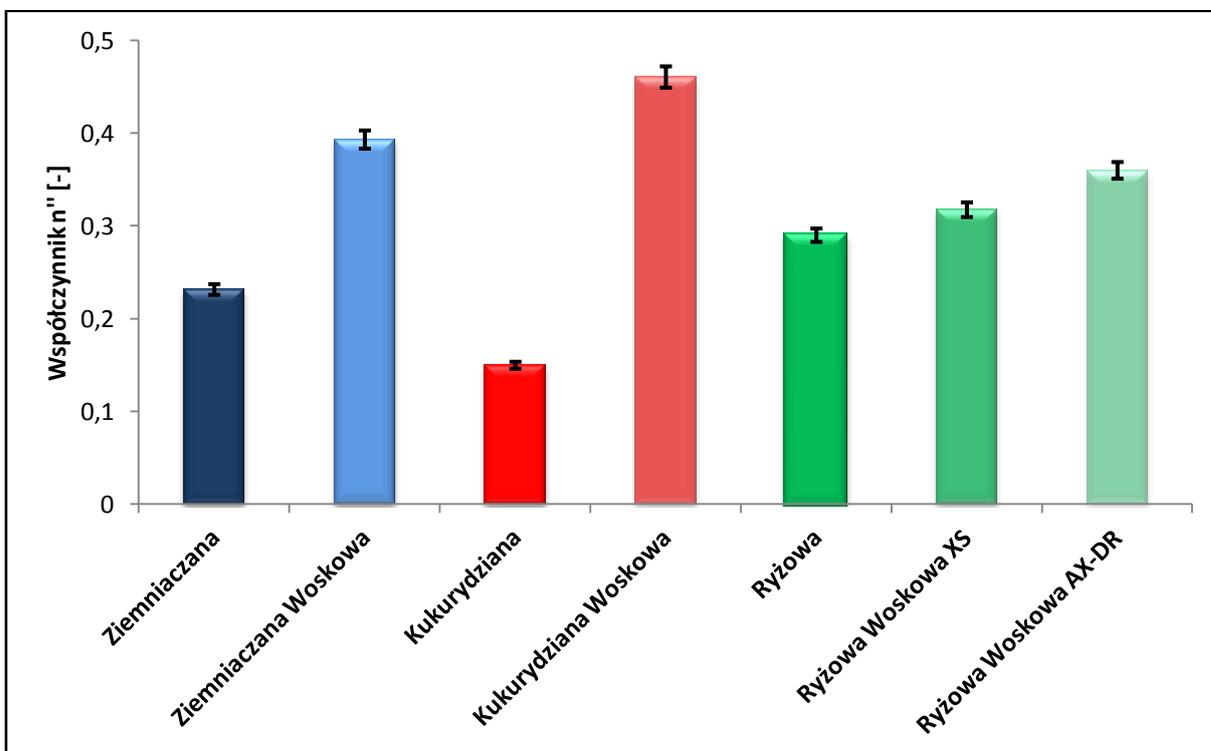
Rysunek 40. Wartości współczynnika K' równania potęgowego opisującego zmiany modułu sprężystości kleików skrobiowych



Rysunek 41. Wartości współczynnika K'' równania potęgowego opisującego zmiany modułu plastyczności kleików skrobiowych

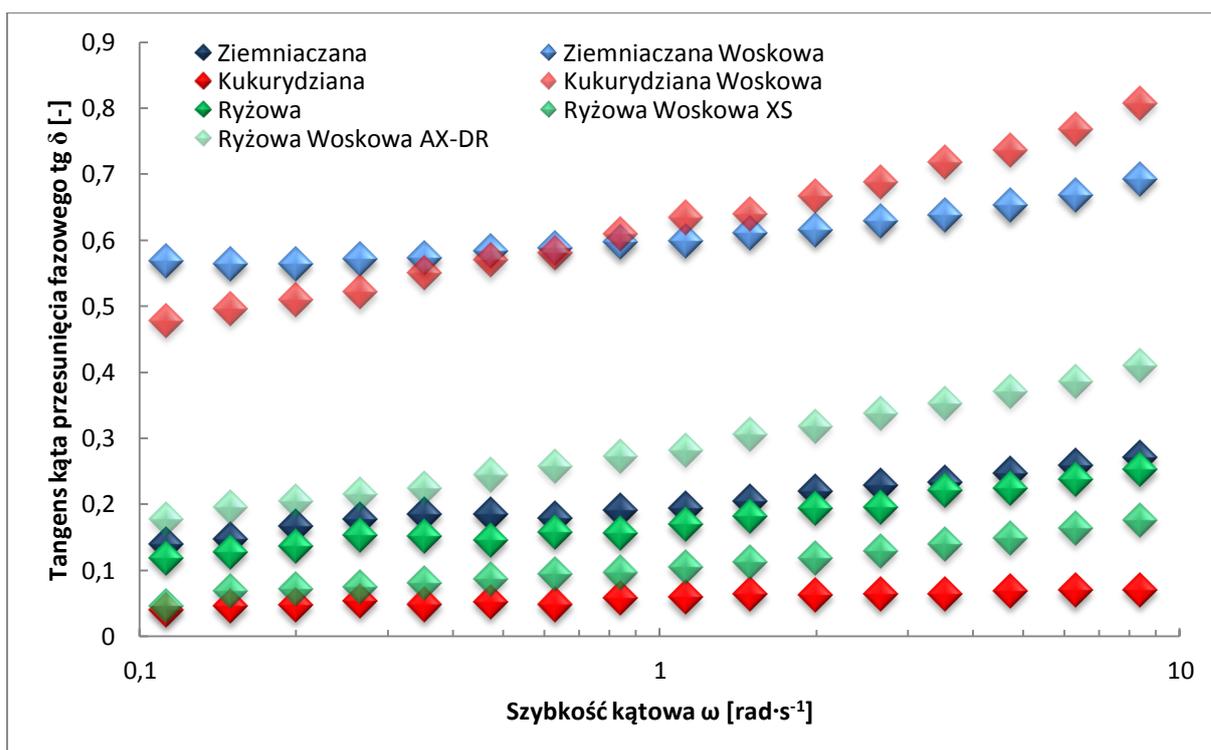


Rysunek 42. Wartości współczynnika n' równania potęgowego opisującego zmiany modułu sprężystości kleików skrobiowych



Rysunek 43. Wartości współczynnika n'' równania potęgowego opisującego zmiany modułu plastyczności kleików skrobiowych

Wnioski płynące z analizy parametrów  $n'$  i  $n''$ , potwierdza zależność wartości tangensa kąta przesunięcia fazowego ( $\text{tg } \delta$ ) od szybkości kątowej przedstawiona na rysunku 44. Kleiki skrobiowe pochodzące z roślin odmian woskowych (z wyjątkiem ryżowej XS), w porównaniu do tych przygotowanych ze skrobi zwykłych charakteryzowały się nawet kilkukrotnie wyższymi wartościami  $\text{tg } \delta$ . Ponadto kleiki skrobi odmian woskowych cechowały się szybszym tempem przyrostu wartości  $\text{tg } \delta$ , wraz ze wzrostem szybkości kątowej. Zależność ta była szczególnie ewidentna w przypadku kleików skrobi kukurydzianej woskowej oraz ryżowej woskowej AX-DR. Świadczy to o braku przewagi właściwości sprężystych nad plastycznymi kleików skrobi woskowych (z wyjątkiem ryżowej XS) nawet przy niewielkich szybkościach ścinania. Z kolei niewielkie zmiany w wartościach  $\text{tg } \delta$  obserwowane dla kleików skrobi zwykłych oraz ryżowej woskowej XS, potwierdzają wcześniejsze spostrzeżenia płynące z analizy widm mechanicznych i parametrów równań potęgowych zastosowanych do ich opisu.



Rysunek 44. Zmiany tangensa kąta przesunięcia fazowego kleików skrobi natywnych

#### 4.1.6. Uniwersalny profil tekstury kleików skrobiowych

Tekstura jest wieloparametrową cechą sensoryczną produktu spożywczego związaną z jego makro-, mikro i molekularną strukturą [Surmacka-Szczesniak 2002]. Większość produktów spożywczych można zaklasyfikować do jednej z trzech kategorii, takich w których tekstura ma kluczowe, ważne bądź niewielkie znaczenie [Bourne 2002]. Znajomość właściwości teksturotwórczych skrobi jest niezwykle istotna dla perspektyw jej wykorzystania w przemyśle spożywczym. Wynika to z faktu, że tekstura produktów spożywczych zagęszczonych skrobią, ma kluczowe lub ważne znaczenie dla ich akceptowalności sensorycznej.

Wyniki pomiarów parametrów uniwersalnego profilu tekstury (TPA) badanych kleików skrobi natywnych zestawiono w tabeli 6. Największe zróżnicowanie obserwowano dla wyników twardości, adhezyjności oraz gumowatości. Niewielkim rozrzutem danych charakteryzował się parametr spójności. Nieznacznie wyższe wartości tego parametru obserwowano dla kleików skrobi kurydzianej zwykłej i ryżowej woskowej XS. Z kolei obserwowane różnice pomiędzy wartościami sprężystości nie były statystycznie istotne.

Najsilniejszymi właściwościami teksturotwórczymi charakteryzowała się skrobia kukurydziana zwykła oraz ryżowa woskowa XS. Jednocześnie kleiki tych skrobi, charakteryzowały się wysokimi wartościami parametrów, które zazwyczaj są negatywnie postrzegane przez konsumentów tj. adhezyjność i gumowatość. Uniwersalny profil tekstury dla pozostałych z analizowanych kleików skrobiowych, charakteryzowała zmienność statystyczna, jedyny wyjątek dotyczył istotnie niższej wartości adhezyjności kleiku skrobi ziemniaczanej.

**Tabela 6. Wartości parametrów uniwersalnego profilu tekstury kleików skrobi natywnych.**

Skrobia	Twardość [N]	Adhezyjność [N·s]	Spójność [-]	Sprężystość [-]	Gumowatość [N]
Ziemniaczana	0,42±0,03 <sup>a</sup>	-0,21±0,06	0,74±0,01 <sup>ab</sup>	0,99±0,01 <sup>a</sup>	0,31±0,02 <sup>a</sup>
Ziemniaczana Woskowa	0,35±0,00 <sup>a</sup>	0,00±0,01 <sup>a</sup>	0,73±0,00 <sup>a</sup>	1,00±0,00 <sup>a</sup>	0,26±0,00 <sup>a</sup>
Kukurydziana	0,57±0,07 <sup>b</sup>	-0,92±0,13	0,78±0,04 <sup>bc</sup>	0,96±0,04 <sup>a</sup>	0,44±0,07 <sup>b</sup>
Kukurydziana Woskowa	0,34±0,00 <sup>a</sup>	0,00±0,00 <sup>a</sup>	0,74±0,00 <sup>ab</sup>	1,00±0,00 <sup>a</sup>	0,25±0,00 <sup>a</sup>
Ryżowa	0,37±0,01 <sup>a</sup>	-0,02±0,01 <sup>a</sup>	0,75±0,01 <sup>abc</sup>	0,98±0,02 <sup>a</sup>	0,28±0,01 <sup>a</sup>
Ryżowa Woskowa XS	0,52±0,01 <sup>b</sup>	-1,39±0,06	0,79±0,01 <sup>c</sup>	0,99±0,01 <sup>a</sup>	0,41±0,01 <sup>b</sup>
Ryżowa Woskowa AX-DR	0,38±0,01 <sup>a</sup>	-0,01±0,00 <sup>a</sup>	0,73±0,00 <sup>a</sup>	1,02±0,02 <sup>a</sup>	0,28±0,01 <sup>a</sup>

#### 4.1.7. Barwa skrobi

Istotnym parametrem jakościowym naturalnej skrobi ziemniaczanej jest jej biała barwa [Śmigielska 2005]. Obecnie jej ekonomiczne znaczenie jest zdecydowanie mniejsze, ponieważ od września 2014 wraz wycofaniem Polskiej Normy [PN-A-74710:1993], przestał funkcjonować podział na skrobię ziemniaczaną Superior oraz Superior Standard. Niemniej jednak wiele z Polskich krochmalni stosuje określenia: Superior dla skrobi ziemniaczanej o jasności w systemie CIE  $L^*a^*b^*$  wynoszącej co najmniej 91% oraz Superior Standard dla skrobi o jasności powyżej 93%.

Wszystkie z badanych preparatów skrobiowych charakteryzowały się wysoką jasnością, przy czym najwyższe wartości przyjmowały kolejno: skrobie ryżowe, kukurydziane i ziemniaczane (Tab. 7). Niewielkie ujemne wartości parametru  $a^*$  oraz dodatnie wartości parametru  $b^*$  świadczą o delikatnym zielono-żółtym odcieniu badanych próbek. Największe zróżnicowanie wśród rozpatrywanych parametrów barwy obserwowano dla żółtej składowej ( $b^{*+}$ ), co wynikało z relatywnie wartości charakteryzujących obie odmiany skrobi kukurydzianej.

Maksymalna wartość ogólnej różnicy barwy ( $\Delta E$ ) będącej euklidesową odległością pomiędzy dwoma pomiarami w trójwymiarowej przestrzeni CIE  $L^*a^*b^*$  została obliczona pomiędzy najbardziej białą (skrobia ryżowa zwykła) a żółtą próbką (skrobia kukurydziana zwykła) i wynosiła 5,27. Największą różnicą barwy pomiędzy skrobią wyizolowaną z roślin tego samego gatunku charakteryzowała się kukurydza ( $\Delta E = 2,79$ ). W przypadku skrobi pochodzących z ziemniaków oraz ryżu, różnice w barwie pomiędzy odmianami zwykłymi a woskowymi są niemożliwe do określenia metodami sensorycznymi ( $\Delta E < 1$ ).

**Tabela 7. Parametry barwy w przestrzeni CIE  $L^*a^*b^*$  skrobi natywnych**

Skrobia	$L^*$	$a^*$	$b^*$
Ziemniaczana	93,85±0,01	-1,47±0,00	1,84±0,01
Ziemniaczana Woskowa	94,07±0,00	-1,31±0,03 <sup>ab</sup>	1,34±0,01
Kukurydziana	94,84±0,00	-2,52±0,03	5,63±0,01
Kukurydziana Woskowa	94,80±0,01	-1,80±0,03	2,93±0,01
Ryżowa	95,29±0,01	-1,29±0,03 <sup>a</sup>	0,52±0,01
Ryżowa Woskowa XS	94,97±0,01	-1,31±0,04 <sup>ab</sup>	1,20±0,01
Ryżowa Woskowa AX-DR	95,07±0,00	-1,37±0,01 <sup>b</sup>	1,15±0,01

#### 4.1.8. Klasyfikacja skrobi metodą analizy składowych głównych

Analiza głównych składowych (PCA) jest metodą pozwalającą na redukcję dużej liczby badanych zmiennych do znacznie mniejszej liczby wzajemnie niezależnych głównych składowych [Czopek 2013]. Podstawowym celem analizy jest poszukiwanie schematu podobieństw pomiędzy rozpatrywanymi przypadkami oraz zmiennymi, bazując na projekcjach planów składowych [Abdi i Williams 2010]. Wyznaczone dla danych zawartych w rozdziale 4.1, trzy pierwsze z głównych składowych (PC1, PC2 i PC3) opisywały 82,15% zmienności badanych skrobi (Rys. 45 i 46). Pozostałe z głównych składowych (PC4, PC5 i PC6) objaśniały odpowiednio 8,89%, 5,35% i 3,61% zmienności.

Na podstawie analizy rzutu przypadków (Rys. 45) stwierdzono, że pierwsza z głównych składowych (PC1) charakteryzuje zmienność związaną z rodzajem surowca skrobiowego. Wynika to z dodatnich wartości pierwszej głównej składowej przypisanych dla skrobi zbożowych oraz ujemnych dla skrobi pozyskanej z bulw. Składowa ta różnicowała najsilniej grupę cech skrobi, do której należały: parametry procesu kleikowania, rozkład wielkości granulek oraz zawartość fosforu, z zbiorem takich właściwościami jak: czas relaksacji spin-sieć, parametry hydrodynamiczne, masa cząsteczkowa (Rys 46). Świadczy to zbliżonych wartościach wszystkich z wymienionych uprzednio parametrów dla analizowanych skrobi zbożowych. Analogicznie znaczne podobieństwo tych właściwości występowało pomiędzy obiema odmianami skrobi ziemniaczanych.

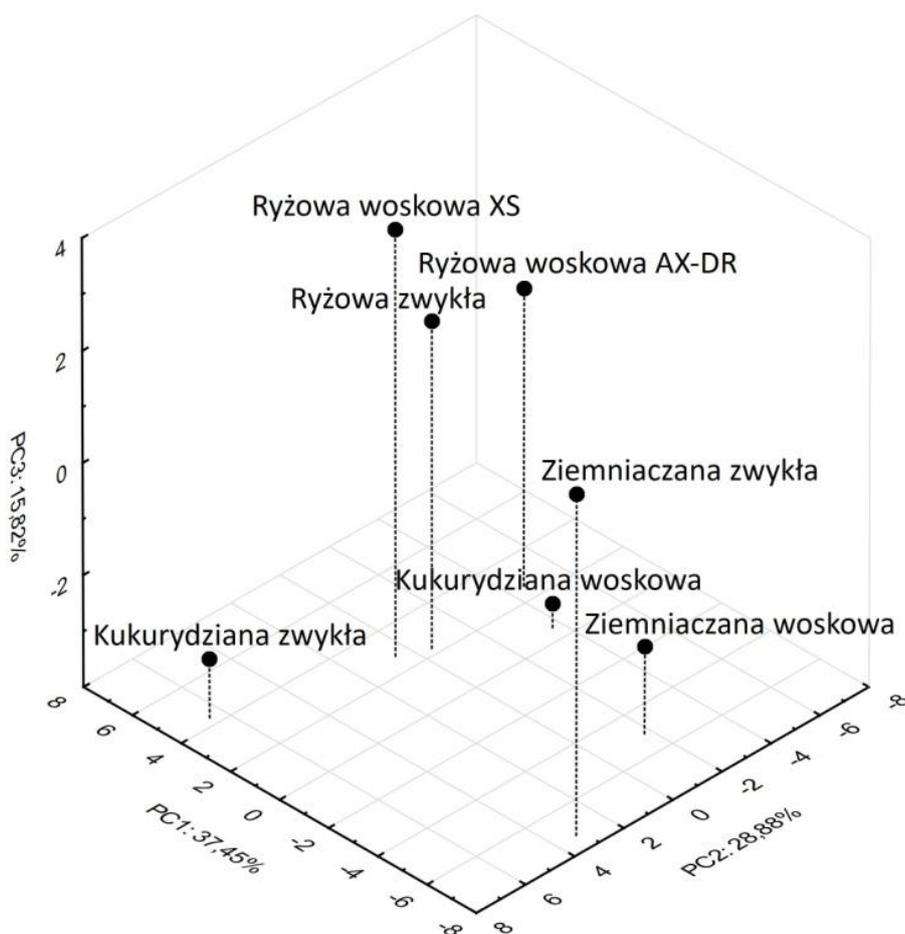
Wartości drugiej z głównych składowych (PC2), były związane obecnością amylozy w badanych skrobiach. Wysokie wartości PC2 charakteryzowały odmiany zwykłe, a niskie odmiany woskowe (Rys. 45). Składowa ta kontrastowała ze sobą parametry „n” równań reologicznych oraz czas relaksacji spin-spin z parametrami „K” równań reologicznych oraz zawartością amylozy (Rys. 46). Świadczy to związku zawartości amylozy z dynamiką molekularną wody oraz właściwościami reologicznymi kleików skrobiowych.

Trzecia z głównych składowych różnicowała skrobie zbożowe, ze względu na ich pochodzenie botaniczne. Wysokie wartości PC3 obserwowano dla skrobi ryżowych, a niskie dla kukurydzianych (Rys. 45). Zależność ta nie dotyczyła skrobi ziemniaczanych, której odmiana woskowa charakteryzowała się zbliżoną wartością PC3 do skrobi kukurydzianych, a odmiana zwykła do skrobi ryżowych.

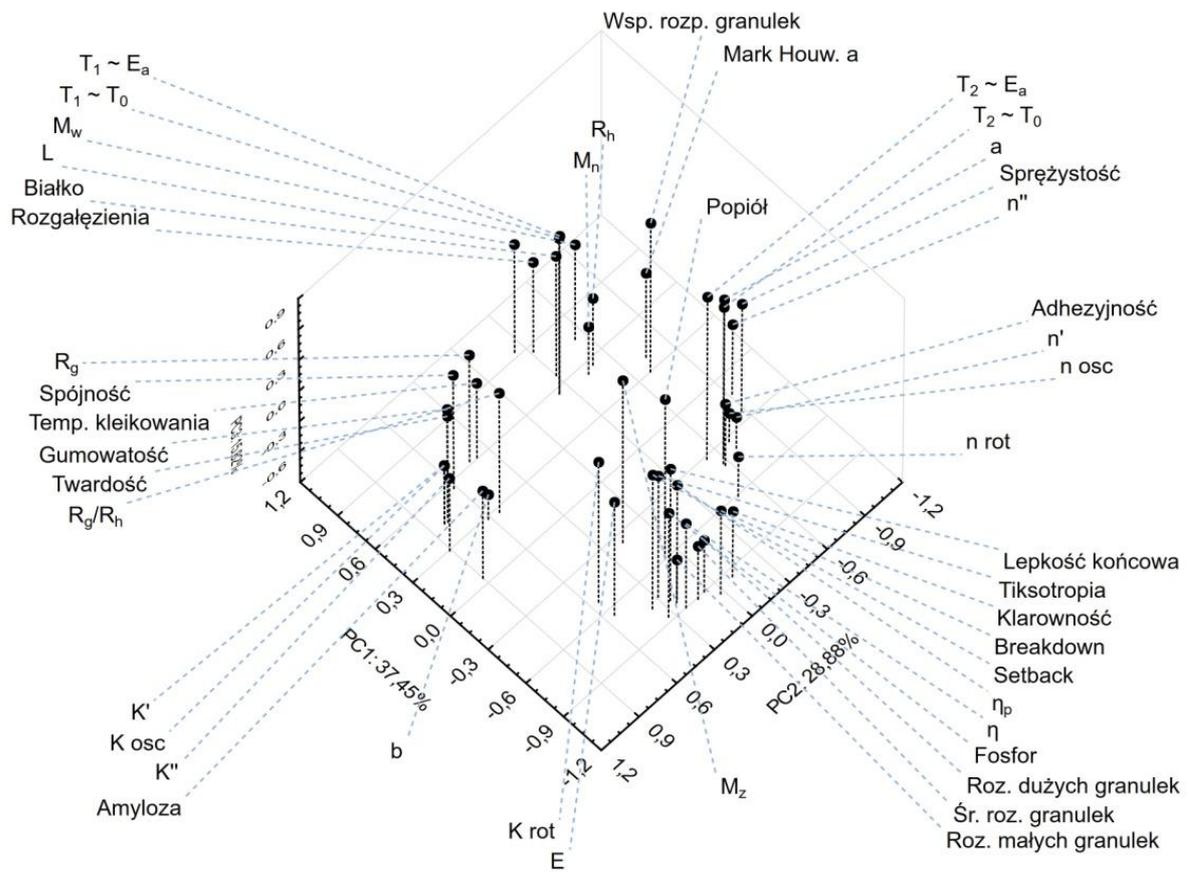
Analiza rzutu badanych skrobi w przestrzeni składowych, wskazuje na duże zróżnicowanie ich właściwościami fizykochemicznymi, co świadczy o szerokim spektrum zastosowań aplikacyjnych tych preparatów. Największą swoistością analizowanych wartości

składowych głównych charakteryzowała się skrobia ziemniaczana zwykła, co świadczy o jej unikalnych właściwościach fizykochemicznych i użytkowych. Specyficznymi właściwościami, choć mniejszym stopniu, charakteryzowała się również skrobia ziemniaczana woskowa, której cechowała się parametrami częściowo zbliżonymi do skrobi ziemniaczanej zwykłej oraz kukurydzianej woskowej.

Analizowane preparaty skrobi ryżowych, cechowały się niemal identyczną charakterystyką, co jest obrazowane przez niewielkie różnice w umiejscowieniu przypisanych jej punktów na rysunku 45. Zbliżonymi właściwościami do skrobi ryżowych, charakteryzowała się jednocześnie skrobia kukurydziana woskowa, a obserwowane różnice pomiędzy tymi preparatami wynikały z różnic w wartościach PC3. Świadczy to o większej różnorodności właściwości fizykochemicznych dla odmian skrobi ziemniaczanej w porównaniu z skrobiami zbożowymi.



**Rysunek 45. Rzut przypadków w trójwymiarowej przestrzeni głównych składowych dla analizy właściwości skrobi natywnych**



**Rysunek 46. Rzut zmiennych w trójwymiarowej przestrzeni głównych składowych dla analizy właściwości skrobi natywnych**

## **4.2. Badania w układach modelowych**

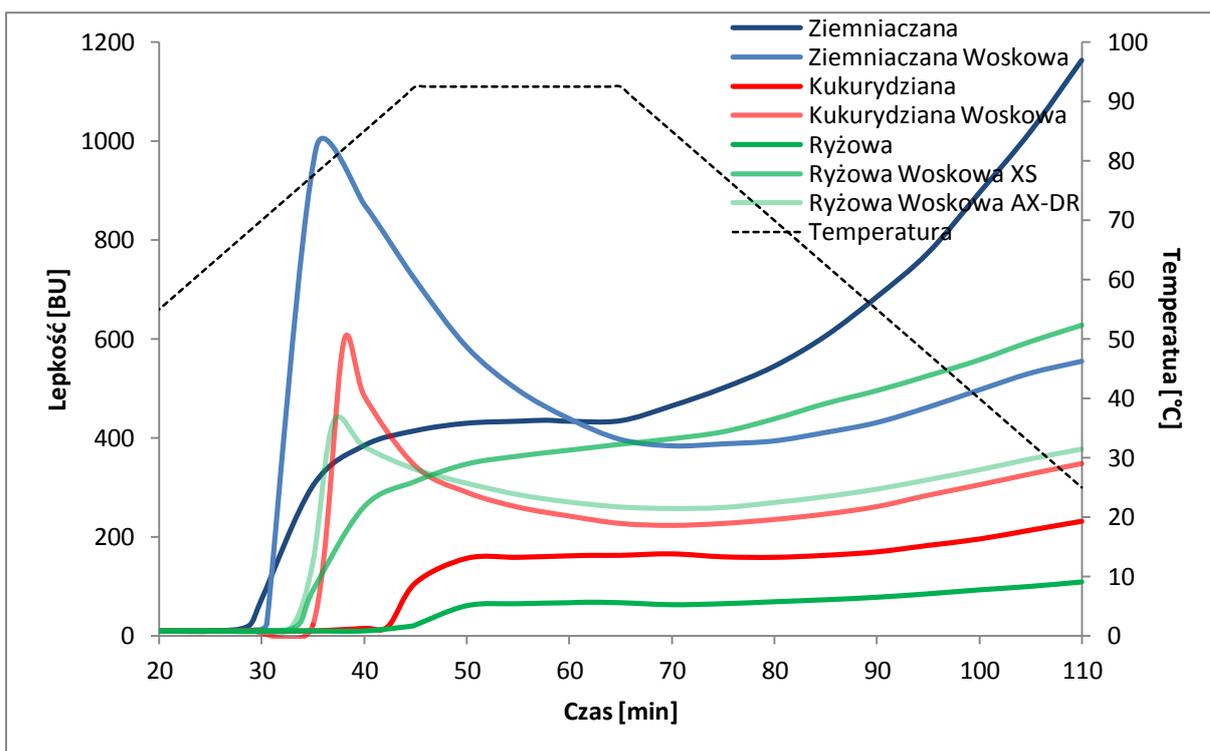
### **4.2.1. Wpływ dodatku chlorku sodu i chlorku potasu**

Na właściwości reologiczne skrobi silnie wpływają szeroko pojęte czynniki środowiskowe, przede wszystkim obecność innych substancji rozpuszczonych oraz kwasowość środowiska [Le Thanh-Blicharz i in. 2014a]. Z tego względu zjawisko oddziaływania obojętnych elektrolitów na właściwości reologiczne kleików skrobiowych było przedmiotem wielu prac badawczych [Le Thanh-Blicharz i in. 2014b; Lewandowicz, Le Thanh-Blicharz i Śmigielska 2016]. Sole nieorganiczne, które są wykorzystywane na szeroką skalę w produkcji żywności jako czynnik poprawiający percepcję sensoryczną, wpływają w zasadniczy sposób na procesy fizycznej transformacji skrobi w czasie obróbki termicznej [Le Thanh-Blicharz i in. 2014b].

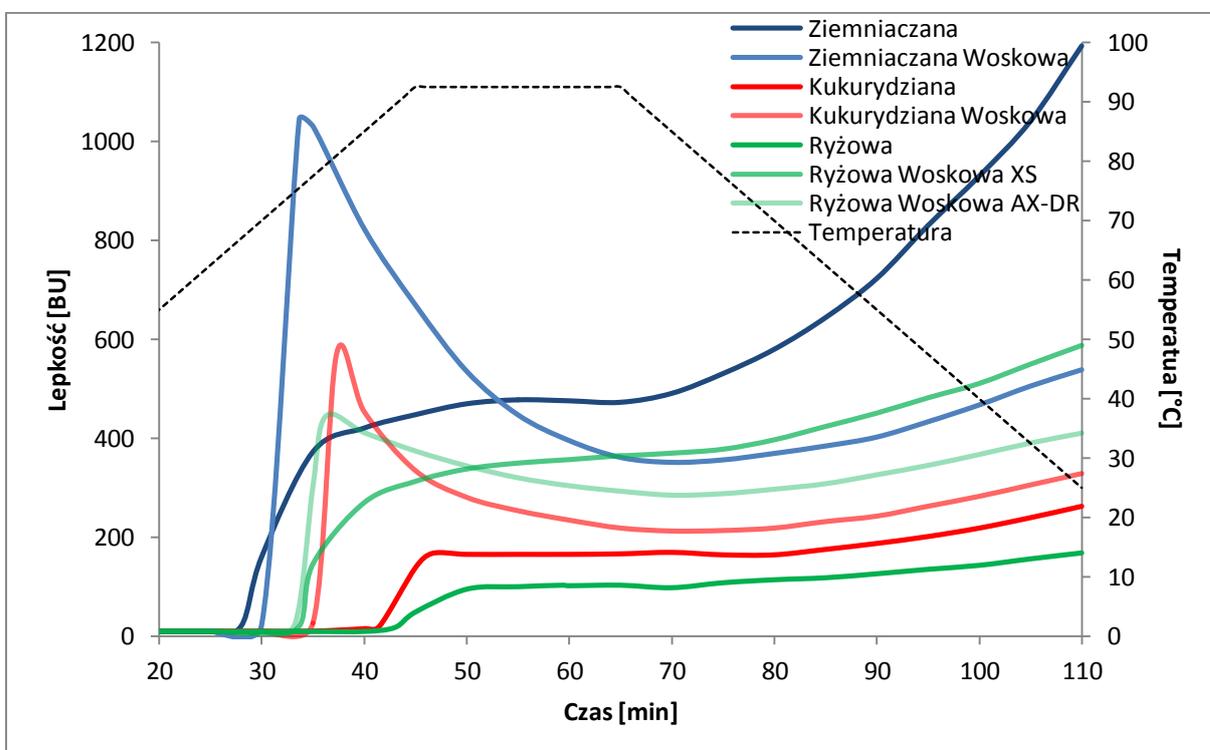
Wpływ rodzaju soli na charakterystykę kleikowania oraz właściwości reologiczne skrobi istotnie zależy od jej rodzaju oraz stężenia [Chen i in. 2014]. Jedną z najważniejszych soli stosowanych w technologii żywności jest chlorek sodu [Lewandowicz, Le Thanh-Blicharz i Śmigielska 2016] oraz jego zamiennik dla diety niskosodowej – chlorek potasu [Bazarnik i Dybkowska 2015]. Wpływ tych związków chemicznych na właściwości użytkowe skrobi woskowych został omówiony niniejszym rozdziale.

#### **4.2.1.1. Charakterystyka kleikowania zawiesin skrobiowych z dodatkiem soli spożywczych**

Analiza krzywych kleikowania zawiesin skrobiowych z dodatkiem chlorku sodu (Rys. 47) oraz chlorku potasu (Rys. 48) wykazała silny wpływ obu soli na badany proces. Różnice wynikające z rodzaju zastosowanego elektrolitu były jednak niewielkie. Największe zmiany obserwowano dla skrobi ziemniaczanej zwykłej, dla której 3%-owy dodatek chlorku sodu jak i chlorku potasu, spowodował zmianę schematu przebiegu kleikowania z typu I – „high type” (Rys. 22) na typ II – „medium type”. Istotne różnice pomiędzy krzywymi kleikowania na rysunkach 22 oraz 47 i 48 obserwowano również dla skrobi ryżowej zwykłej, co wynikało ze znacznego wpływu soli na obniżenie lepkości końcowej kleiku.



Rysunek 47. Przebieg kleikowania 5% zawiesin skrobi natywnych z 3% dodatkiem chlorku sodu



Rysunek 48. Przebieg kleikowania 5% zawiesin skrobi natywnych z 3% dodatkiem chlorku potasu

Niezależnie od pochodzenia botanicznego i odmiany skrobi, dodatek obu z badanych chlorków powodował wzrost temperatury kleikowania. Największe różnice (ponad 7°C) odnotowano dla wszystkich z analizowanych odmian woskowych skrobi zbożowych. Skrobie ziemniaczane zwykłą oraz woskową charakteryzował przeciętny i podobny (o ok. 4°C) wzrost temperatury kleikowania. Z kolei najmniejsze różnice obserwowano dla skrobi zbożowych zwykłych.

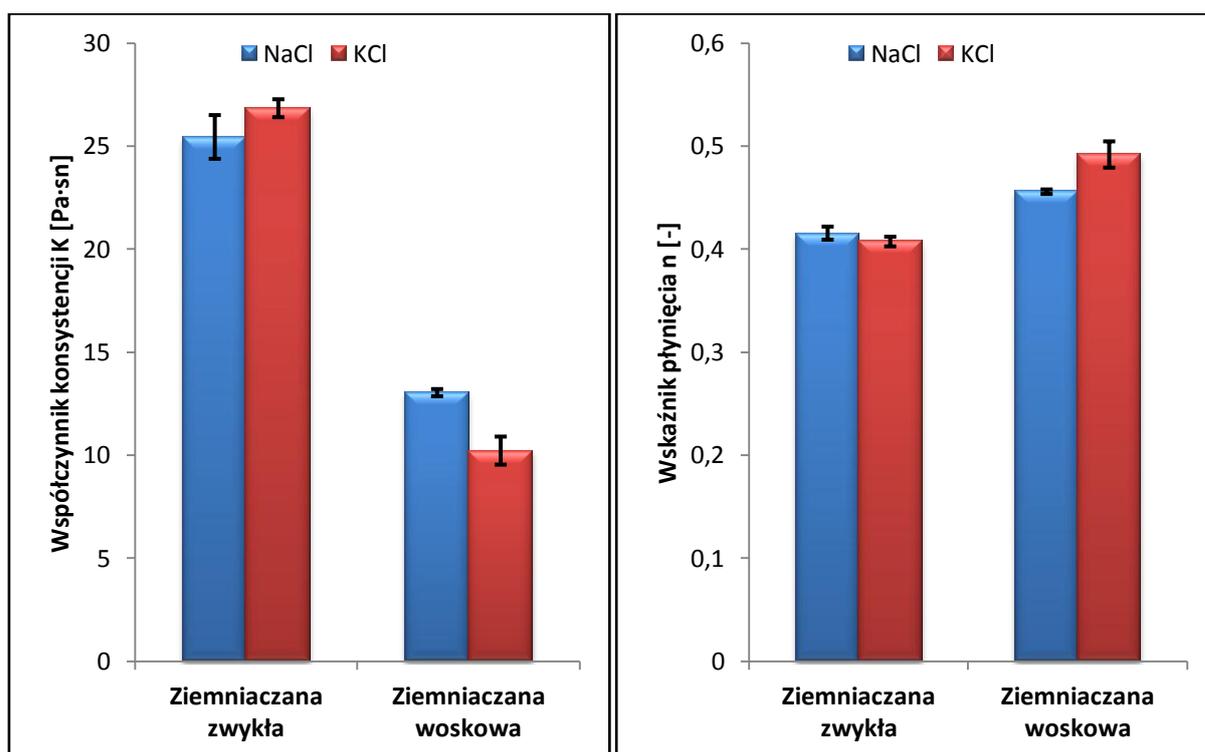
Dodatek chlorku sodu oraz potasu nie powodował dużych zmian w wartościach lepkości końcowej analizowanych kleików, wyjątek stanowił wspomniany wcześniej kleik skrobi ryżowej zwykłej. Największą stabilnością w wartościach lepkości końcowej charakteryzowała się skrobia kukurydziana woskowa, dla której różnice w wartościach tego parametru mieściły się w zakresie błędu pomiarowego metody. Niewielki wzrost lepkości końcowej dla kleików z dodatkiem obu rozpatrywanych soli obserwowano w przypadku skrobi ziemniaczanej zwykłej oraz ryżowej woskowej AX-DR. W przypadku pozostałych z analizowanych preparatów spadek lepkości końcowej spowodowany dodatkiem soli wynosił od 27 BU dla skrobi ryżowej XS z NaCl do 73 BU dla skrobi ziemniaczanej woskowej z KCl.

#### **4.2.1.2. Właściwości reologiczne kleików skrobiowych z dodatkiem soli spożywczych**

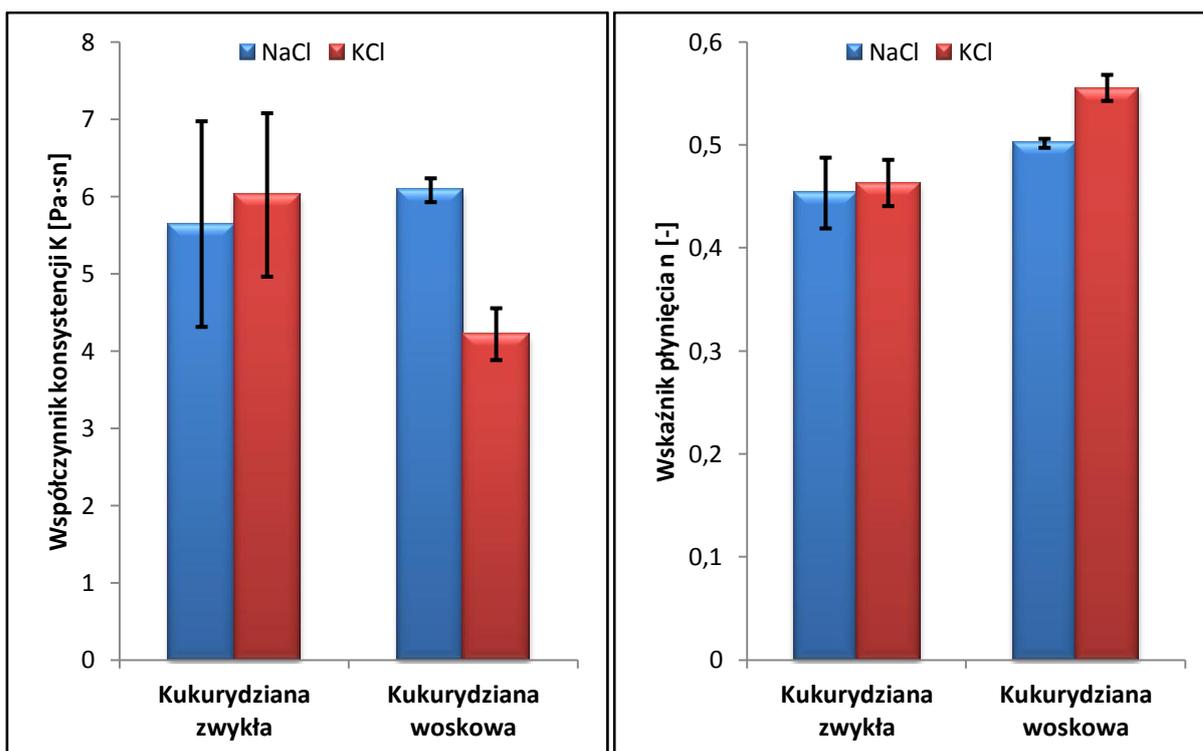
Na rysunkach 49, 50 i 51 przedstawiono parametry równania Ostwalda de Waele'a, którym opisano krzywe płynięcia badanych kleików skrobiowych z dodatkiem soli. Wykorzystany model charakteryzował się bardzo dobrym dopasowaniem do danych eksperymentalnych, a współczynnik determinacji  $R^2$  przyjmował wartości większe od 0,97.

Dodatek zarówno chlorku sodu jak i chlorku potasu do wszystkich kleików przygotowanych ze skrobi zwykłych powodował istotne obniżenie wartości współczynnika konsystencji (Rys. 49, 50 i 51) w porównaniu z kleikami bez dodatków (Rys. 22). Wpływ badanych soli na współczynnik konsystencji kleików skrobi odmian woskowych był relatywnie niewielki. Podobnie jak w przypadku badania z użyciem wiskografu Brabendera, dla którego także rodzaj zastosowanej soli miał niewielki wpływ na analizowane parametry. Wyjątek stanowiły skrobie woskowe ziemniaczana oraz kukurydziana, których wartości współczynnika konsystencji dla kleiku skrobiowego z dodatkiem chlorku potasu były istotnie niższe. Z kolei w przypadku kleiku skrobi ryżowej zwykłej spadek wartości K pod wpływem chlorku sodu był dwukrotnie wyższy w porównaniu do chlorku potasu.

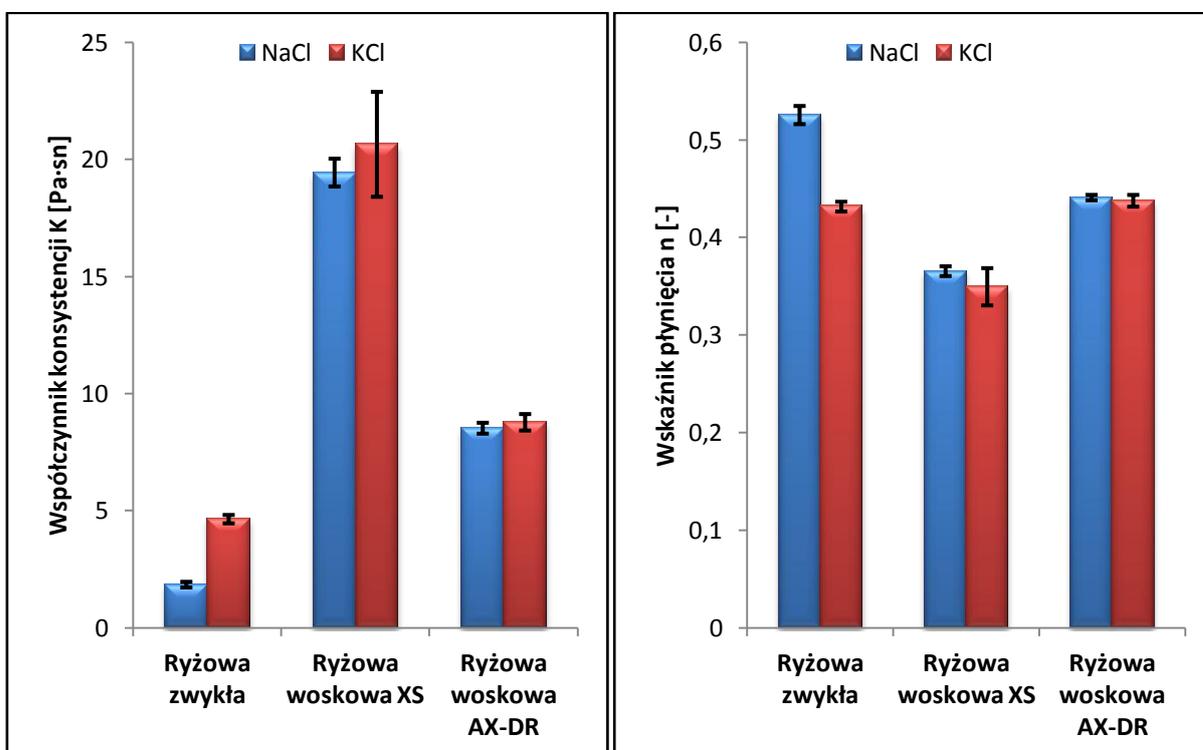
Zdecydowanie większe zróżnicowanie, jako efekt dodatku soli, obserwowano w wartościach drugiego z parametrów równania Ostwalda de Waele'a, który wskazuje na zbieżność z przepływem newtonowskim. Nie występowała jednak korelacja pomiędzy zmianami wskaźnika płynięcia spowodowanymi efektem dodatku soli, a odmianą czy pochodzeniem botanicznym badanej skrobi. Obserwowano natomiast zależność pomiędzy spadkiem wartości współczynnika konsystencji związanym z dodatkiem soli, a wzrostem zbieżności z przepływem newtonowskim wszystkich z badanych kleików. Z tego względu największymi różnicami w wartościach obu parametrów równania Ostwalda de Waele'a spowodowanych dodatkiem soli, charakteryzowały się kleiki skrobi ziemniaczanej woskowej, kukurydzianej woskowej oraz ryżowej zwykłej. Wyjątek stanowiła skrobia ziemniaczana zwykła, dla której dodatek soli powodował obniżenie zarówno współczynnika konsystencji jak i wskaźnika płynięcia. Obserwowana zależność wskazuje na silny wpływ chlorku sodu i potasu na konformacje makrocząsteczek w roztworze skrobi ziemniaczanej zwykłej. Powyższa teoria tłumaczyła by także istotny wpływ soli na przebieg kleikowania tej skrobi.



**Rysunek 49. Wartości parametrów równania Ostwalda de Waele'a, opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia kleików skrobi ziemniaczanych z dodatkiem soli**



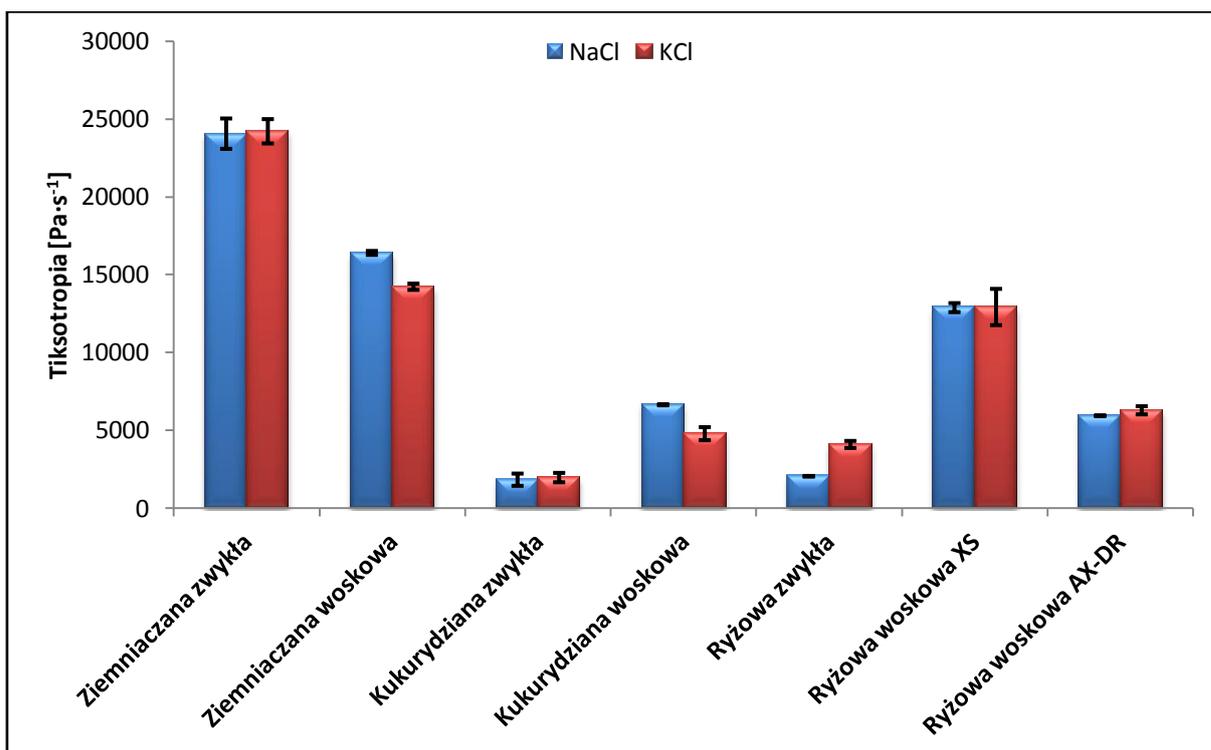
Rysunek 50. Wartości parametrów równania Ostwalda de Waele'a, opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia kleików skrobi kukurydzianych z dodatkiem soli



Rysunek 51. Wartości parametrów równania Ostwalda de Waele'a, opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia kleików skrobi ryżowych z dodatkiem soli

Dodatek badanych chlorków powodował istotne zmiany w powierzchni pętli histerezy tiksotropii badanych kleików (Rys. 52) w porównaniu z kleikami bez dodatków (Rys. 30). W przypadku kleików skrobi zwykłych, dodatek obu rodzajów soli powodował wyraźne obniżenie wartości tiksotropii, co mogło być związane z istotnym obniżeniem ich lepkości. Zwiększenie pola powierzchni pętli histerezy pod wpływem dodatku obu soli występowało w przypadku kleików skrobi woskowych ziemniaczanej oraz ryżowej XS, które charakteryzowały się niewielkimi zmianami lepkości. Niewielkie zmiany w wartościach tiksotropii występowały w przypadku pozostałych skrobi woskowych – kukurydzianej oraz ryżowej AX-DR.

Na skutek dodatku soli znaczącej zmianie uległy też relacje pomiędzy wartościami powierzchni pętli histerezy tiksotropii wśród badanych kleików. Niezmiennie najwyższą wartością charakteryzował się kleik skrobi ziemniaczanej, jednak kolejno były to kleiki skrobi ziemniaczanej woskowej oraz ryżowej XS. Podczas gdy w pomiarach bez dodatku soli, kolejną najwyższą wartość tiksotropii obliczono dla skrobi ryżowej AX-DR.



Rysunek 52. Powierzchnie pętli histerezy tiksotropii kleików skrobi natywnych z dodatkiem soli

#### 4.2.1.3. Uniwersalny profil tekstury kleików skrobiowych z dodatkiem soli

Analiza uniwersalnego profilu tekstury wskazała na znaczące różnice w twardości, adhezyjności i gumowatości analizowanych kleików skrobiowych (Tab. 8). W większości przypadków obserwowane zmiany w parametrach tekstury wynikały jednak z pochodzenia botanicznego skrobi aniżeli z dodatku chlorku sodu lub potasu. Statystycznie istotne różnice pomiędzy kleikami tego samego rodzaju występowały jedynie w przypadku skrobi ziemniaczanej zwykłej, której kleik z dodatkiem KCl w porównaniu do NaCl charakteryzował się wyższą twardością oraz niższą sprężystością. Niewielkie różnice dla kleików z dodatkiem soli obserwowano także w porównaniu do czystych kleików (Tab. 6). Wyraźne różnice w profilu tekstury występowały jedynie w przypadku kleików skrobi kukurydzianej zwykłej. Dodatek obu z analizowanych soli powodował w tym przypadku obniżenie twardości, adhezyjności, spójności oraz gumowatości. Obniżenie zdolności teksturotwórczej skrobi kukurydzianej zwykłej pod wpływem soli, znajduje potwierdzenie we wcześniejszych badaniach reologicznych oraz wiskograficznych choć w mniejszym stopniu.

**Tabela 8. Wartości parametrów uniwersalnego profilu tekstury kleików skrobi natywnych z dodatkiem soli**

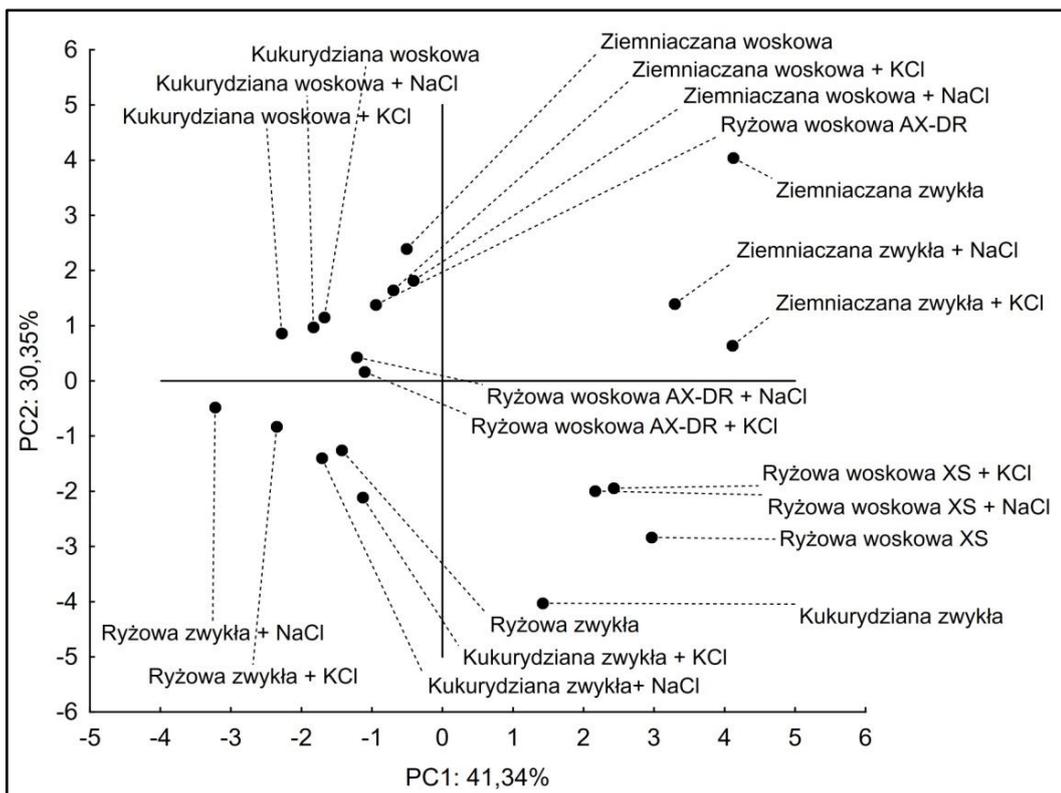
Skrobia	Sól	Twardość [N]	Adhezyjność [N·s]	Spójność [-]	Sprężystość [-]	Gumowatość [N]
Ziemniaczana	NaCl	0,42±0,02 <sup>bc</sup>	-0,45±0,02 <sup>c</sup>	0,74±0,02 <sup>a</sup>	1,00±0,00 <sup>bc</sup>	0,31±0,02 <sup>bcd</sup>
	KCl	0,48±0,06 <sup>d</sup>	-0,59±0,13 <sup>c</sup>	0,72±0,02 <sup>a</sup>	0,97±0,02 <sup>a</sup>	0,35±0,04 <sup>de</sup>
Ziemniaczana Woskowa	NaCl	0,34±0,00 <sup>a</sup>	0,00±0,00 <sup>a</sup>	0,73±0,01 <sup>a</sup>	1,00±0,00 <sup>bc</sup>	0,25±0,00 <sup>a</sup>
	KCl	0,34±0,00 <sup>a</sup>	0,00±0,00 <sup>a</sup>	0,74±0,03 <sup>a</sup>	1,00±0,00 <sup>bc</sup>	0,25±0,0 <sup>a</sup>
Kukurydziana	NaCl	0,39±0,01 <sup>abc</sup>	-0,16±0,06 <sup>ab</sup>	0,74±0,01 <sup>a</sup>	0,98±0,01 <sup>ab</sup>	0,29±0,02 <sup>abc</sup>
	KCl	0,43±0,02 <sup>bc</sup>	-0,37±0,02 <sup>bc</sup>	0,75±0,02 <sup>a</sup>	0,98±0,00 <sup>ab</sup>	0,32±0,02 <sup>bcd</sup>
Kukurydziana Woskowa	NaCl	0,35±0,01 <sup>a</sup>	0,00±0,00 <sup>a</sup>	0,73±0,00 <sup>a</sup>	1,00±0,00 <sup>bc</sup>	0,25±0,00 <sup>a</sup>
	KCl	0,35±0,01 <sup>a</sup>	0,00±0,00 <sup>a</sup>	0,74±0,00 <sup>a</sup>	1,00±0,00 <sup>bc</sup>	0,25±0,01 <sup>a</sup>
Ryżowa	NaCl	0,34±0,00 <sup>a</sup>	0,00±0,00 <sup>a</sup>	0,74±0,00 <sup>a</sup>	1,00±0,00 <sup>bc</sup>	0,25±0,00 <sup>a</sup>
	KCl	0,35±0,01 <sup>a</sup>	0,00±0,00 <sup>a</sup>	0,74±0,00 <sup>a</sup>	1,01±0,02 <sup>c</sup>	0,26±0,00 <sup>ab</sup>
Ryżowa Woskowa XS	NaCl	0,50±0,03 <sup>d</sup>	-0,96±0,21 <sup>d</sup>	0,77±0,02 <sup>a</sup>	0,99±0,02 <sup>abc</sup>	0,38±0,03 <sup>e</sup>
	KCl	0,53±0,02 <sup>d</sup>	-1,19±0,18 <sup>d</sup>	0,73±0,01 <sup>a</sup>	0,98±0,00 <sup>ab</sup>	0,39±0,02 <sup>e</sup>
Ryżowa Woskowa AX-DR	NaCl	0,37±0,01 <sup>ab</sup>	0,00±0,00 <sup>a</sup>	0,73±0,00 <sup>a</sup>	1,00±0,00 <sup>bc</sup>	0,27±0,01 <sup>abc</sup>
	KCl	0,37±0,01 <sup>ab</sup>	-0,01±0,01 <sup>a</sup>	0,73±0,01 <sup>a</sup>	1,00±0,00 <sup>bc</sup>	0,27±0,01 <sup>abc</sup>

#### **4.2.1.4. Klasyfikacja metodą analizy składowych głównych kleików skrobiowych z dodatkiem soli**

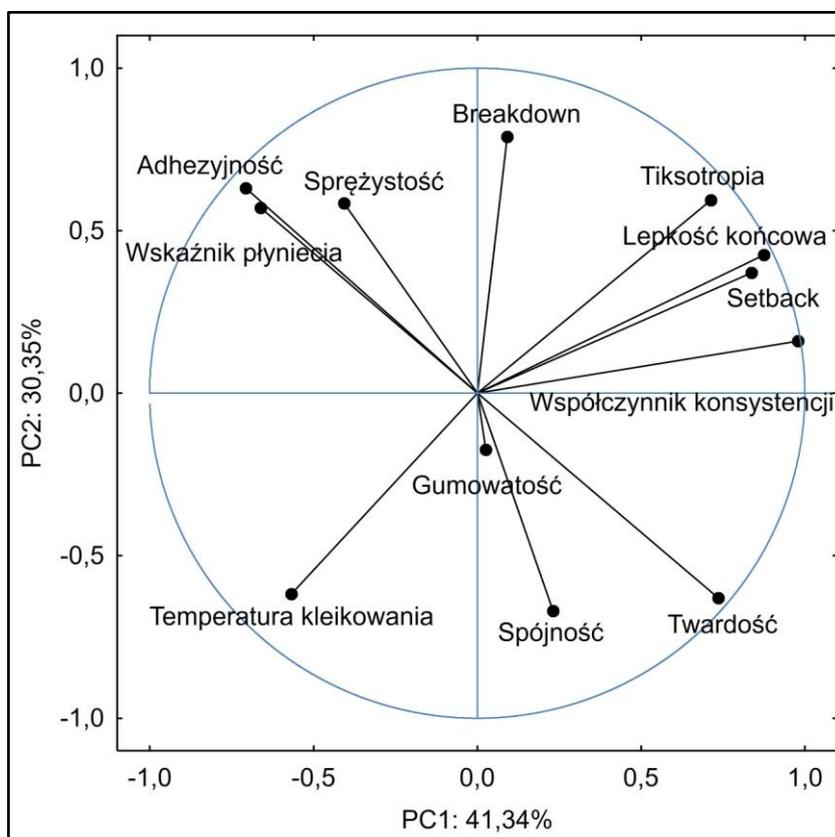
Analiza głównych składowych, potwierdziła wcześniejsze spostrzeżenia o zdecydowanie większym wpływie dodatku soli aniżeli jej rodzaju na właściwości reologiczne badanych kleików skrobiowych. (Rys. 53). Największe zmiany we właściwościach reologicznych kleików skrobiowych spowodowane dodatkiem oraz rodzajem zastosowanej soli były obserwowane dla skrobi pochodzących z roślin odmian zwykłych. Skrobie odmian woskowych charakteryzowały się znacznie większą odpornością na obecność soli w roztworze. Jedynie w przypadku skrobi pozyskanych z ryżu, różnice pomiędzy wartościami rozpatrywanych składowych głównych (PC1 i PC2), były zbliżone dla kleików bez i z dodatkiem soli.

Rzut przypadków na płaszczyznę składowych potwierdza unikalne właściwości reologiczne skrobi ziemniaczanej zwykłej, również w roztworach zawierających sole spożywcze. Wśród pozostałych z badanych kleików skrobiowych zawierających chlorki, wyodrębnić można dwie jednorodne grupy. Pierwsza z nich składa się z kleików skrobi odmian woskowych (z wyjątkiem ryżowej XS), a druga ze skrobi zbożowych zwykłych. Obserwowane podobieństwa pomiędzy tymi skrobiami, mogą świadczyć o zbliżonych właściwości użytkowych tych preparatów w produktach spożywczych zawierających sól.

Rzut na płaszczyznę przypadków analizowanych zmiennych, na które składały się parametry: kleikowania, reologiczne i tekstury (Rys. 54), wskazuje na korelację pomiędzy tymi badaniami. Obserwowano zależność pomiędzy parametrami procesu kleikowania (lepkość końcowa, setback, temperatura kleikowania), a charakterystyką płynięcia kleików skrobiowych (współczynnik konsystencji i tiksotropia). Jednocześnie drugi z parametrów równania Ostwalda de Waele'a (wskaźnik płynięcia) charakteryzowała zależność z uniwersalnym profilem tekstury, a w szczególności z twardością i adhezyjnością.



**Rysunek 53.** Rzut przypadków na płaszczyznę głównych składowych dla analizy kleików skrobiowych z dodatkiem soli spożywczych



**Rysunek 54.** Rzut zmiennych na płaszczyznę głównych składowych dla analizy kleików skrobiowych z dodatkiem soli spożywczych

#### **4.2.2. Wpływ sacharozy, sorbitolu, ksylitolu, erytrytolu oraz glicerolu**

Alkohole wielowodorotlenowe uważa się za substancje kosmotropowe, stabilizujące natywną strukturę biopolimerów, w tym skrobi [Zhang i Cremer 2006]. Najbardziej rozpowszechnione poglądy na reologię układów skrobia-poliol jako przyczynę zmian lepkości tych układów upatrują w swoistej „konkurencji” w dostępie do wody, niezbędnej w procesie kleikowania skrobi oraz w zmianach konformacyjnych wpływających na stopień międzycząstkowej asocjacji skrobi [Evageliou, Richardson i Morris 2000]. Spośród poglądów wskazujących na interakcję cukier/rol-biopolimer na uwagę zasługują te, które zmian procesu kleikowania skrobi upatrują w znacznie słabszym efekcie plastyfikującym, jaki wykazują substancje słodzące w porównaniu z wodą, a co manifestuje się między innymi podwyższeniem temperatury kleikowania układu skrobia-poliol. Stopień złożoności budowy chemicznej cukrów odgrywa zasadniczą rolę w podwyższaniu temperatury tego procesu [Oosten 1984; Lii i in. 1997; Le Thanh-Blicharz i in. 2014a].

##### **4.2.2.1. Charakterystyka kleikowania zawiesin skrobiowych z dodatkiem substancji słodzących**

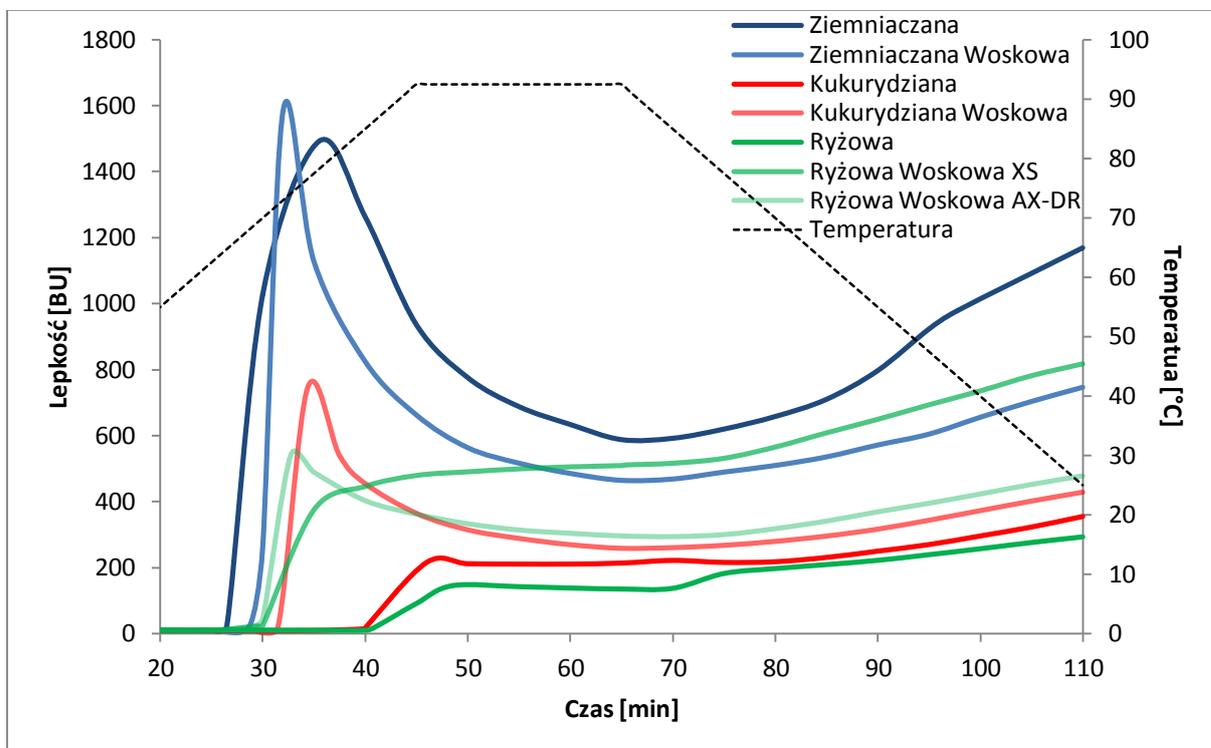
Przebieg kleikowania badanych skrobi z dodatkiem substancji słodzących przedstawiono kolejno zgodnie z długością łańcucha węglowego, na rysunkach: 55 – sacharoza, 56 – sorbitol (E 420), 57 – ksylitol (E 967), 58 – erytrytol (E 968) oraz 59 – glicerol (E 422). Dodatek substancji słodzących do wodnej zawiesiny badanych skrobi nie zmieniał w zasadniczy sposób przebiegu kleikowania, w istotny jednak sposób zmieniał wartości parametrów tego procesu. Przede zaobserwowano wzrost lepkości końcowej wszystkich z badanych kleików, przy czym największy wpływ wywierały cukrole o większej masie molowej, a najmniejszy sacharoza.

Istotne różnice obserwowano także w przypadku temperatury kleikowania badanych zawiesin, które były zależne od rodzaju i pochodzenia botanicznego skrobi. Preparaty pozyskane z bóż odmian zwykłych cechował spadek temperatury kleikowania, podczas gdy dla skrobi ziemniaczanych oraz zbożowych woskowych nastąpił jej wzrost. W przypadku skrobi ziemniaczanych rodzaj zastosowanej substancji słodzącej nie powodował istotnych różnic w wartościach tego parametru. Z kolei dla zawiesin skrobi zbożowych obserwowano różnice pomiędzy dodatkiem sacharozy a cukroli. Obserwowane różnice wynikały

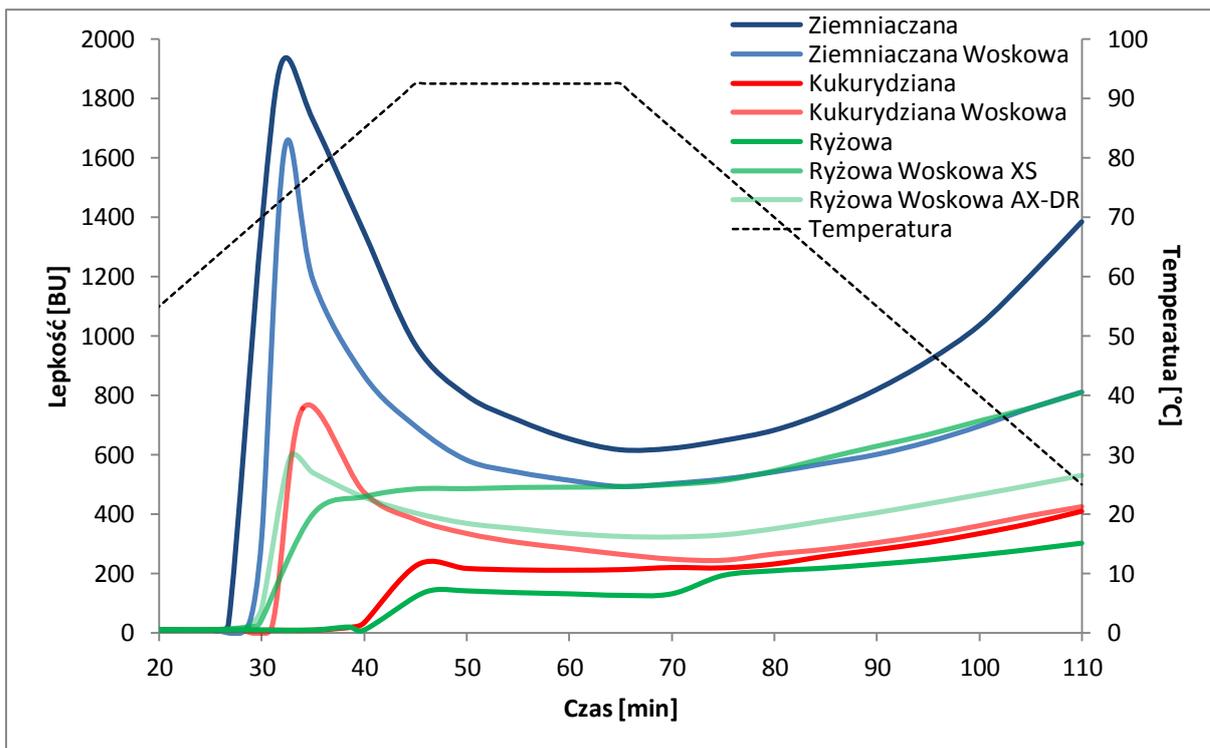
z większego wpływu cukru na wzrost temperatury kleikowania skrobi woskowych oraz mniejszego spadku dla skrobi zwykłych.

Obok zmian lepkości końcowej oraz temperatury kleikowania, badane substancje słodzące wywierały wpływ na lepkość maksymalną (w pikie) badanych zawiesin skrobiowych. Niezależnie od pochodzenia botanicznego i odmiany skrobi oraz rodzaju dodanej substancji słodzącej obserwowano wzrost lepkości maksymalnej na etapie ogrzewania zawiesiny. Wyjątek stanowiła skrobia ziemniaczana, której lepkości maksymalna z dodatkiem sacharozy była niższa o 337 jednostek Brabendera. W porównaniu do cukroli dodatek sacharozy powodował mniejszy wzrost temperatury kleikowania. Z kolei siła oddziaływania cukroli była pozytywnie skorelowana z ilością atomów węgla w ich cząsteczce.

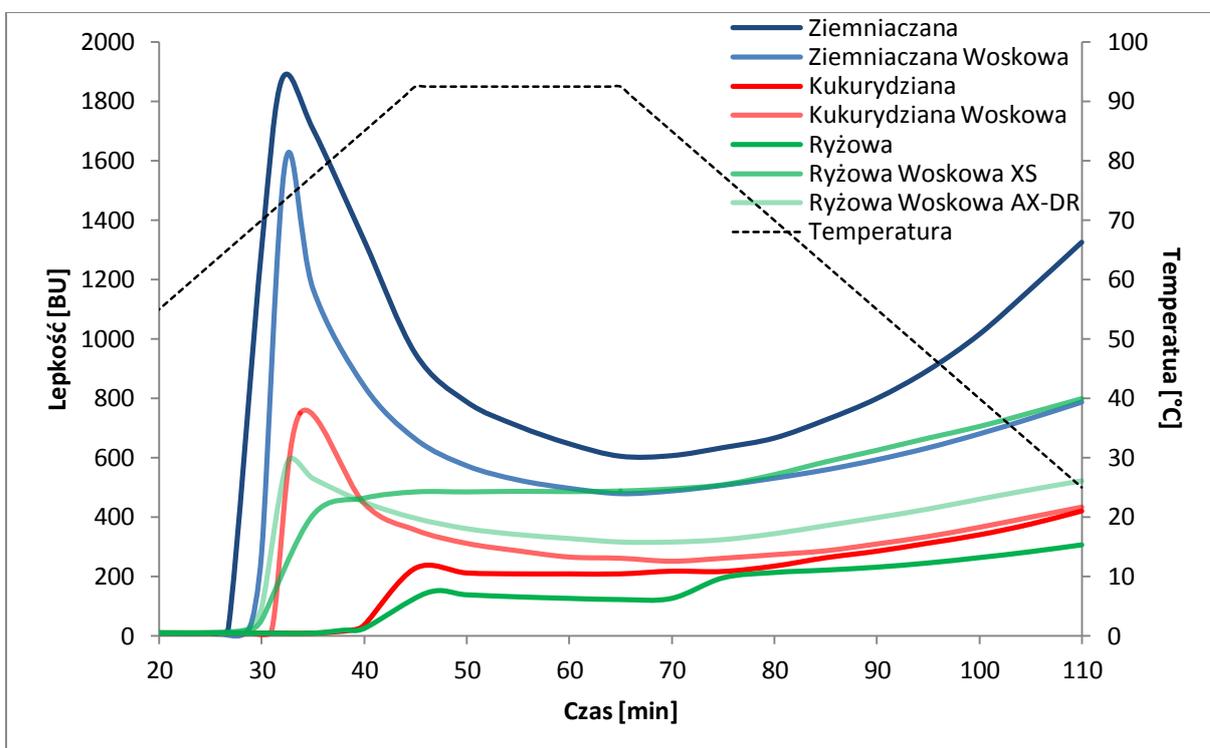
Ze względu na niewielkie różnice pomiędzy procesem kleikowania próbek skrobi zawierających zamienniki cukru, rekomendowane do słodzenia wyrobów zagęszczanych skrobią powinno być wykorzystanie erytrytolu lub ksylitolu. Wynika to z niskiej wartości kalorycznej (0,2 kcal/g) tego pierwszego oraz wysokiej słodkości tego drugiego [Röper i Goossens 1993; Varzakas, Labropoulos i Anestis 2012].



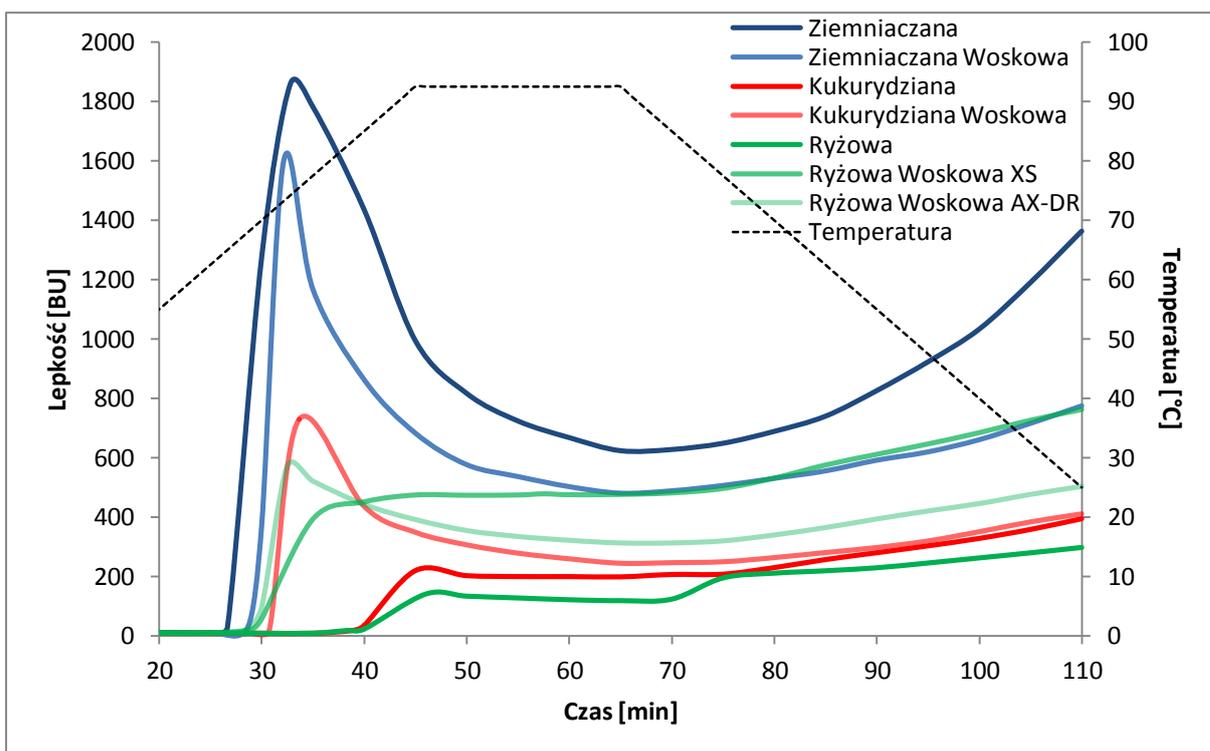
**Rysunek 55. Przebieg kleikowania 5% zawiesin skrobi natywnych z dodatkiem sacharozy**



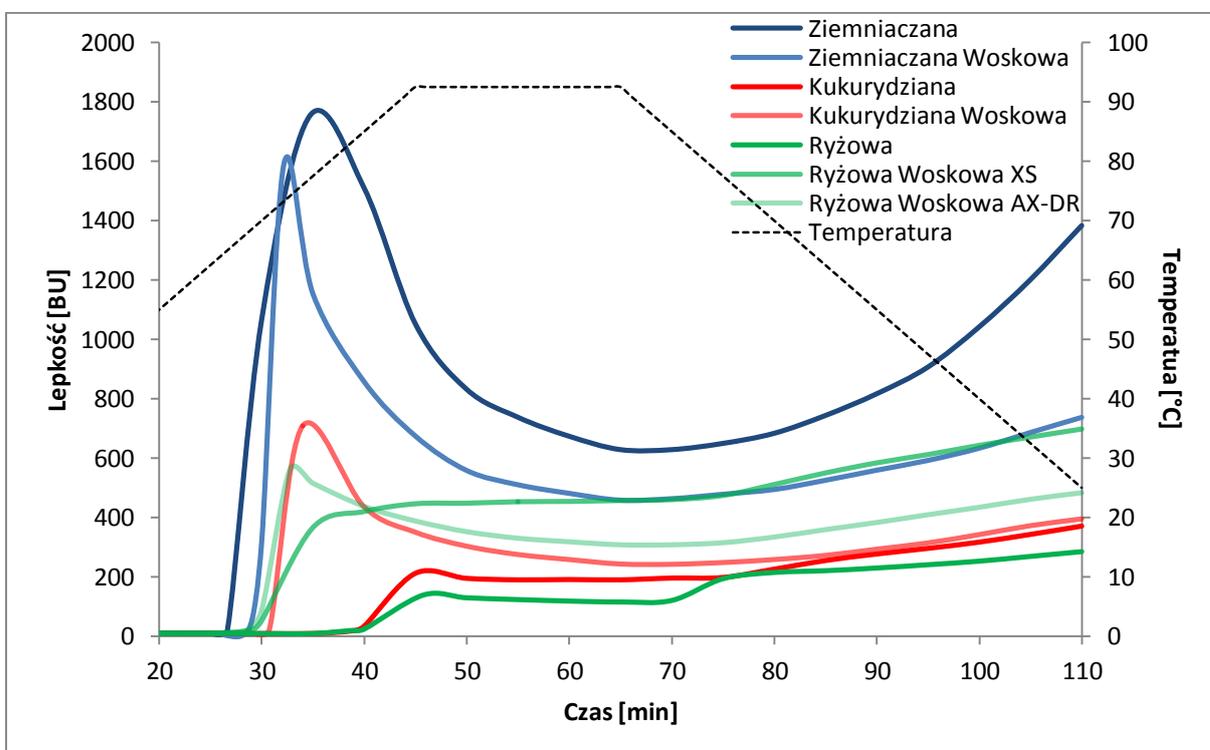
Rysunek 56. Przebieg kleikowania 5% zawiesin skrobi natywnych z dodatkiem sorbitolu



Rysunek 57. Przebieg kleikowania 5% zawiesin skrobi natywnych z dodatkiem ksylitolu



Rysunek 58. Przebieg kleikowania 5% zawiesin skrobi natywnych z dodatkiem erytrytolu



Rysunek 59. Przebieg kleikowania 5% zawiesin skrobi natywnych z dodatkiem glicerolu

#### **4.2.2.2. Właściwości reologiczne kleików skrobiowych z dodatkiem substancji słodzących**

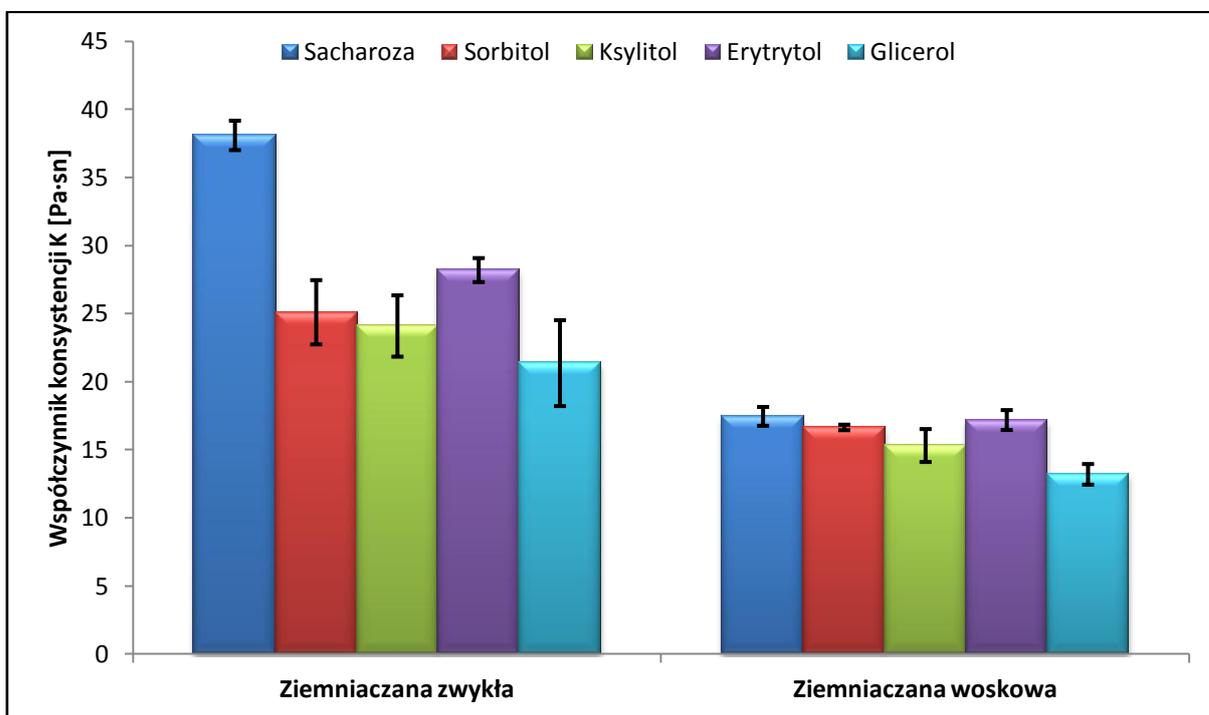
Parametry równania Ostwalda de Waele'a, którym opisano przebieg płynięcia badanych kleików skrobiowych z dodatkiem substancji słodzących przedstawiono kolejno na rysunkach: 60 i 61 dla skrobi ziemniaczanej, 62 i 63 dla skrobi kukurydzianej oraz 64 i 65 dla skrobi ryżowej. Zastosowany model charakteryzował się bardzo dobrym dopasowaniem do danych eksperymentalnych, a współczynnik determinacji  $R^2$  przyjmował wartości większe od 0,98.

Dodatek do kleiku skrobiowego wszystkich z analizowanych alkoholi wielowodorotlenowych powodował wzrost wartości współczynnika konsystencji, w porównaniu z danymi dla skrobi bez dodatków (prezentowanymi na rys. 28). Wyjątek stanowił kleik skrobi ziemniaczanej zwykłej, w przypadku którego obserwowano spadek wartości  $K$  spowodowanej dodatkiem alkoholi cukrowych. Dla kleików skrobiowych przygotowanych z badanych skrobi zwykłych, wraz wzrostem wartości współczynnika  $K$  obserwowano spadek zbieżności z przepływem newtonowskim. Z kolei wskaźnik płynięcia w przypadku skrobi woskowych nie charakteryzował się istotnymi statystycznie zmianami przy porównaniu kleików bez dodatków i z dodatkiem substancji słodzących.

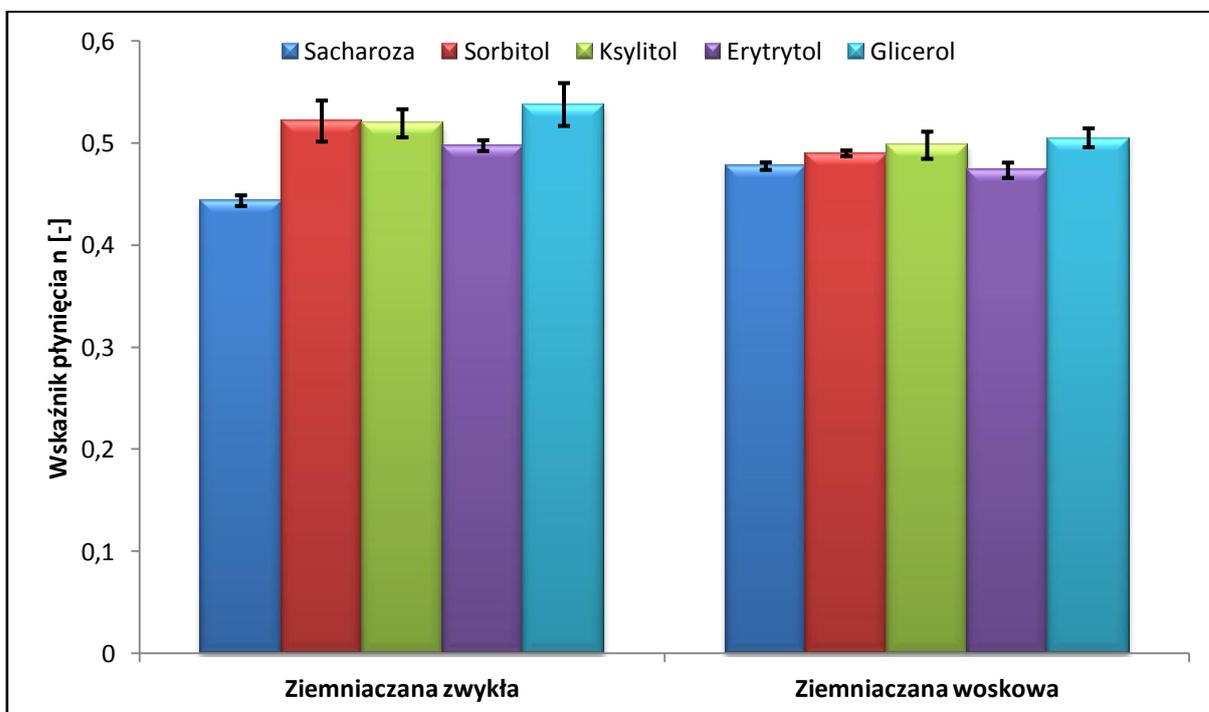
Spośród analizowanych substancji słodzących, najsilniejszym wpływem na wzrost wartości współczynnika konsystencji większości kleików skrobiowych, charakteryzowała się sacharoza i erytrytol. W przypadku pozostałych substancji, siła oddziaływań była najczęściej związana z długością łańcucha węglowego, dlatego najsłabszym wpływem cechował się glicerol. W odniesieniu do wskaźnika płynięcia pomiędzy obserwowanymi prawidłowościami występowała odwrotnie proporcjonalna zależność. Tym samym wraz ze wzrostem współczynnika konsystencji na skutek dodatku substancji słodzącej, malała wartość wskaźnika płynięcia badanych kleików.

Analiza właściwości reologicznych kleików skrobiowych z dodatkiem substancji słodzących potwierdza wcześniejsze spostrzeżenia płynące z badania wiskograficznego, co do rekomendacji wykorzystania erytrytolu lub ksylitolu jako zamienników cukru. Zaskakujące może być jednak porównanie wartości lepkości końcowej i współczynników konsystencji. W przypadku tego pierwszego parametru sacharoza powodowała mniejszy wzrost niż pozostałe substancje słodzące. Z kolei w przypadku drugiego parametru sacharoza charakteryzowała się najsilniejszym wpływem. Potwierdza to spostrzeżenia innych badaczy

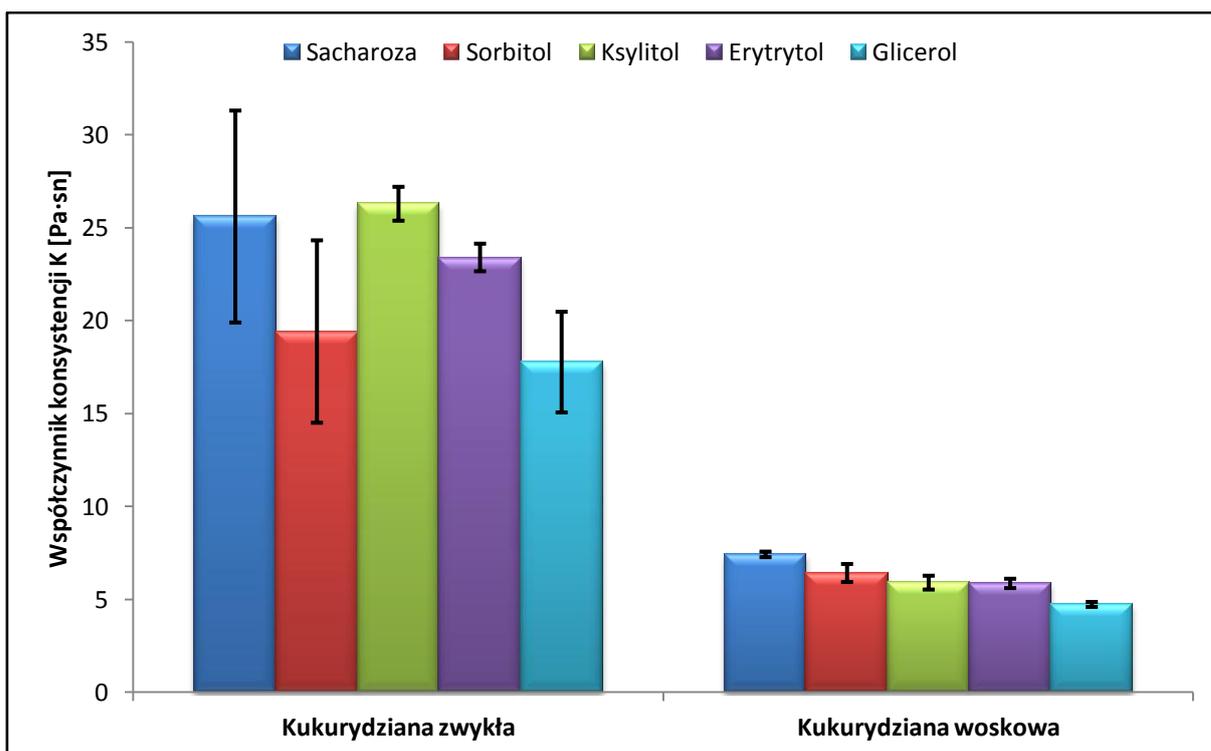
o konieczności prowadzenia oceny właściwości reologicznych skrobi w opraniu o różne metody pomiarowe [Le Thanh-Blicharz in. 2011].



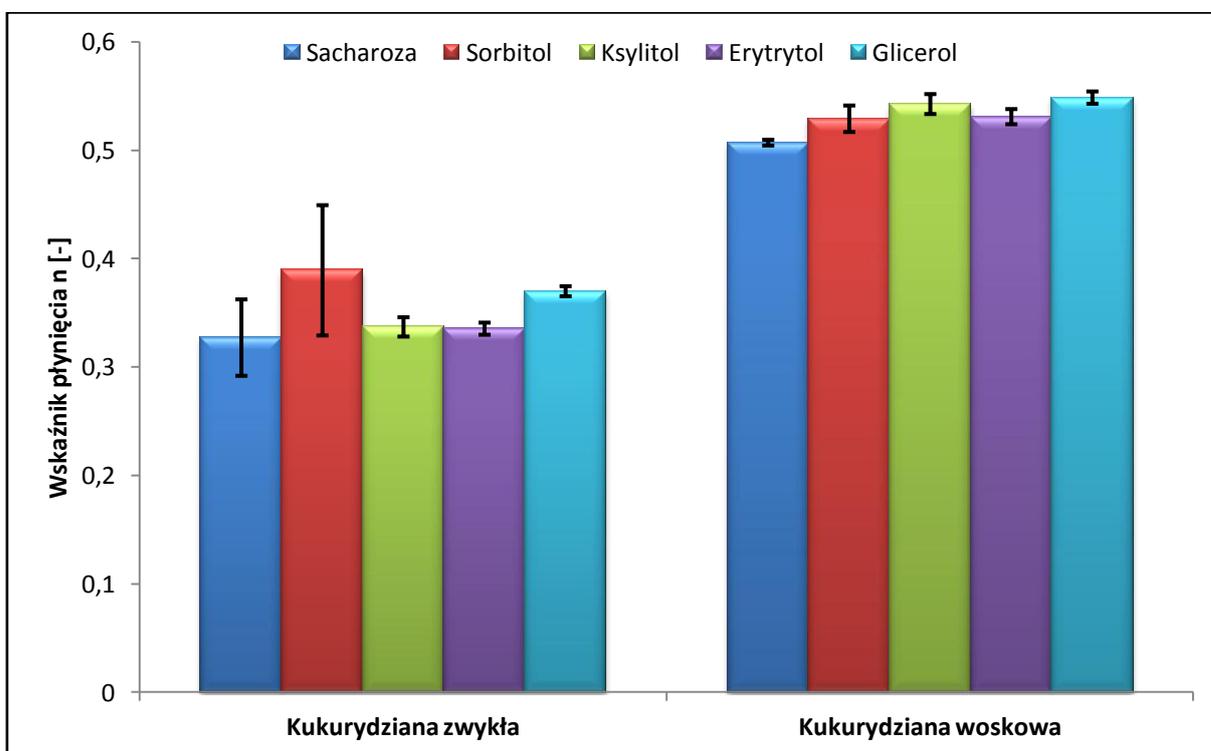
Rysunek 60. Wartości współczynnika konsystencji dla równania Ostwalda de Waele'a, opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia kleików skrobi ziemniaczanych z dodatkiem substancji słodzących



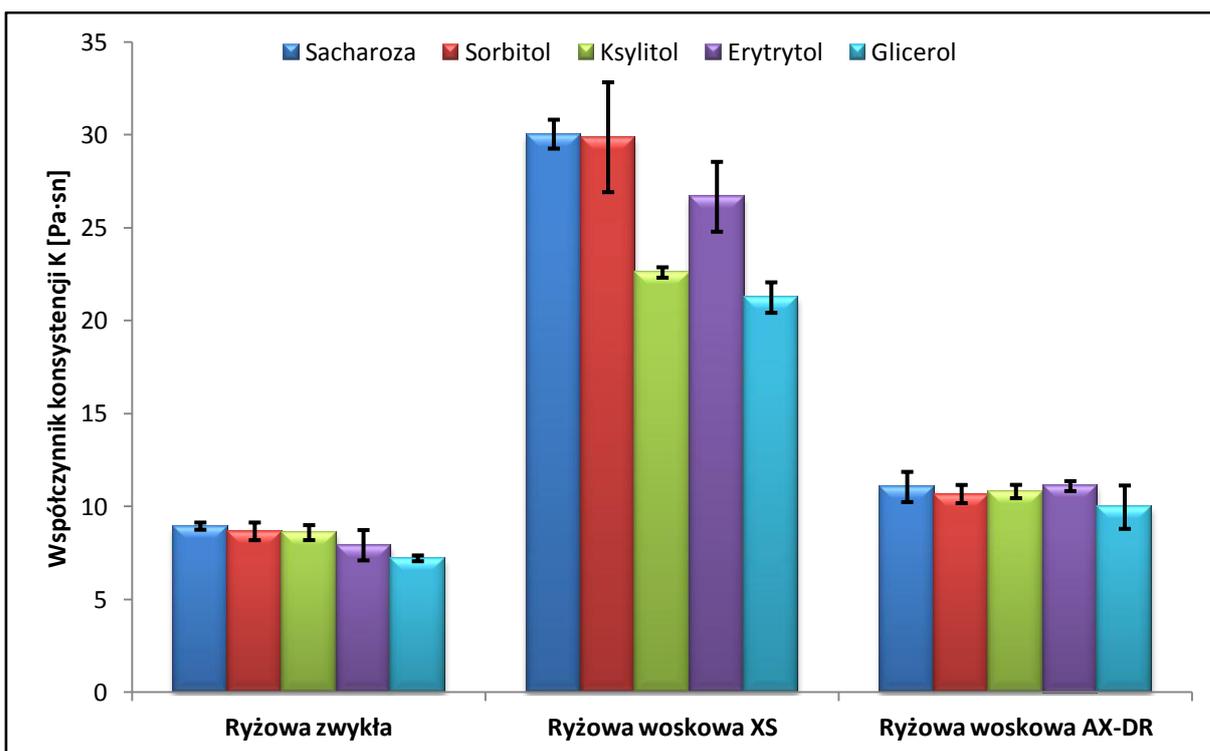
Rysunek 61. Wartości wskaźnika płynięcia dla równania Ostwalda de Waele'a opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia kleików skrobi ziemniaczanych z dodatkiem substancji słodzących



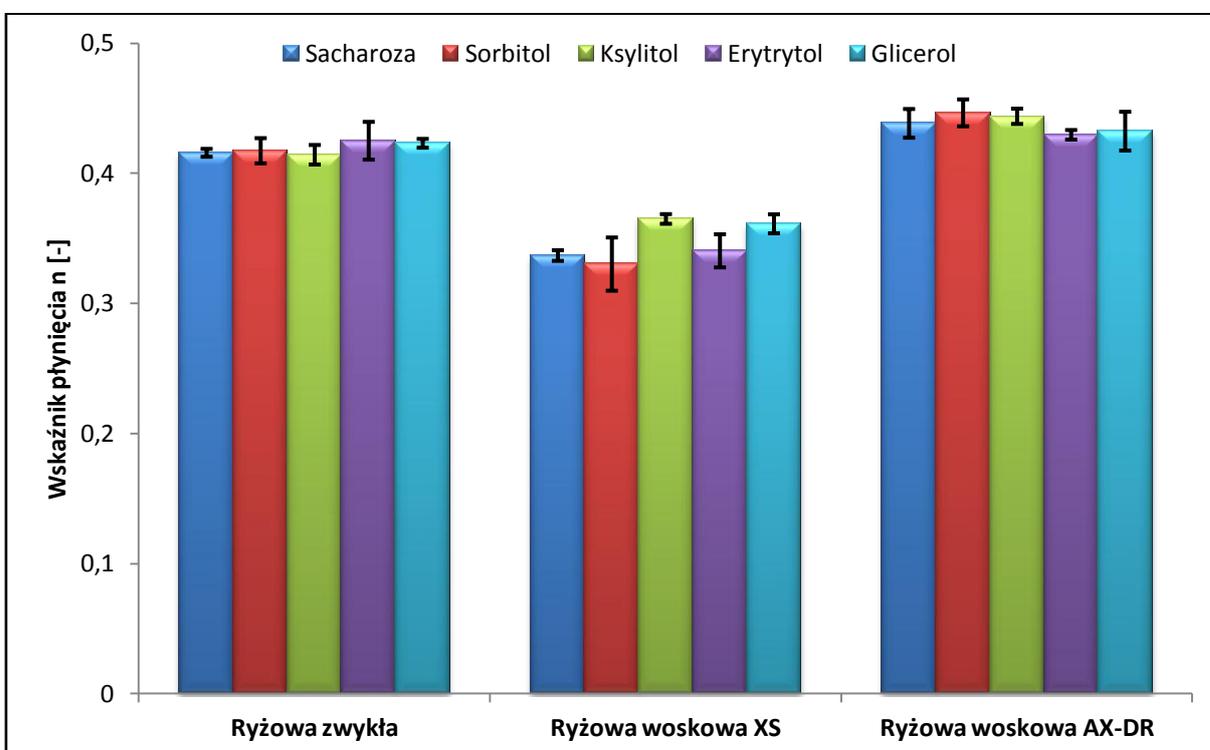
Rysunek 62. Wartości współczynnika konsystencji dla równania Ostwalda de Waele'a, opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia kleików skrobi kukurydzianych z dodatkiem substancji słodzących



Rysunek 63. Wartości wskaźnika płynięcia dla równania Ostwalda de Waele'a opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia kleików skrobi kukurydzianych z dodatkiem substancji słodzących



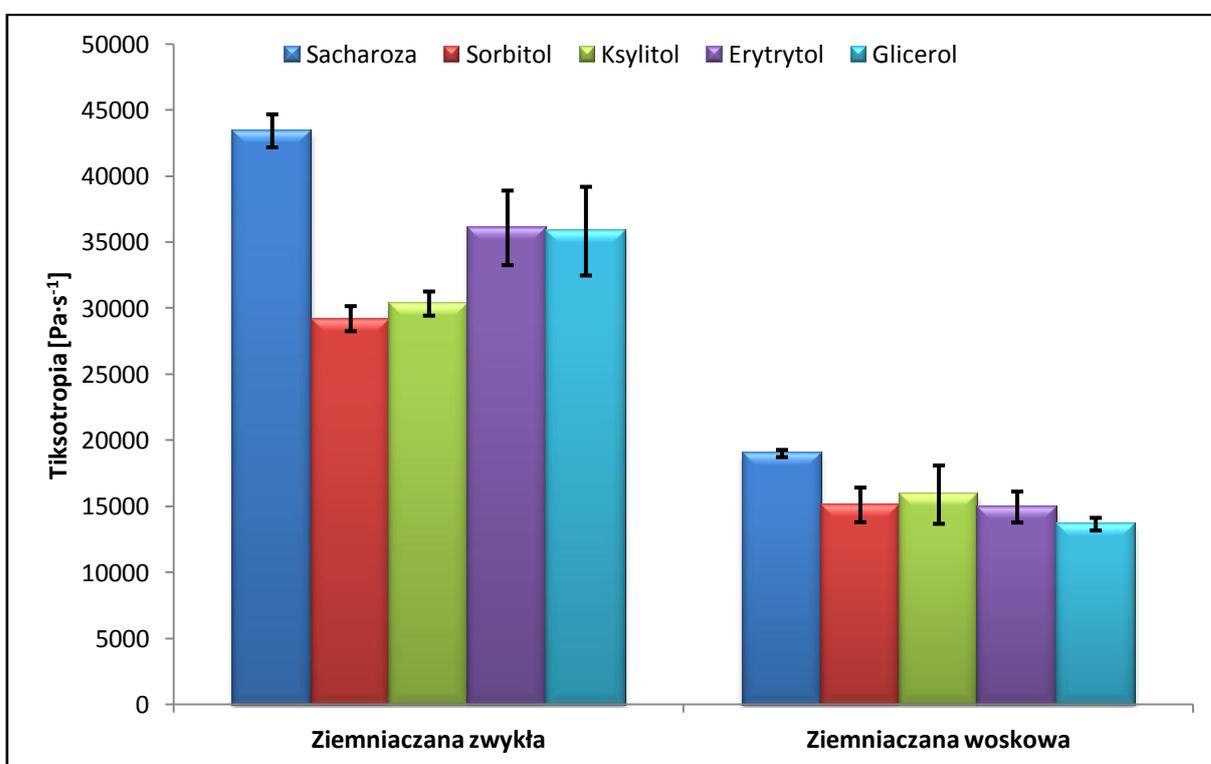
Rysunek 64. Wartości współczynnika konsystencji dla równania Ostwalda de Waele'a, opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia kleików skrobi ryżowych z dodatkiem substancji słodzących



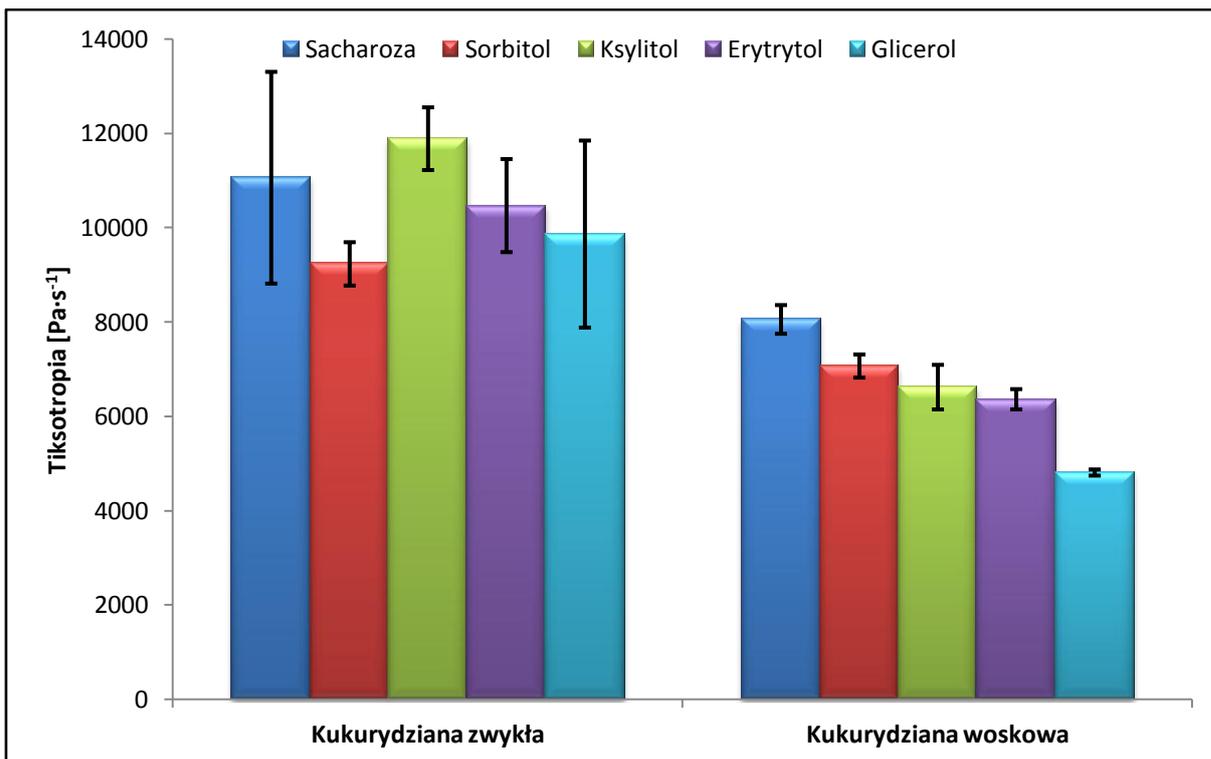
Rysunek 65. Wartości wskaźnika płynięcia dla równania Ostwalda de Waele'a opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia kleików skrobi ryżowych z dodatkiem substancji słodzących

Dodatek badanych substancji słodzących powodował istotne zmiany w powierzchni pętli histerezy tiksotropii badanych kleików (Rys. 66, 67, 68). Dla kleików skrobi ziemniaczanej woskowej oraz ryżowej woskowej XS obserwowano znaczny wzrost energii potrzebnej do zniszczenia struktury tiksotropowej, w porównaniu do kleików skrobiowych bez dodatków. Spadkiem wartości tiksotropii pod wpływem cukru i polioli, charakteryzowały się kleiki skrobi ziemniaczanej zwykłej oraz ryżowej woskowej AX-DR. Z kolei kleiki przygotowane ze skrobi zbożowych zwykłych, charakteryzowały się nieistotnymi statystycznie zmianami w wartościach pola powierzchni histerezy. Właściwości tiksotropowe ostatniego rozpatrywanego kleiku przygotowanego ze skrobi kukurydzianej woskowej były w znaczącej mierze uwarunkowane rodzajem zastosowanej substancji słodzącej.

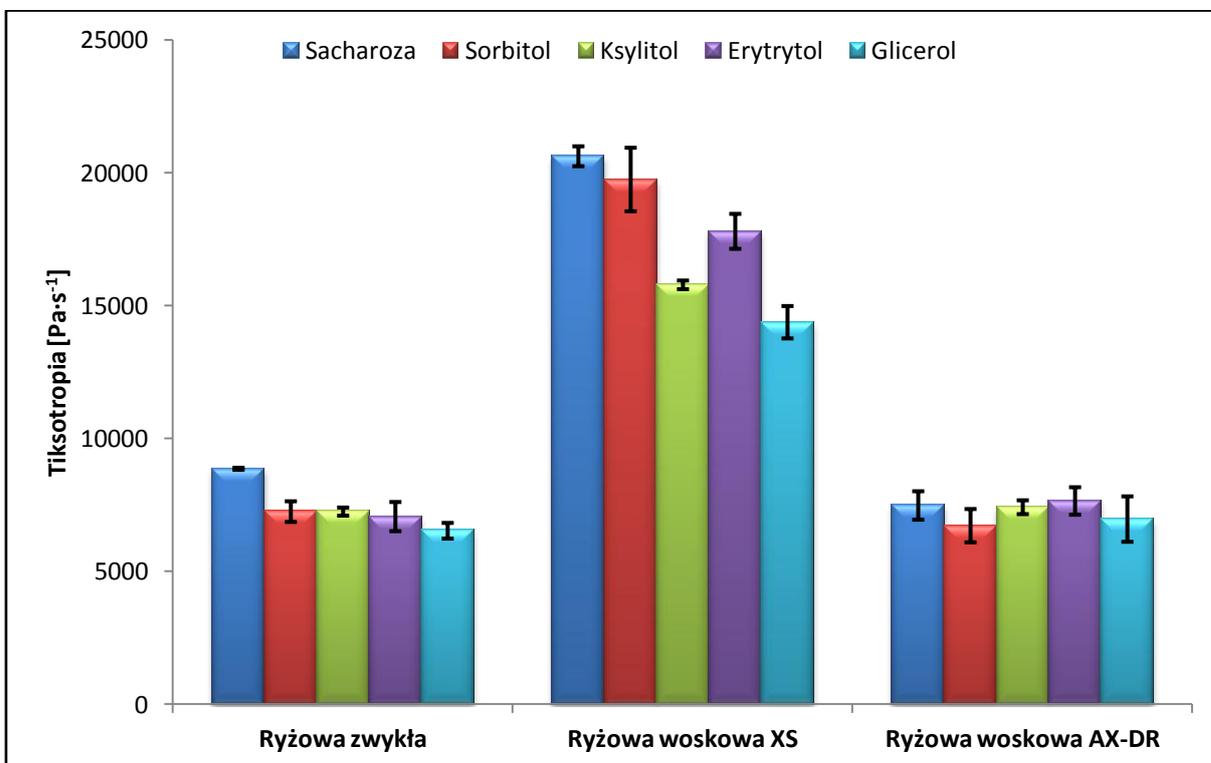
Porównując analizowane substancje słodzące, w przypadku każdej z badanych skrobi, najsilniejszymi właściwościami tiksotropowymi charakteryzowały się kleiki z dodatkiem sacharozy. Struktura tiksotropowa kleików z dodatkiem cukroli była w dużej mierze uzależniona od ilości atomów węgla w ich cząsteczce, a wraz ze spadkiem ich ilości obliczano mniejsze wartości pola powierzchni histerezy. Wyjątek stanowiły skrobie kukurydziana zwykła oraz ryżowa AX-DR, której wartości tiksotropii nie różniły się statystycznie istotnie. Powyższy schemat nie dotyczył także kleików skrobi ziemniaczanej zwykłej, co może być związane z jej szczególnymi właściwościami reologicznymi.



Rysunek 66. Powierzchnie pętli histerezy tiksotropii kleików skrobi ziemniaczanych z dodatkiem substancji słodzących



Rysunek 67. Powierzchnie pętli histerezy tiksotropii kleików skrobi kukurydzianych z dodatkiem substancji słodzących



Rysunek 68. Powierzchnie pętli histerezy tiksotropii kleików skrobi ryżowych z dodatkiem substancji słodzących

#### **4.2.2.3. Uniwersalny Profil Tekstury kleików skrobiowych z dodatkiem substancji słodzących**

Analiza statystyczna parametrów uniwersalnego profilu tekstury kleików skrobiowych z dodatkiem substancji słodzących wskazała na istotne różnice pomiędzy wartościami każdego z badanych wyróżników (Tab. 9). Jednak we wszystkich przypadkach obserwowane zmiany w wartościach parametrów tekstury wynikały z pochodzenia botanicznego skrobi, a nie z dodatku badanych substancji słodzących. Wyjątek stanowił kleik skrobi ryżowej woskowej XS z dodatkiem glicerolu, który charakteryzował się istotnie wyższymi wartościami spójności oraz sprężystości.

Skutkiem dodatku cukru jak i cukroli, była poprawa zdolności teksturotwórczej wszystkich z badanych preparatów skrobiowych. Zmianie nie uległy relacje pomiędzy parametrami uniwersalnego profilu tekstury kleików przygotowanych z różnych rodzajów skrobi. Obserwowano jednak wzrost w wartościach takich wyróżników tekstury jak twardość, adhezyjność i gumowatość. Parametry te wykazywały jednocześnie trend związany z masą molową zastosowanej substancji słodzącej. Najwyższe wartości bezwzględne wspomnianych parametrów tekstury, dla kleików ze skrobi tego samego typu, zaobserwowano dla sacharozy, i kolejno dla sorbitolu, ksylitolu, erytrytolu oraz glicerolu. Potwierdza to wcześniejsze spostrzeżenia, płynące z analizy reologicznej oraz także (choć w mniejszym stopniu) wiskograficznej, dotyczące zależności pomiędzy wpływem zastosowanej substancji słodzącej a jej budową molekularną.

Na podstawie badań uniwersalnego profilu tekstury, w przypadku wykorzystania polioli jako zamienników cukru do produkcji żywności, której tekstura ma być kształtowana z użyciem skrobi, rekomendowane powinno być stosowanie erytrytolu. Wynika to ze zbliżonych profili tekstury kleików niezależne od zastosowanego cukru oraz zdecydowanie niższej wartości energetycznej erytrytolu [Röper i Goossens 1993; Varzakas, Labropoulos i Anestis 2012].

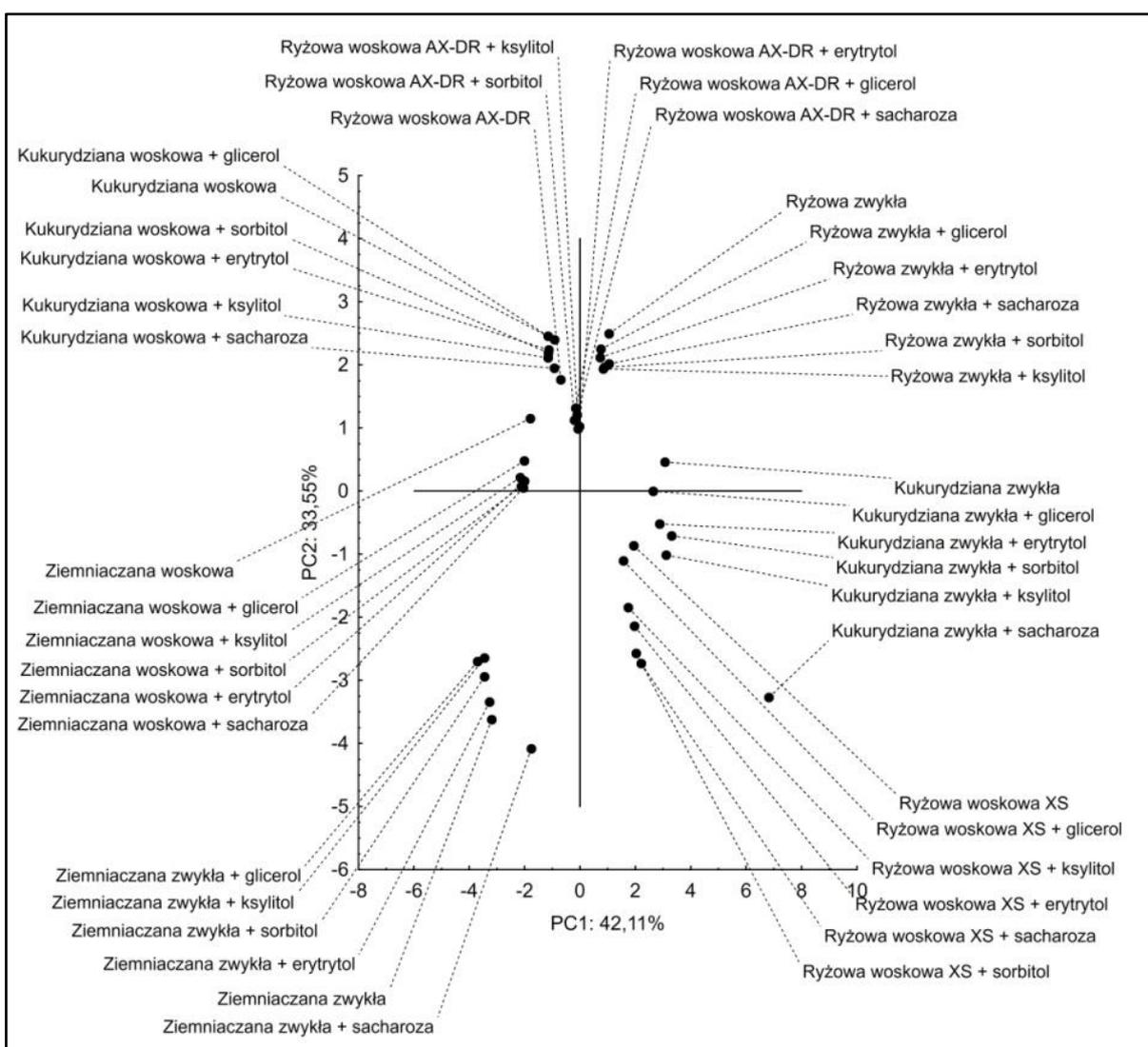
**Tabela 9. Wartości parametrów uniwersalnego profilu tekstury kleików skrobi natywnych z dodatkiem wybranych substancji słodzących**

Skrobia	Substancja słodząca	Twardość [N]	Adhezyjność [N·s]	Spójność [-]	Sprężystość [-]	Gumowatość [N]
Ziemniaczana	Sacharoza	0,50±0,05 <sup>bc</sup>	-0,29±0,02 <sup>a</sup>	0,73±0,02 <sup>abc</sup>	0,96±0,02 <sup>ab</sup>	0,37±0,04 <sup>abcde</sup>
	Sorbitol	0,43±0,04 <sup>abc</sup>	-0,23±0,07 <sup>a</sup>	0,74±0,01 <sup>abc</sup>	0,99±0,01 <sup>bc</sup>	0,32±0,02 <sup>abcd</sup>
	Ksylitol	0,43±0,04 <sup>abc</sup>	-0,23±0,04 <sup>a</sup>	0,73±0,01 <sup>abc</sup>	1,00±0,02 <sup>bc</sup>	0,31±0,02 <sup>abc</sup>
	Erytrytol	0,43±0,04 <sup>abc</sup>	-0,25±0,03 <sup>a</sup>	0,73±0,00 <sup>abc</sup>	0,99±0,02 <sup>bc</sup>	0,32±0,02 <sup>abcd</sup>
	Glicerol	0,41±0,02 <sup>ab</sup>	-0,20±0,03 <sup>a</sup>	0,74±0,00 <sup>abc</sup>	1,00±0,00 <sup>bc</sup>	0,30±0,01 <sup>abc</sup>
Ziemniaczana Woskowa	Sacharoza	0,37±0,00 <sup>ab</sup>	-0,01±0,01 <sup>a</sup>	0,73±0,01 <sup>abc</sup>	1,00±0,00 <sup>bc</sup>	0,27±0,00 <sup>a</sup>
	Sorbitol	0,37±0,00 <sup>ab</sup>	-0,02±0,01 <sup>a</sup>	0,74±0,00 <sup>abc</sup>	1,00±0,00 <sup>bc</sup>	0,27±0,00 <sup>a</sup>
	Ksylitol	0,37±0,00 <sup>ab</sup>	-0,03±0,01 <sup>a</sup>	0,73±0,00 <sup>abc</sup>	1,00±0,00 <sup>bc</sup>	0,27±0,00 <sup>a</sup>
	Erytrytol	0,37±0,01 <sup>ab</sup>	-0,01±0,03 <sup>a</sup>	0,73±0,00 <sup>abc</sup>	1,00±0,00 <sup>bc</sup>	0,27±0,00 <sup>a</sup>
	Glicerol	0,38±0,03 <sup>ab</sup>	-0,06±0,11 <sup>a</sup>	0,74±0,00 <sup>abc</sup>	1,00±0,00 <sup>bc</sup>	0,28±0,02 <sup>a</sup>
Kukurydziana	Sacharoza	1,00±0,14	-3,66±1,07	0,80±0,05 <sup>d</sup>	0,98±0,01 <sup>abc</sup>	0,80±0,16
	Sorbitol	0,67±0,13 <sup>d</sup>	-2,24±1,03 <sup>c</sup>	0,74±0,03 <sup>b</sup>	0,98±0,04 <sup>abc</sup>	0,49±0,08 <sup>e</sup>
	Ksylitol	0,63±0,03 <sup>cd</sup>	-1,69±0,31 <sup>bc</sup>	0,75±0,00 <sup>c</sup>	0,99±0,01 <sup>bc</sup>	0,47±0,03 <sup>de</sup>
	Erytrytol	0,61±0,05 <sup>cd</sup>	-1,46±0,30 <sup>bc</sup>	0,74±0,02 <sup>bc</sup>	0,99±0,02 <sup>bc</sup>	0,45±0,04 <sup>cde</sup>
	Glicerol	0,59±0,02 <sup>cd</sup>	-1,58±0,31 <sup>bc</sup>	0,76±0,00 <sup>cd</sup>	1,01±0,01 <sup>c</sup>	0,45±0,02 <sup>cde</sup>
Kukurydziana Woskowa	Sacharoza	0,37±0,01 <sup>ab</sup>	0,00±0,00 <sup>a</sup>	0,72±0,00 <sup>abc</sup>	0,99±0,02 <sup>bc</sup>	0,27±0,00 <sup>a</sup>
	Sorbitol	0,36±0,00 <sup>a</sup>	0,00±0,00 <sup>a</sup>	0,73±0,02 <sup>abc</sup>	1,00±0,00 <sup>bc</sup>	0,26±0,01 <sup>a</sup>
	Ksylitol	0,36±0,01 <sup>a</sup>	0,00±0,00 <sup>a</sup>	0,73±0,00 <sup>abc</sup>	0,99±0,02 <sup>bc</sup>	0,26±0,01 <sup>a</sup>
	Erytrytol	0,35±0,01 <sup>a</sup>	0,00±0,00 <sup>a</sup>	0,73±0,00 <sup>abc</sup>	1,00±0,00 <sup>bc</sup>	0,26±0,00 <sup>a</sup>
	Glicerol	0,35±0,00 <sup>a</sup>	0,00±0,00 <sup>a</sup>	0,74±0,00 <sup>abc</sup>	1,00±0,00 <sup>bc</sup>	0,26±0,00 <sup>a</sup>
Ryżowa	Sacharoza	0,42±0,01 <sup>abc</sup>	-0,07±0,03 <sup>a</sup>	0,72±0,02 <sup>abc</sup>	0,98±0,00 <sup>abc</sup>	0,30±0,01 <sup>ab</sup>
	Sorbitol	0,43±0,01 <sup>abc</sup>	-0,06±0,01 <sup>a</sup>	0,71±0,02 <sup>abc</sup>	0,98±0,00 <sup>abc</sup>	0,30±0,01 <sup>ab</sup>
	Ksylitol	0,42±0,02 <sup>abc</sup>	-0,07±0,02 <sup>a</sup>	0,71±0,02 <sup>abc</sup>	0,98±0,02 <sup>abc</sup>	0,30±0,01 <sup>ab</sup>
	Erytrytol	0,40±0,01 <sup>abc</sup>	-0,03±0,01 <sup>a</sup>	0,73±0,00 <sup>abc</sup>	0,98±0,01 <sup>abc</sup>	0,29±0,01 <sup>ab</sup>
	Glicerol	0,40±0,02 <sup>abc</sup>	-0,02±0,01 <sup>a</sup>	0,73±0,01 <sup>abc</sup>	0,99±0,01 <sup>bc</sup>	0,29±0,01 <sup>ab</sup>
Ryżowa Woskowa XS	Sacharoza	0,67±0,03 <sup>d</sup>	-1,64±0,30 <sup>bc</sup>	0,71±0,04 <sup>abc</sup>	0,95±0,01 <sup>a</sup>	0,48±0,05 <sup>de</sup>
	Sorbitol	0,63±0,03 <sup>bcd</sup>	-1,80±0,24 <sup>bc</sup>	0,72±0,03 <sup>abc</sup>	0,96±0,01 <sup>ab</sup>	0,45±0,04 <sup>bcd</sup>
	Ksylitol	0,65±0,02 <sup>d</sup>	-1,30±0,13 <sup>b</sup>	0,69±0,04 <sup>a</sup>	0,94±0,03 <sup>a</sup>	0,45±0,03 <sup>bcd</sup>
	Erytrytol	0,64±0,06 <sup>d</sup>	-1,53±0,25 <sup>bc</sup>	0,70±0,02 <sup>a</sup>	0,95±0,02 <sup>a</sup>	0,45±0,04 <sup>bcd</sup>
	Glicerol	0,55±0,02 <sup>bcd</sup>	-1,52±0,20 <sup>bc</sup>	0,76±0,00 <sup>cd</sup>	1,00±0,00 <sup>bc</sup>	0,42±0,01 <sup>abcde</sup>
Ryżowa Woskowa AX-DR	Sacharoza	0,44±0,01 <sup>abc</sup>	-0,04±0,01 <sup>a</sup>	0,70±0,01 <sup>a</sup>	0,97±0,01 <sup>abc</sup>	0,31±0,01 <sup>abc</sup>
	Sorbitol	0,43±0,01 <sup>abc</sup>	-0,04±0,02 <sup>a</sup>	0,71±0,01 <sup>ab</sup>	0,97±0,01 <sup>abc</sup>	0,31±0,01 <sup>abc</sup>
	Ksylitol	0,44±0,01 <sup>abc</sup>	-0,05±0,02 <sup>a</sup>	0,70±0,01 <sup>a</sup>	0,95±0,00 <sup>a</sup>	0,31±0,01 <sup>abc</sup>
	Erytrytol	0,45±0,01 <sup>abc</sup>	-0,04±0,01 <sup>a</sup>	0,70±0,02 <sup>a</sup>	0,96±0,01 <sup>ab</sup>	0,31±0,01 <sup>abc</sup>
	Glicerol	0,42±0,01 <sup>a</sup>	-0,03±0,02 <sup>a</sup>	0,71±0,01 <sup>a</sup>	0,98±0,00 <sup>abc</sup>	0,30±0,01 <sup>abc</sup>

#### 4.2.2.4. Klasyfikacja metodą analizy składowych głównych kleików skrobiowych z dodatkiem substancji słodzących

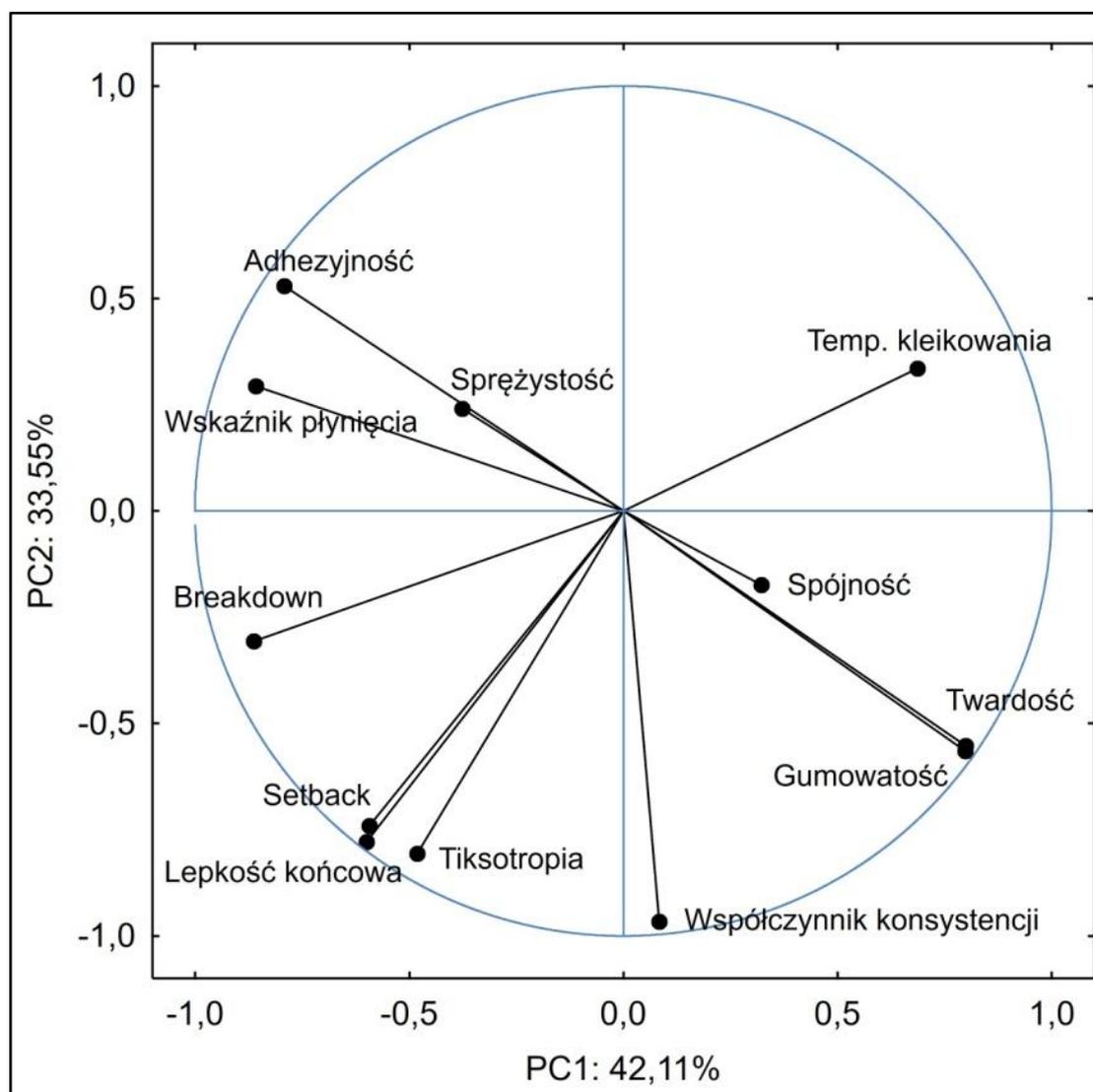
Analiza głównych składowych, potwierdziła wcześniejsze spostrzeżenia o niewielkim wpływie dodatku substancji słodzących na właściwości reologiczne badanych kleików skrobiowych (Rys. 69). Podobnie jak w przypadku dodatku soli spożywczych, największe zmiany spowodowane dodatkiem substancji słodzących obserwowano dla kleików

przygotowanych ze skrobi zwykłych. Kleiki te charakteryzowały się także zróżnicowaniem właściwości reologicznych ze względu na rodzaj dodanej substancji słodzącej. Skrobie odmian woskowych charakteryzowały się bardziej zbliżonymi do siebie wartościami składowych głównych (PC1 i PC2), niezależnie od zastosowanego dodatku. Wyjątek stanowił kleik przygotowany ze skrobi ziemniaczanej woskowej, dla którego obserwowano spadek wartości PC2, na skutek dodatku wszystkich z badanych substancji słodzących. Ponadto podobnie jak w przypadku poprzednich analiz (Rys. 45 i 53), największe różnice w wartościach analizowanych składowych głównych, zaobserwowano pomiędzy kleikiem ze skrobi ziemniaczanej zwykłej a kleikami przygotowanymi z pozostałych preparatów skrobiowych. Potwierdza to po raz kolejny wyjątkowe właściwości reologiczne ziemniaczanej zwykłej.



**Rysunek 69. Rzut przypadków na płaszczyznę głównych składowych dla analizy kleików skrobiowych z dodatkiem substancji słodzących**

Rzut przypadków na płaszczyznę zmiennych, dla analizy kleików skrobiowych z dodatkiem substancji słodzących (Rys. 70), w dużym stopniu przypominał rzut przypadków otrzymany w toku analizy kleików z dodatkiem soli (Rys. 54). Charakteryzowały się one jednak, dwoma istotnymi zmianami. W przypadku kleików skrobiowych z dodatkiem substancji słodzących obserwowano zmniejszenie korelacji pomiędzy współczynnikiem konsystencji Ostwalda de Waele'a a parametrami procesu kleikowania. Jednocześnie występowała silniejsza korelacja pomiędzy wszystkimi z parametrów uniwersalnego profilu tekstury.



Rysunek 70. Rzut zmiennych na płaszczyznę głównych składowych dla analizy kleików skrobiowych z dodatkiem substancji słodzących

#### **4.2.3. Wpływ fortyfikacji jonami metali dwuwartościowych: żelaza, cynku oraz miedzi na właściwości fizykochemiczne skrobi woskowych**

Skrobia jest efektywnym sorbentem jonów metali, dlatego może zostać wykorzystana jako nośnik mikroelementów w procesie fortyfikacji żywności [Śmigielska 2005; Śmigielska, Lewandowicz i Walkowski 2005; Śmigielska i Lewandowicz 2007; Pietrzyk in. 2013; Lewandowicz, Śmigielska i Le Thanh-Blicharz 2014; Śmigielska 2016]. Wzbogacanie skrobi makro- i mikroelementami powoduje jednak znaczące zmiany jej właściwości użytkowych. W szczególności obserwuje się zmiany w barwie preparatów, charakterystyce kleikowania, oraz teksturze i właściwościach reologicznych kleików [Śmigielska 2005; Śmigielska i Lewandowicz 2007; Śmigielska, Białas i Lewandowicz 2008; Śmigielska i Le Thanh-Blicharz 2011; Pietrzyk i in. 2013; Śmigielska 2016].

##### **4.2.3.1. Efektywność adsorpcji jonów metali na skrobiach woskowych**

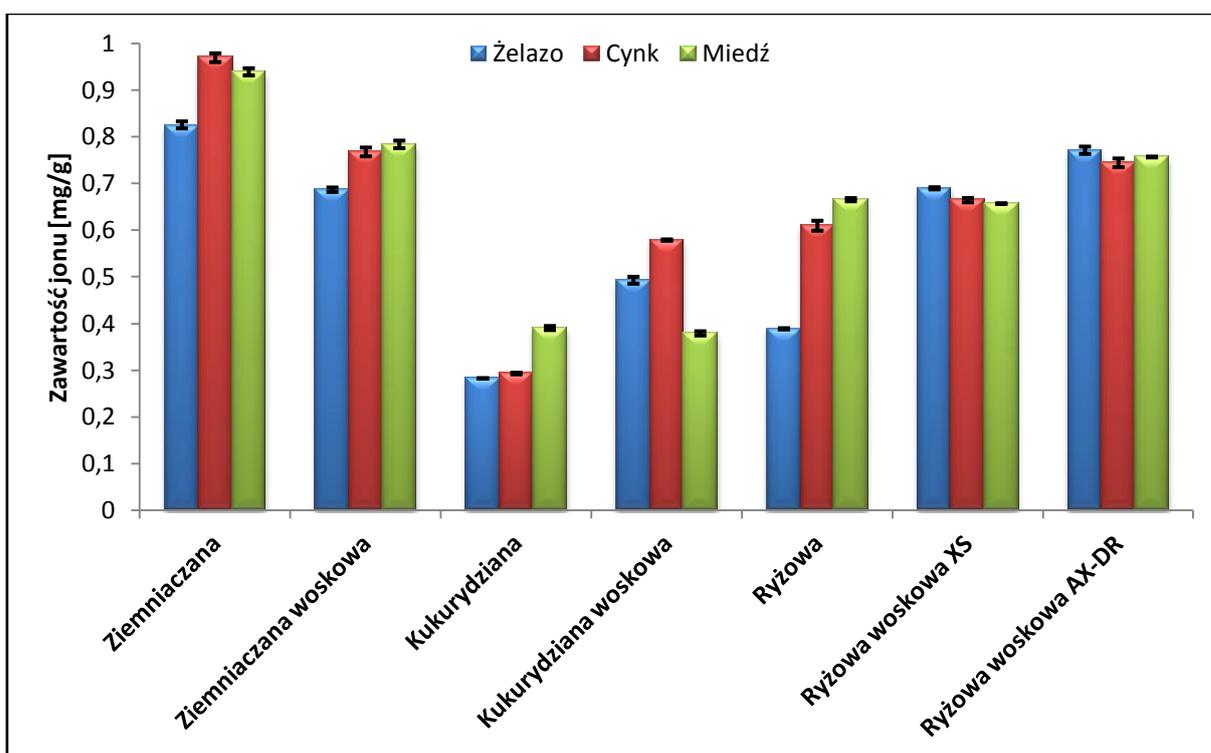
Kluczowym warunkiem decydującym o przydatności danego preparatu skrobiowego jako nośnika mikroelementów, jest efektywność adsorpcji jonów metali, która została przedstawiona na rysunku 71. Najwyższą zdolnością do pochłaniania wszystkich z analizowanych jonów metali dwuwartościowych charakteryzowały się skrobie ziemniaczane. Potwierdza to spostrzeżenia innych badaczy o znacznie lepszej zdolności do adsorpcji skrobi ziemniaczanej w porównaniu do skrobi z innych surowców [Śmigielska i Le Thanh-Blicharz 2011; Pietrzyk i in. 2013; Lewandowicz, Śmigielska i Le Thanh-Blicharz 2014]. Wyższa zawartość jonów metali w skrobi ziemniaczanej zwykłej w porównaniu z odmianą woskową, mogła wynikać z różnic w zawartości fosforu, co jest związane z wpływem reszt kwasu ortofosforowego na właściwości jonowymienne skrobi ziemniaczanej [Śmigielska 2005].

Wysoką zawartością badanych jonów metali charakteryzowały się również skrobie pozyskane z ryżu, co może być związane z występowaniem dużej powierzchni sorpcyjnej wynikającej z morfologii granulek skrobiowych tego gatunku. Jednak w przypadku obu skrobi zbożowych, preparaty pozyskane z odmian woskowych charakteryzowały się wyższą zdolnością sorpcyjną aniżeli odpowiadające im odmiany zwykłe, co było szczególnie widoczne na przykładzie jonów żelaza(II). Obserwowana zależność potwierdza teorie

o złożoności i mnogości mechanizmów wiązania związków nieorganicznych przez skrobię [Śmigielka 2005].

Skrobie kukurydziane (zwykła oraz woskowa) charakteryzowały się zdecydowanie słabszą zdolnością do wiązania jonów badanych metali. Z tego względu możliwości ich wykorzystania jako nośnika w procesie fortyfikacji żywności są ograniczone, wyjątek stanowią produkty o wysokiej zawartości skrobi.

Badane skrobie ze względu na pochodzenie botaniczne oraz w mniejszym stopniu odmianę, charakteryzowały się zróżnicowaną zdolnością do adsorpcji poszczególnych typów metali. Skrobie ziemniaczane adsorbowały istotnie mniej żelaza niż cynku czy miedzi, a odwrotna zależność występowała w przypadku skrobi ryżowych woskowych (XS i AX-DR). Niewielkie różnice obserwowano jedynie w efektywności sorpcji cynku i miedzi, wyjątek stanowiły skrobie kukurydziane.



Rysunek 71. Efektywność adsorpcji jonów metali dwuwartościowych na skrobiach natywnych

#### **4.2.3.2. Barwa preparatów skrobi woskowych fortyfikowanych jonami metali dwuwartościowych**

Na skutek adsorpcji jonów metali nastąpiła istotna zmiana barwy badanych preparatów skrobiowych (Tab. 10). Siła oddziaływania poszczególnych jonów na barwę skrobi, która jest związana z wartością  $\Delta E$  (wyrażoną w porównaniu do skrobi natywnej), rosła w szeregu: cynk < miedź < żelazo.

Zmiana barwy preparatów fortyfikowanych jonami żelaza była związana z pochodzeniem botanicznym skrobi. W przypadku skrobi ziemniaczanych i ryżowych, różnica w barwie wynikała ze znaczącego wzrostu wartości parametru jej żółtej składowej ( $b+$ ). Z kolei zmiana barwy natywnie żółtawych skrobi kukurydzianych była spowodowana obniżeniem jasności ( $L$ ). Zależność ta najprawdopodobniej miała związek ze znacznymi różnicami w efektywności adsorpcji jonów żelaza skrobi ziemniaczanych i ryżowych w porównaniu z kukurydzianymi (Rys. 71). Na skutek adsorpcji jonów miedzi, niezależnie od rodzaju skrobi jako sorbentu, obserwowano zmianę barwy w kierunku odcienia niebieskiego. Wiązało się to ze znaczącym wzrostem wartości bezwzględnej parametru niebieskiej składowej barwy ( $b-$ ). Adsorpcja jonów miedzi przez badane skrobie, prowadziła jednocześnie do obniżenia jasności oraz zbliżenia wartości parametru „ $a$ ” do zera, co dodatkowo może intensyfikować sensoryczne postrzeganie tych preparatów jako niebieskich. Ze względu na niewielkie różnice pomiędzy analizowanymi próbkami, niezwykle trudne jest określenie zmian w barwie preparatów skrobiowych, wynikających z fortyfikacji jonami cynku. Interesujący jest jednak fakt zbliżenia wartości składowych barwy  $a$  i  $b$  oraz wzrost jasności skrobi ziemniaczanej zwykłej z dodatkiem cynku, co świadczy w „wybieleniu” tego preparatu. Obserwowana zależność może być związana z największą efektywnością adsorpcji tego jonu na tej skrobi spośród wszystkich preparatów [Lewandowicz, Śmigielska i Le Thanh-Blicharz 2014]

Niewielkie różnice w barwie skrobi fortyfikowanych cynkiem pozwalają na rekomendacje tego typu preparatów w produkcji żywności. Zmiana barwy skrobi na skutek adsorpcji jonów żelaza oraz miedzi, może powodować ograniczenia w zastosowaniu tych preparatów do zagęszczania produktów, które charakteryzują się niezbyt intensywnym zabarwieniem.

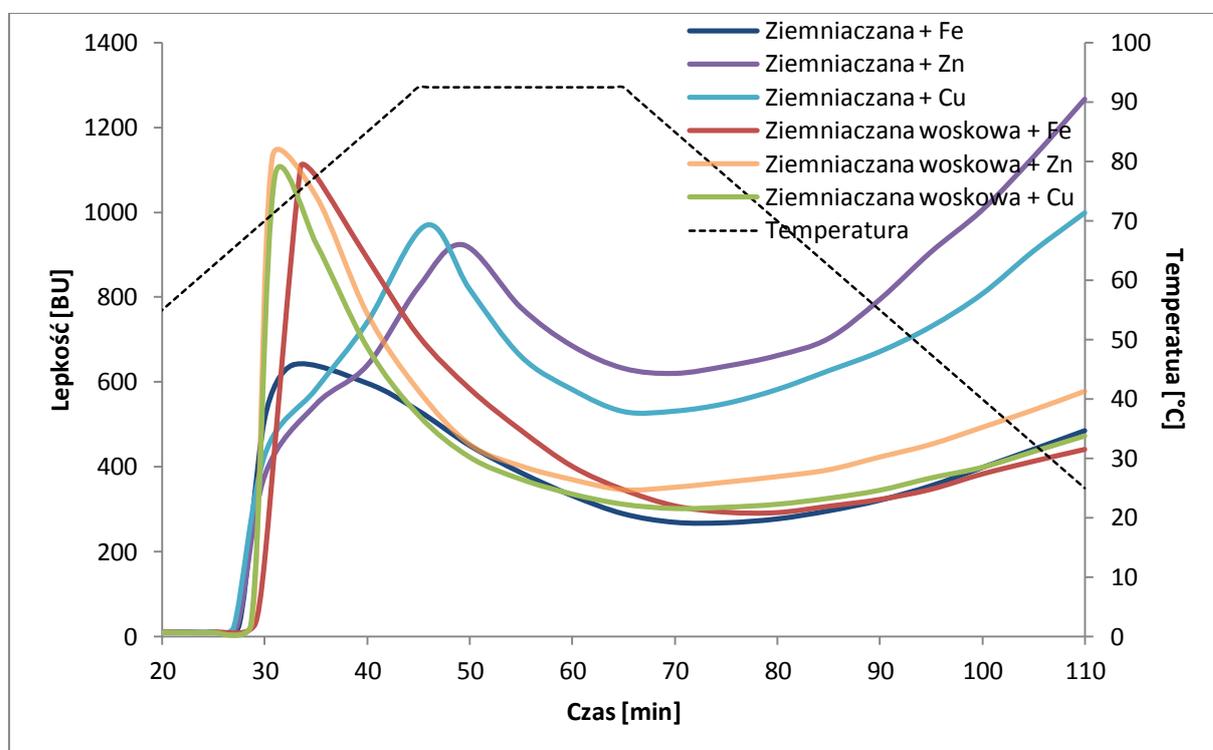
**Tabela 10. Parametry barwy w przestrzeni CIE L\*a\*b\* skrobi fortyfikowanych jonami metali dwuwartościowych**

Skrobia	Jony metalu	L*	a*	b*	ΔE
Ziemniaczana	Fe	89,21±0,01	-2,71±0,00	6,20±0,01	6,49
	Zn	94,28±0,01 <sup>b</sup>	-1,46±0,02	1,63±0,01	0,48
	Cu	91,83±0,01	-4,10±0,03	1,20±0,02	3,38
Ziemniaczana Woskowa	Fe	91,27±0,00	-2,53±0,01	6,39±0,01	5,91
	Zn	93,92±0,01	-1,27±0,00 <sup>a</sup>	1,05±0,01	0,33
	Cu	92,49±0,01	-4,00±0,04	0,17±0,03	3,33
Kukurydziana	Fe	93,10±0,00	-2,44±0,01	4,37±0,01	2,15
	Zn	93,89±0,01	-2,59±0,01	5,02±0,01	1,14
	Cu	93,40±0,00 <sup>a</sup>	-3,06±0,01 <sup>e</sup>	4,17±0,01	2,12
Kukurydziana Woskowa	Fe	92,64±0,01	-1,58±0,01 <sup>c</sup>	2,61±0,00	2,19
	Zn	92,71±0,01	-1,56±0,00 <sup>c</sup>	2,38±0,01	2,17
	Cu	93,42±0,00 <sup>a</sup>	-2,30±0,00	1,84±0,01	1,83
Ryżowa	Fe	94,17±0,00	-1,59±0,02 <sup>c</sup>	1,90±0,00	1,80
	Zn	94,30±0,01 <sup>b</sup>	-1,25±0,01 <sup>a</sup>	0,83±0,01	1,04
	Cu	92,17±0,00	-2,20±0,03	1,79±0,01	3,49
Ryżowa Woskowa XS	Fe	92,13±0,01	-1,15±0,03	5,81±0,01	5,41
	Zn	94,42±0,00	-1,37±0,00 <sup>b</sup>	1,39±0,01	0,58
	Cu	93,19±0,01	-2,97±0,01 <sup>d</sup>	0,64±0,00	2,49
Ryżowa Woskowa AX-DR	Fe	90,87±0,01	-0,98±0,01	6,28±0,00	6,65
	Zn	93,83±0,01	-1,40±0,01 <sup>b</sup>	1,30±0,00	1,25
	Cu	92,87±0,01	-3,01±0,01 <sup>de</sup>	0,25±0,01	2,89

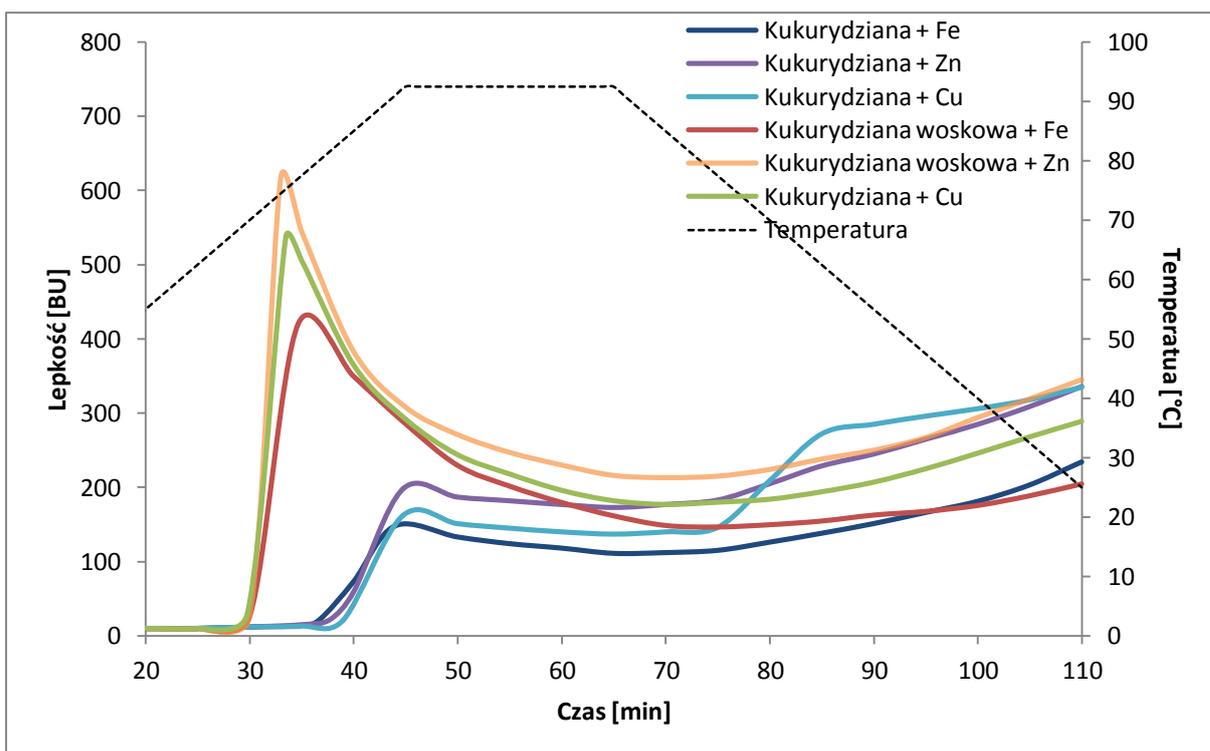
#### 4.2.3.3. Charakterystyka kleikowania zawiesin skrobiowych fortyfikowanych jonami metali dwuwartościowych

Adsorpcja jonów metali dwuwartościowych prowadziła do istotnych zmian w charakterystyce kleikowania wszystkich badanych skrobi (Rys. 72, 73, 74 i 75). Obserwowane różnice były w równym stopniu zależne od odmiany oraz pochodzenia botanicznego skrobi jak i rodzaju jonu wykorzystanego do wzbogacania. Najbardziej spektakularne zmiany dotyczyły skrobi ziemniaczanej zwykłej z dodatkiem cynku oraz miedzi, a także skrobi ryżowej zwykłej, w przypadku których nastąpiła zmiana typu przebiegu krzywej kleikowania. W przypadku tej pierwszej obserwowano zmianę z typu kleikowania z high type na charakterystyczny dla zawiesin natywnej skrobi ziemniaczanej o stężeniu 3,3% z dwuetapowym tempem wzrostu lepkości. Fortyfikacja żelazem tej drugiej prowadziła do zmiany z charakterystycznego dla skrobi zbożowych II typu kleikowania na typ I, którym charakteryzują się natywne skrobie pozyskiwane z bulw oraz odmian woskowych.

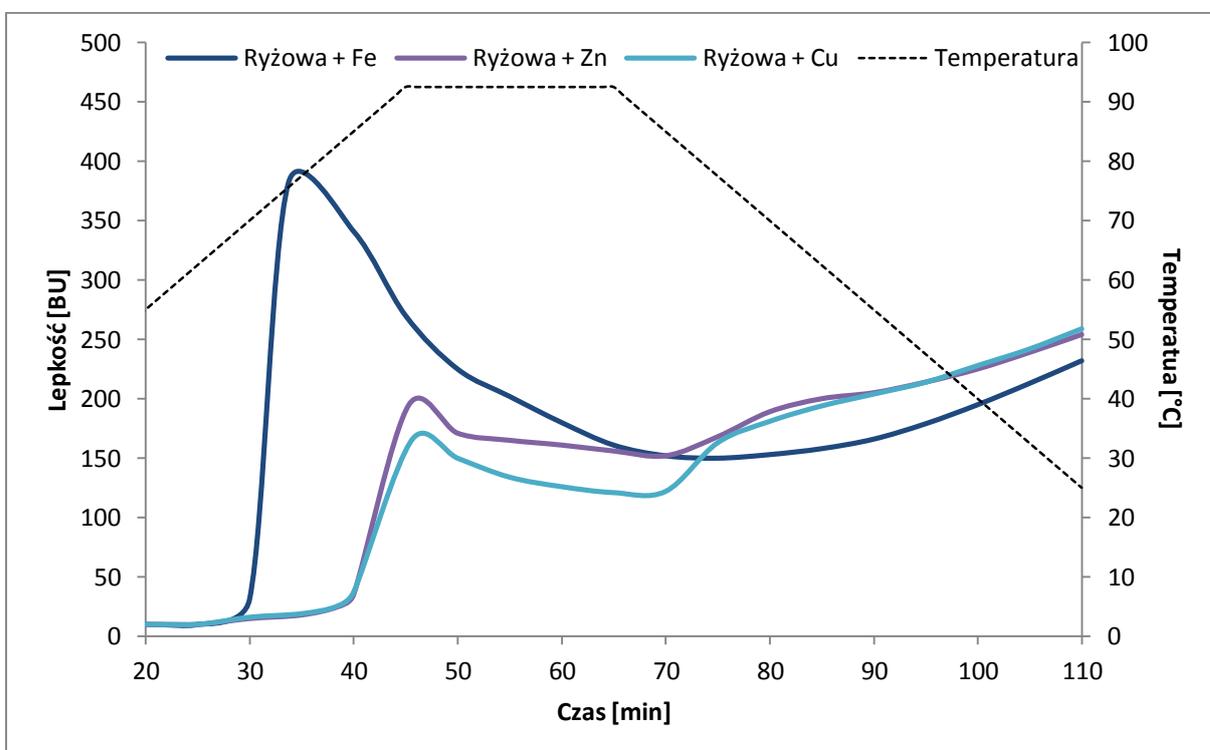
Siła oddziaływania analizowanych jonów metali dwuwartościowych na przebieg kleikowania zawiesin skrobiowych rosła w szeregu: cynk < miedź < żelazo. Zdecydowanie silniejszy wpływ tego ostatniego mógł być spowodowany procesem utlenianiem jonów  $Fe^{2+}$  do  $Fe^{3+}$ , który może zachodzić podczas fortyfikacji skrobi. Sposób oddziaływania poszczególnych jonów był zależny od rodzaju i odmiany surowca skrobiowego, co jednak nie było spowodowane różnicami w efektywności adsorpcji między nimi. Na skutek fortyfikacji, temperatura kleikowania zawiesin skrobi zbożowych zwykłych ulegała obniżeniu, a jedynie niewielkie jej zmiany obserwowano w przypadku odmian woskowych. Z kolei wszystkie warianty fortyfikowanej skrobi ziemniaczanej, charakteryzowały się podwyższoną temperaturą kleikowania, niezależnie od zastosowanego jonu. W odniesieniu do lepkości końcowej badanych kleików, niezależnie od odmiany czy pochodzenia botanicznego skrobi, znaczący jej spadek obserwowano dla wszystkich preparatów fortyfikowanych jonami żelaza. Wysycanie jonami cynku, jako jedyne powodowało podwyższenie lepkości końcowej, co dotyczyło kleików skrobi zwykłych: ziemniaczanej oraz kukurydzianej. Natomiast lepkość końcowa kleików fortyfikowanych jonami miedzi i cynku była zbliżona dla odpowiadających sobie wariantów skrobi ryżowych.



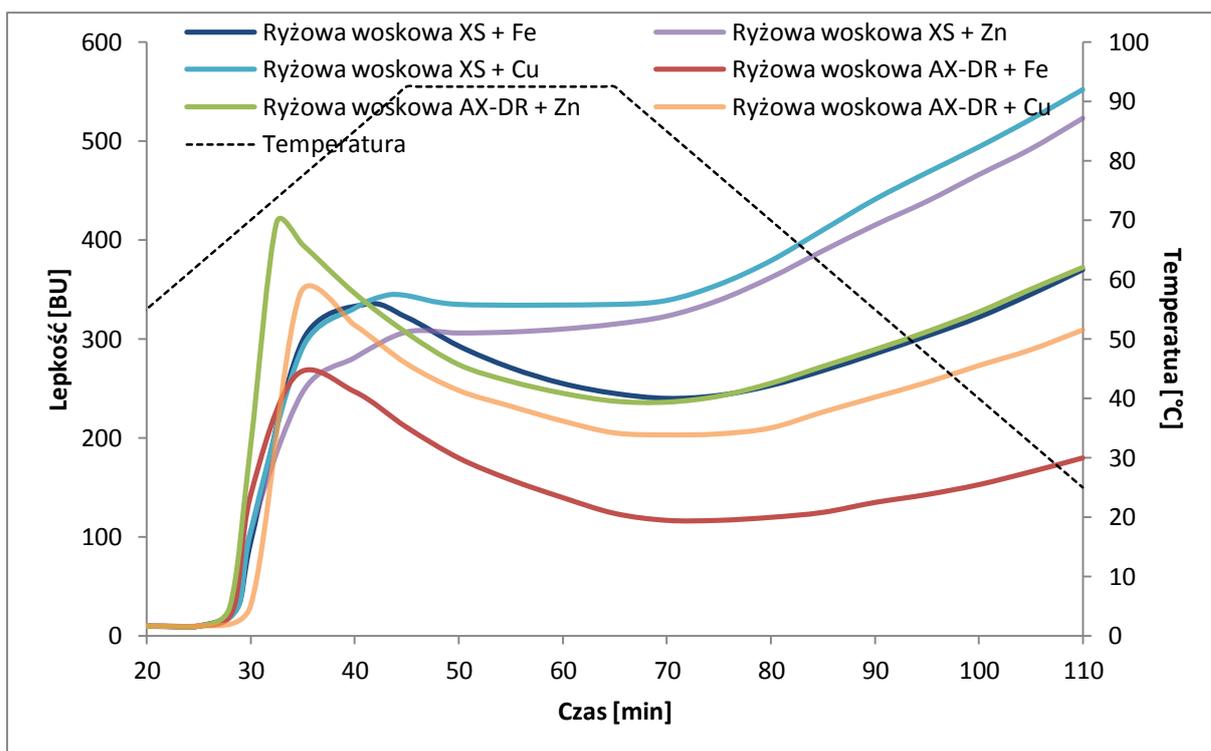
Rysunek 72. Przebieg kleikowania 5% zawiesin skrobi ziemniaczanych wzbogaconych jonami metali dwuwartościowych



Rysunek 73. Przebieg kleikowania 5% zawiesin skrobi kukurydzianych wzbogaconych jonami metali dwuwartościowych



Rysunek 74. Przebieg kleikowania 5% zawiesin skrobi ryżowych zwykłych wzbogaconych jonami metali dwuwartościowych



**Rysunek 75. Przebieg kleikowania 5% zawiesin skrobi ryżowych woskowych wzbogaconych jonami metali dwuwartościowych**

#### 4.2.3.4. Właściwości reologiczne kleików skrobiowych fortyfikowanych jonami metali dwuwartościowych

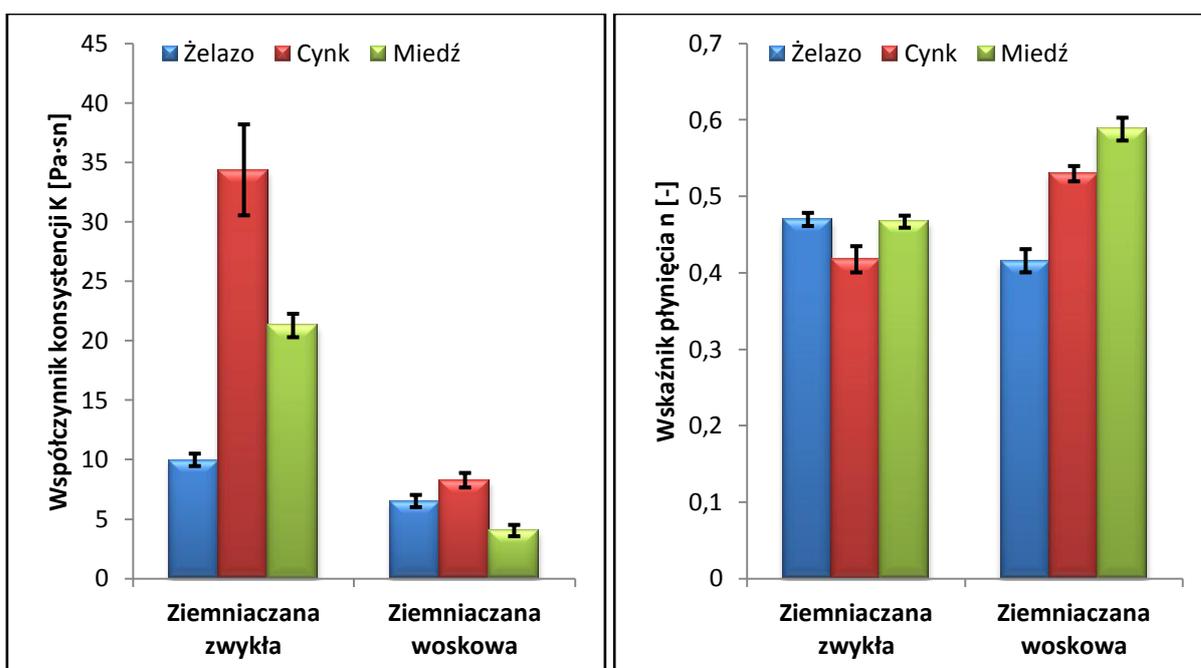
Na rysunkach 76, 77 oraz 78 przedstawiono parametry równania Ostwalda de Waele'a, którym opisano krzywe płynięcia badanych kleików skrobiowych fortyfikowanych jonami metali dwuwartościowych. Podobnie jak w przypadku poprzednich analiz wykorzystany model charakteryzował się bardzo dobrym dopasowaniem do danych eksperymentalnych, a współczynnik determinacji  $R^2$  przyjmował wartości większe od 0,98.

Rodzaj zastosowanego jonu do fortyfikacji miał znaczący wpływ na obserwowane wartości współczynnika konsystencji badanych kleików skrobiowych. Analogiczne do poprzedzających badań, siła oddziaływania poszczególnych jonów rosła w szeregu cynk < miedź < żelazo. Dodatek cynku nie powodował istotnych statystycznie zmian wartości współczynnika konsystencji, jedyny wyjątek dotyczył kleiku skrobi ryżowej woskowej XS, dla którego obserwowano spadek lepkości. Fortyfikacja miedzią powodowała znaczący spadek wartości współczynnika konsystencji, wyjątek stanowiły kleiki skrobi ryżowych, których lepkość była stabilna. Tożsama obserwacja dotycząca tych kleików odnosiła się do lepkości końcowej w badaniu wiskograficznym. Największy spadek współczynnika

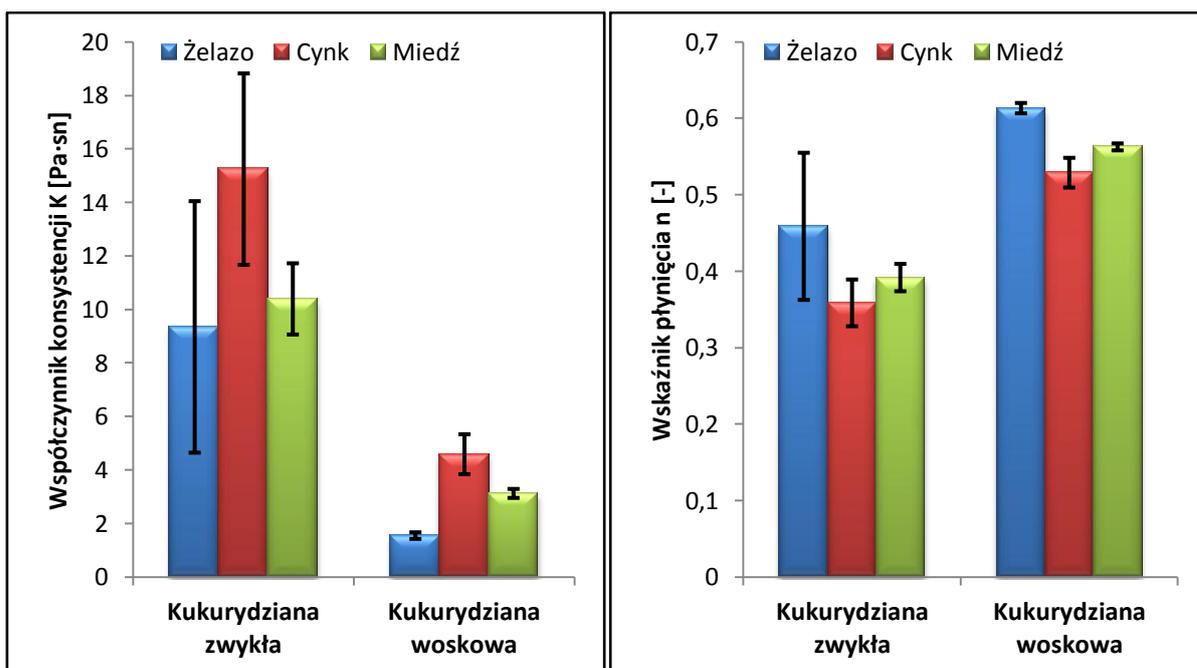
konsystencji, występował wśród kleików fortyfikowanych jonami żelaza, który dla większości obserwacji był ponad dwukrotny niższy w porównaniu do kleików skrobi fortyfikowanych cynkiem i miedzią.

Zmiany w wartościach wskaźnika płynięcia fortyfikowanych kleików skrobiowych były ściśle związane ze zmianami współczynnika konsystencji. Wraz ze wzrostem lepkości, który manifestował się zwiększeniem wartości parametru  $K$ , obserwowany był spadek zbieżności z przepływem newtonowskim. W porównaniu do kleików skrobi nie poddanej procesowi wzbogacania (Rys. 29), większość próbek fortyfikowanych charakteryzowała się wyższą wartością wskaźnika płynięcia. Niewielkie różnice obserwowano jednak dla kleików skrobiowych fortyfikowanych cynkiem, co było spowodowane brakiem znaczących różnic w ich lepkości. Powyższe obserwacje mogą prowadzić do wniosku, tożsamego jak w przypadku analizy wiskograficznej, o niewielkim wpływie ilości zaabsorbowanych jonów na właściwości reologiczne kleiku skrobiowego.

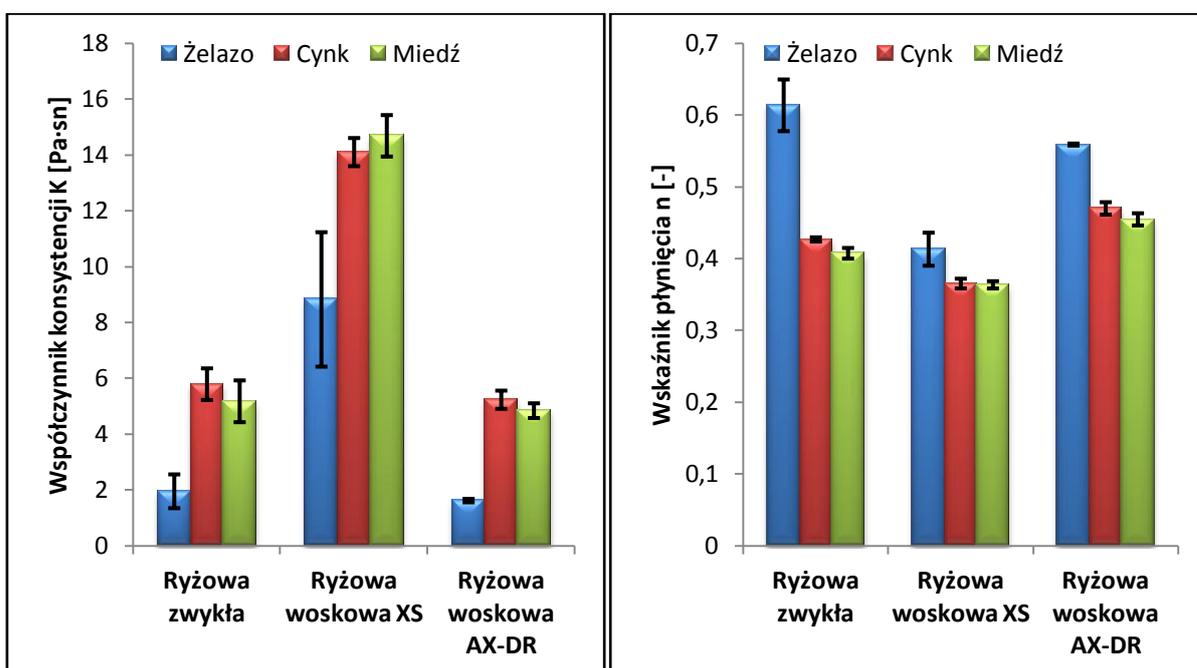
Silne oddziaływanie jonów żelaza na charakterystykę płynięcia kleików skrobiowych może powodować znaczące problemy w komercyjnym zastosowaniu tego typu preparatów. Wyjątek stanowi skrobia ziemniaczana woskowa, która charakteryzowała się najmniejszym relatywnym oraz wartościowym spadkiem współczynnika konsystencji. Ponadto cechowała się ona wysokim współczynnikiem adsorpcji jonów żelaza oraz relatywnie niewielkim spadkiem lepkości końcowej w badaniu przy użyciu wiskografu Brabendera.



Rysunek 76. Wartości parametrów równania Ostwalda de Waele'a, opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia kleików skrobi ziemniaczanych fortyfikowanych jonami metali dwuwartościowych



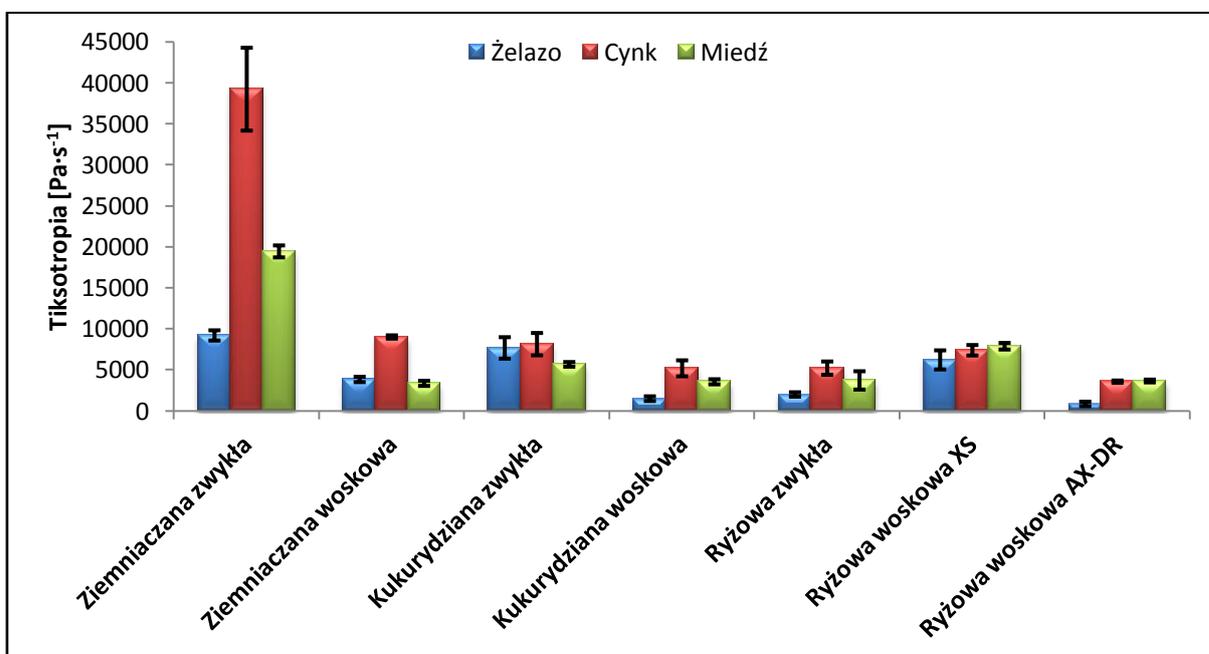
Rysunek 77. Wartości parametrów równania Ostwalda de Waele'a, opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia kleików skrobi kukurydzianych fortyfikowanych jonami metali dwuwartościowych



Rysunek 78. Wartości parametrów równania Ostwalda de Waele'a, opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia kleików skrobi ryżowych fortyfikowanych jonami metali dwuwartościowych

Fortyfikacja jonami metali dwuwartościowych powodowała istotne zmiany w powierzchni pętli histerezy tiksotropii badanych kleików (Rys. 79). Podobnie do różnic obserwowanych między wartościami parametrów równania Ostwalda de Waele'a, siła

oddziaływania poszczególnych jonów rosła w szeregu cynk < miedź < żelazo. W przypadku wszystkich badanych kleików skrobiowych, z wyjątkiem tych przygotowanych ze skrobi ryżowych woskowych, dodatek cynku nie powodował statystycznie istotnych zmian pola powierzchni histerezy tiksotropii. Fortyfikacja jonami miedzi powodowała obniżenie wartości tiksotropii. Wyjątek stanowiła skrobia woskowa XS, której wszystkie z fortyfikowanych kleików charakteryzowały się podwyższoną wartością tego parametru. Najsilniejsze obniżenie energii struktury tiksotropowej obserwowano dla kleików skrobi fortyfikowanych żelazem, co było związane z istotnym obniżeniem ich lepkości. Wyjątek stanowiła skrobia kukurydziana zwykła, której pętla histerezy obliczona dla wszystkich wariantów, nie różniła się statystycznie, co wynikało z dużego rozrzutu wyników związanego z silną tendencją do żelowania tej skrobi.



Rysunek 79. Powierzchnie pętli histerezy tiksotropii kleików skrobi fortyfikowanych jonami metali dwuwartościowych

#### 4.2.3.5. Uniwersalny profil tekstury kleików skrobiowych fortyfikowanych jonami metali dwuwartościowych

Statystyczna analiza danych dla uniwersalnego profilu tekstury kleików przygotowanych ze skrobi fortyfikowanych, wykazała brak istotnego wpływu jonu wzbogacającego na jego parametry (Tab. 11). Jedyne wyjątek dotyczył kleiku skrobi ryżowej woskowej XS fortyfikowanej żelazem, który charakteryzował się istotnie niższą adhezywnością, w porównaniu do kleików skrobi ryżowej woskowej XS fortyfikowanej

miedzią czy cynkiem. Z pominięciem obu skrobi ryżowych woskowych fortyfikowanych żelazem, adsorpcja jonów dwuwartościowych prowadziła do podwyższenia wartości bezwzględnych parametrów uniwersalnego profilu tekstury. Szczególnie wyraźne różnice dotyczyły twardości oraz sensorycznie negatywnie postrzeganej przez konsumentów adhezji i gumowatości. Pozostałe z analizowanych parametrów profilu tekstury (spójność i sprężystość) cechowała zmienność przypadkowa.

Obserwowana charakterystyka uniwersalnego profilu tekstury kleików skrobi fortyfikowanych, w odniesieniu do wyników badań reologicznych oraz wiskograficznych, może świadczyć o niewielkiej przydatności instrumentalnej metody profilowania tekstury w analizie kleików skrobiowych.

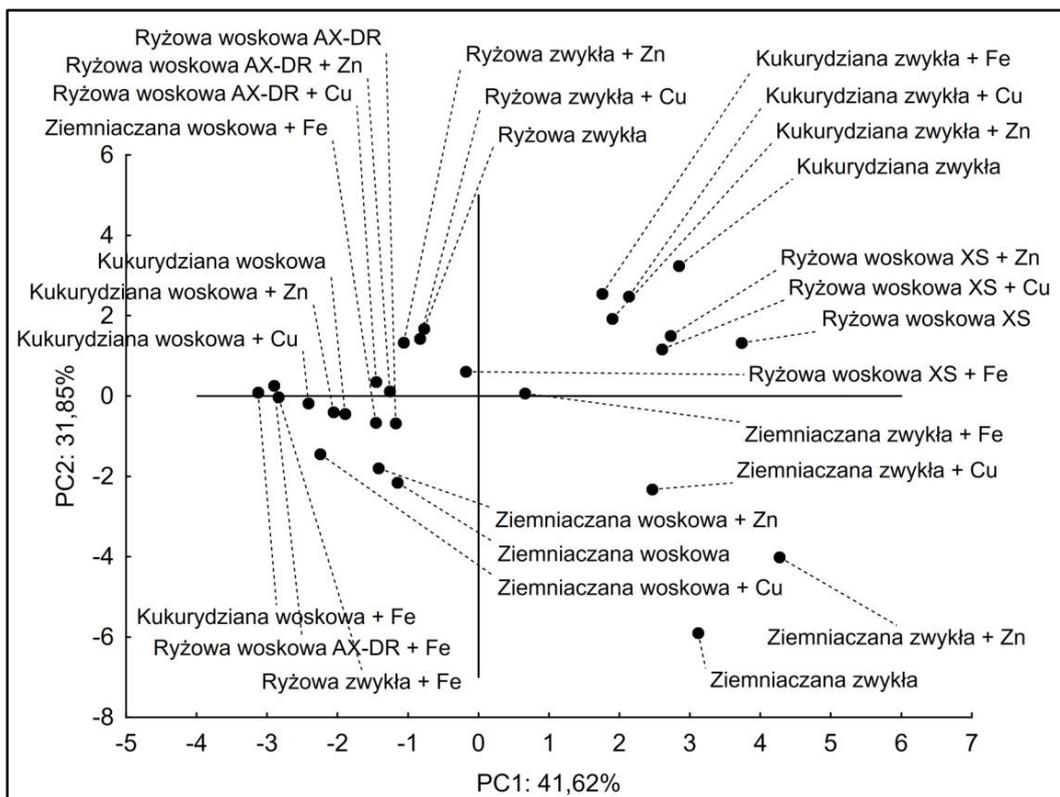
**Tabela 11. Wartości parametrów uniwersalnego profilu tekstury kleików skrobi fortyfikowanych jonami metali dwuwartościowych**

Skrobia	Jony metalu	Twardość [N]	Adhezja [N·s]	Spójność [-]	Sprężystość [-]	Gumowatość [N]
Ziemniaczana	Fe	0,52±0,08 <sup>abcd</sup>	-0,29±0,06 <sup>ab</sup>	0,72±0,02 <sup>a</sup>	0,96±0,03 <sup>a</sup>	0,37±0,05 <sup>abcd</sup>
	Zn	0,50±0,11 <sup>abcd</sup>	-0,44±0,12 <sup>b</sup>	0,73±0,03 <sup>ab</sup>	1,00±0,03 <sup>a</sup>	0,37±0,07 <sup>abcd</sup>
	Cu	0,52±0,10 <sup>abcd</sup>	-0,35±0,05 <sup>ab</sup>	0,73±0,03 <sup>ab</sup>	0,99±0,03 <sup>a</sup>	0,38±0,08 <sup>abcd</sup>
Ziemniaczana Woskowa	Fe	0,36±0,01 <sup>ab</sup>	-0,03±0,02 <sup>ab</sup>	0,73±0,00 <sup>ab</sup>	0,99±0,02 <sup>a</sup>	0,26±0,01 <sup>a</sup>
	Zn	0,36±0,01 <sup>ab</sup>	0,00±0,00 <sup>a</sup>	0,73±0,01 <sup>ab</sup>	1,00±0,00 <sup>a</sup>	0,26±0,01 <sup>a</sup>
	Cu	0,35±0,02 <sup>ab</sup>	0,00±0,00 <sup>a</sup>	0,73±0,02 <sup>ab</sup>	0,99±0,02 <sup>a</sup>	0,26±0,01 <sup>a</sup>
Kukurydziana	Fe	0,63±0,09 <sup>cd</sup>	-0,93±0,14 <sup>c</sup>	0,72±0,03 <sup>a</sup>	0,97±0,00 <sup>a</sup>	0,46±0,08 <sup>d</sup>
	Zn	0,56±0,14 <sup>cd</sup>	-0,88±0,26 <sup>c</sup>	0,73±0,01 <sup>ab</sup>	1,00±0,03 <sup>a</sup>	0,41±0,09 <sup>bcd</sup>
	Cu	0,58±0,09 <sup>cd</sup>	-0,95±0,23 <sup>c</sup>	0,75±0,01 <sup>ab</sup>	0,99±0,03 <sup>a</sup>	0,43±0,06 <sup>cd</sup>
Kukurydziana Woskowa	Fe	0,34±0,02 <sup>ab</sup>	0,00±0,00 <sup>a</sup>	0,73±0,01 <sup>ab</sup>	1,00±0,00 <sup>a</sup>	0,24±0,01 <sup>a</sup>
	Zn	0,34±0,01 <sup>ab</sup>	0,00±0,00 <sup>a</sup>	0,74±0,01 <sup>ab</sup>	1,00±0,00 <sup>a</sup>	0,25±0,01 <sup>a</sup>
	Cu	0,34±0,01 <sup>ab</sup>	0,00±0,00 <sup>a</sup>	0,74±0,01 <sup>ab</sup>	1,00±0,00 <sup>a</sup>	0,25±0,01 <sup>a</sup>
Ryżowa	Fe	0,36±0,02 <sup>ab</sup>	0,00±0,00 <sup>a</sup>	0,73±0,02 <sup>ab</sup>	1,00±0,00 <sup>a</sup>	0,26±0,01 <sup>a</sup>
	Zn	0,41±0,06 <sup>abc</sup>	-0,01±0,01 <sup>a</sup>	0,75±0,03 <sup>ab</sup>	1,02±0,06 <sup>a</sup>	0,30±0,05 <sup>abc</sup>
	Cu	0,43±0,04 <sup>abc</sup>	-0,03±0,01 <sup>ab</sup>	0,73±0,01 <sup>ab</sup>	1,00±0,02 <sup>a</sup>	0,31±0,03 <sup>abc</sup>
Ryżowa Woskowa XS	Fe	0,46±0,05 <sup>abcd</sup>	-0,09±0,05 <sup>ab</sup>	0,73±0,02 <sup>ab</sup>	0,99±0,03 <sup>a</sup>	0,34±0,04 <sup>abcd</sup>
	Zn	0,54±0,05 <sup>bcd</sup>	-0,92±0,33 <sup>c</sup>	0,78±0,01 <sup>b</sup>	0,99±0,01 <sup>a</sup>	0,42±0,04 <sup>cd</sup>
	Cu	0,56±0,06 <sup>cd</sup>	-1,10±0,34 <sup>c</sup>	0,75±0,02 <sup>ab</sup>	1,00±0,02 <sup>a</sup>	0,42±0,05 <sup>cd</sup>
Ryżowa Woskowa AX-DR	Fe	0,35±0,02 <sup>ab</sup>	0,00±0,00 <sup>a</sup>	0,72±0,01 <sup>a</sup>	1,00±0,03 <sup>a</sup>	0,25±0,02 <sup>a</sup>
	Zn	0,42±0,03 <sup>abc</sup>	-0,01±0,01 <sup>a</sup>	0,71±0,02 <sup>a</sup>	0,98±0,01 <sup>a</sup>	0,30±0,03 <sup>abc</sup>
	Cu	0,39±0,03 <sup>abc</sup>	0,00±0,00 <sup>a</sup>	0,72±0,01 <sup>a</sup>	0,98±0,01 <sup>a</sup>	0,28±0,02 <sup>ab</sup>

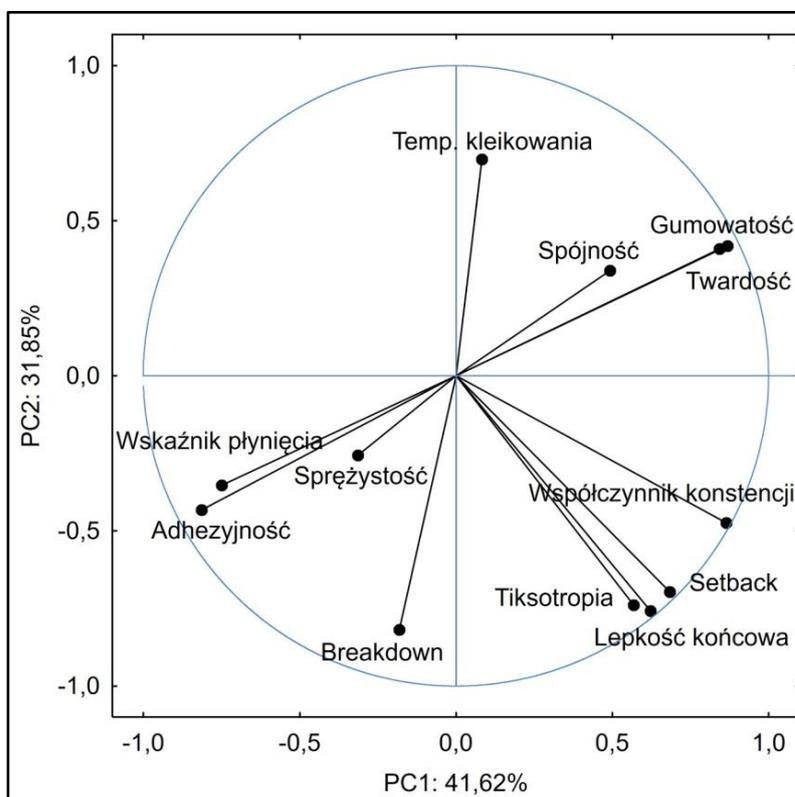
#### **4.2.3.6. Klasyfikacja metodą analizy składowych głównych kleików skrobiowych fortyfikowanych jonami metali dwuwartościowych**

Analiza głównych składowych, potwierdziła wcześniejsze spostrzeżenia o rosnącej sile adsorbowanych jonów w szeregu cynk < miedź < żelazo, na właściwości reologiczne badanych skrobi (Rys. 80). Fortyfikacja cynkiem i miedzią prowadziła jedynie do niewielkich zmian w wartościach prezentowanych dwóch pierwszych głównych składowych dla wszystkich z badanych skrobi. Jedynym wyjątkiem stanowiły preparaty otrzymane poprzez adsorpcję jonów przez skrobię ziemniaczaną zwykłą, które charakteryzowały się dużym zróżnicowaniem badanych cech reologicznych. Spektakularne zmiany obserwowano w przypadku badanych skrobi fortyfikowanych jonami żelaza. Siła ich oddziaływania była na tyle duża, że właściwości reologiczne fortyfikowanych żelazem skrobi: ryżowej zwykłej, ryżowej woskowej AX-DR oraz kukurydzianej woskowej były bardziej zbliżone do siebie niż do odpowiadających im preparatów skrobi natywnej. Podobna zależność była obserwowana pomiędzy skrobią ziemniaczaną woskową a ryżową woskową XS. Najmniejsze zmiany spowodowane dodatkiem żelaza, które były porównywalne do wpływu pozostałych z badanych jonów, charakteryzowały skrobię kukurydzianą zwykłą, co mogło być związane z jej najmniejszą pojemnością sorpcyjną.

Rzut przypadków na płaszczyznę zmiennych, dla analizy kleików skrobiowych fortyfikowanych jonami metali dwuwartościowych (Rys. 81), w znaczącym stopniu przypominał te otrzymane w toku analizy kleików z dodatkiem soli (Rys. 54) oraz substancji słodzących (Rys. 70). Charakteryzowały się one największym podobieństwem do obu z rozpatrywanych analiz. Jedynym wyjątkiem dotyczył zmniejszenia zależności występującej pomiędzy temperaturą kleikowania a pozostałymi z parametrów kleikowania (setback i lepkość końcowa), co mogło być efektem dużego wpływu badanych jonów na przebieg kleikowania badanych skrobi.



**Rysunek 80. Rzut przypadków na płaszczyznę głównych składowych dla analizy kleików skrobi fortyfikowanych mikroelementami**



**Rysunek 81. Rzut zmiennych na płaszczyznę głównych składowych dla analizy kleików skrobi fortyfikowanych mikroelementami**

### **4.3. Badania aplikacyjne**

#### **4.3.1. Ocena jakości keczupów zagęszczonych skrobią**

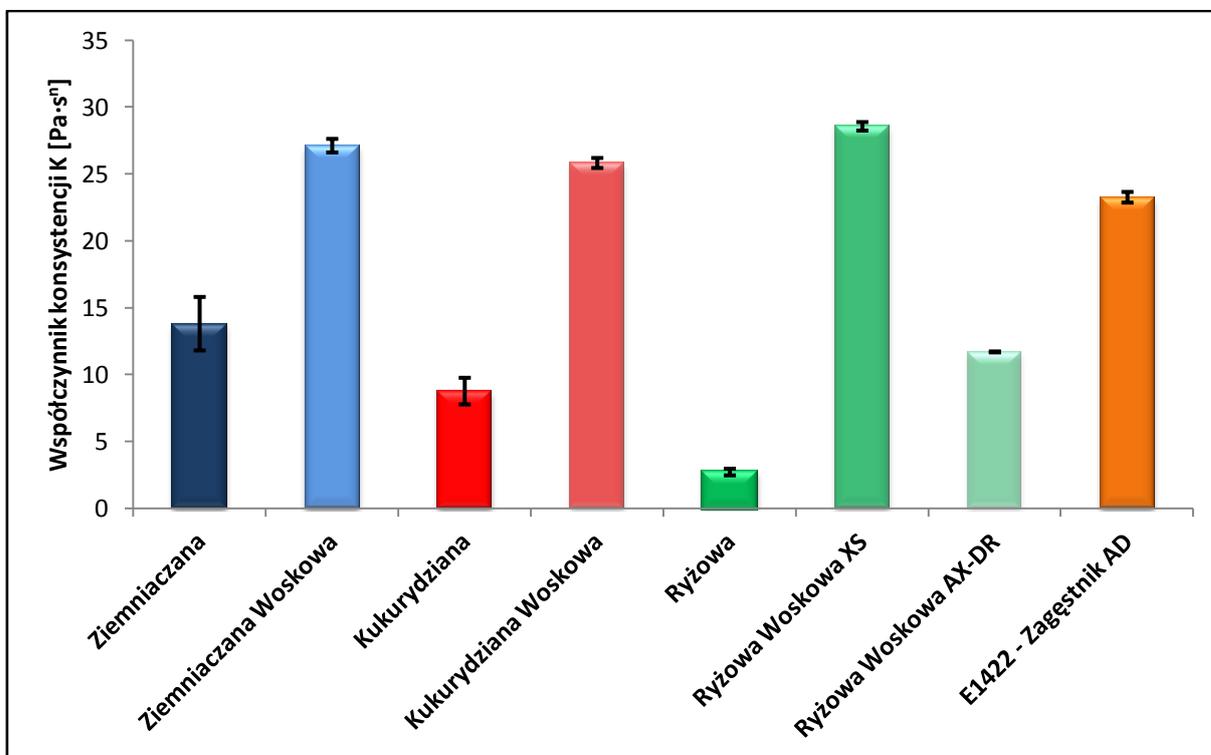
Właściwości reologiczne, obok smaku i barwy, należą do najważniejszych cech decydujących o jakości keczupu [Fortuna, Juszcak i Stachura 2002; Sharoba i in. 2005; Lewandowicz 2013; Śmigielska, Lewandowicz i Le Thanh-Blicharz 2013; Lewandowicz, Le Thanh-Blicharz i Jasiczak 2014]. Dominujący wpływ na właściwości reologiczne keczupu wywiera ilość i wielkość zawieszonych cząstek stałych oraz dodatek substancji zagęszczających [Juszcak, Fortuna i Maziarz 2002; Juszcak, Oczadły i Gałkowska 2013; Lewandowicz, Le Thanh-Blicharz i Jasiczak 2014]. Zawartość oraz wielkość cząstek stałych jest związana z ilością oraz stopniem dojrzałości surowca warzywnego (pomidorów) wykorzystanego do produkcji, a także choć w mniejszym stopniu z dodatkiem przypraw [Juszcak, Fortuna i Maziarz 2002; Juszcak, Oczadły i Gałkowska 2013]. Zastosowanie substancji zagęszczających pozwala na kształtowanie pożądanej konsystencji keczupu [Juszcak, Fortuna i Maziarz 2002; Lewandowicz, Le Thanh-Blicharz i Jasiczak 2014], co jest niezbędne dla jego sensorycznej akceptacji przez konsumentów [Lewandowicz 2012]. Najczęściej stosowanymi zagęstnikami, wykorzystywanymi w produkcji keczupów dostępnych na polskim rynku, są skrobie modyfikowane chemicznie, a w szczególności acetylowany adypinian diskrobiowy [Fortuna, Juszcak i Stachura 2002; Lewandowicz 2012; Śmigielska i Lewandowicz 2013a; Śmigielska i Lewandowicz 2013b].

##### **4.3.1.1. Właściwości reologiczne keczupów zagęszczonych skrobią**

Na rysunkach 82 oraz 83 przedstawiono parametry równania Ostwalda de Waele'a, którym opisano krzywe płynięcia keczupów zagęszczonych badanymi skrobiami. Wykorzystany model charakteryzował się bardzo dobrym dopasowaniem do danych eksperymentalnych, a współczynnik determinacji  $R^2$  przyjmował wartości większe od 0,96.

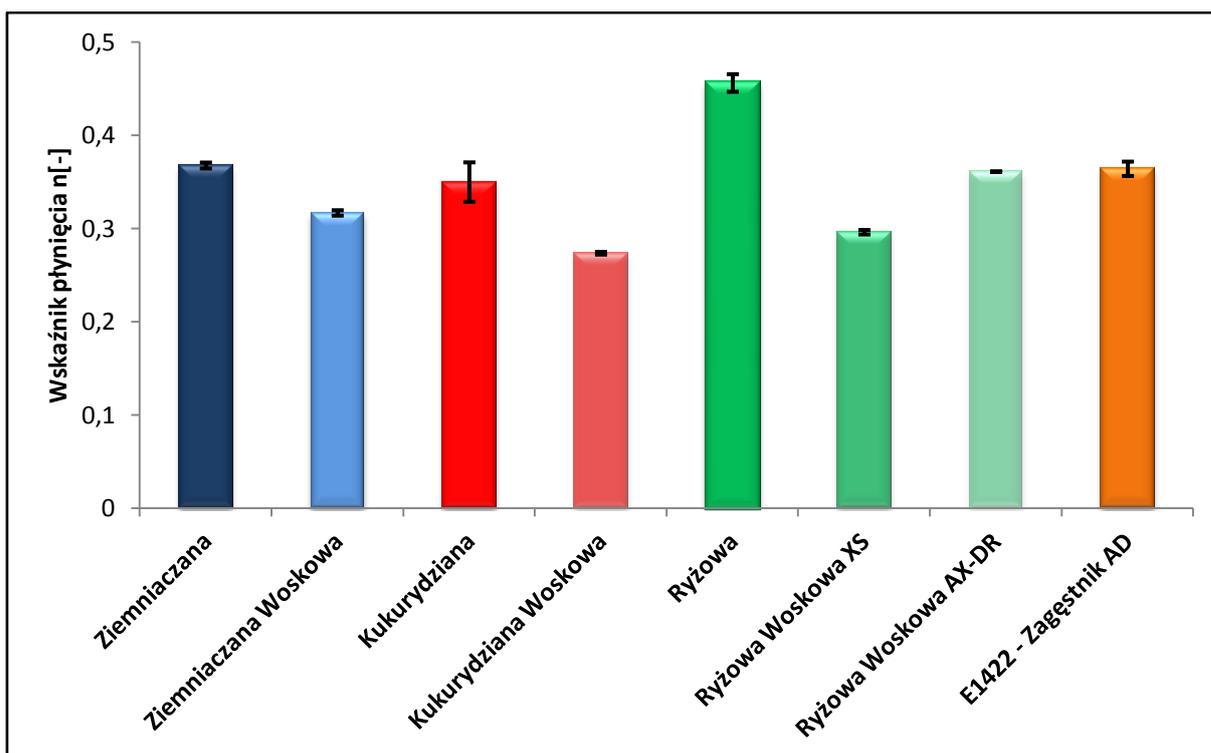
Współczynnik konsystencji badanych sosów typu keczup (Rys. 82) charakteryzował się bardzo dużym zróżnicowaniem przyjmując wartości z zakresu od 2,72 do 28,58 [Pa·s<sup>n</sup>]. Najwyższe wartości parametru K, obserwowano dla keczupów zagęszczonych skrobiami woskowymi, jednocześnie charakteryzowały się one wyższymi wartościami w porównaniu do odnośnika – keczupu zagęszczonego acetylowanym adypinianem diskrobiowym. Wyjątek stanowił keczup zagęszczony skrobią ryżową woskową AX-DR, która wśród skrobi woskowych, charakteryzowała się najniższą lepkością kleików. Wartości współczynnika

konsystencji keczupów zagęszczonych skrobiami zwykłymi były co najmniej dwukrotnie mniejsze w porównaniu do odmian woskowych i mały w kolejności dla odmian pochodzących z ziemniaków, kukurydzy i ryżu.



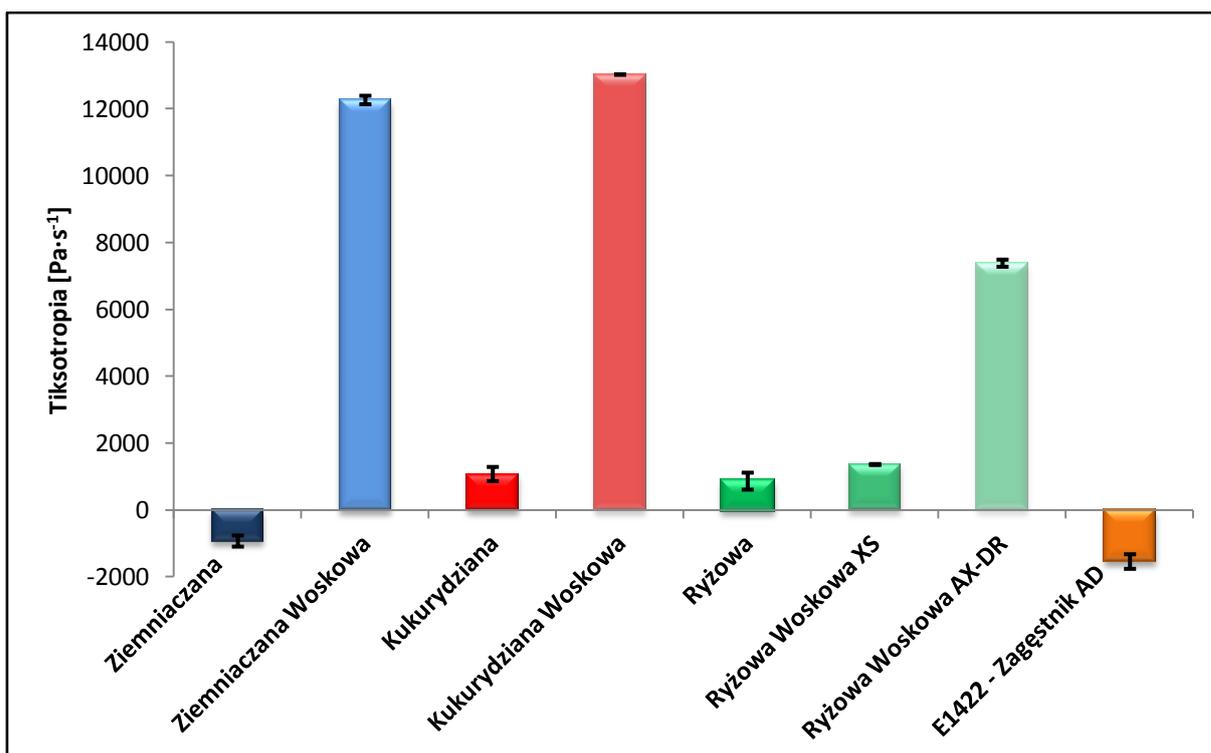
**Rysunek 82. Wartości współczynnika konsystencji dla równania Ostwalda de Waele'a, opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia keczupów zagęszczonych skrobią**

Wartości wskaźnika płynięcia badanych keczupów (Rys. 83), w porównaniu do współczynnika konsystencji, charakteryzowały się zdecydowanie mniejszym zróżnicowaniem. Pomiędzy oboma parametrami występowała odwrotnie proporcjonalna zależność, a wraz z wzrostem lepkości obserwowano spadek zbieżności z przepływem newtonowskim. Jednak zdecydowanie mniejsze różnice w wartościach wskaźnika płynięcia, świadczą o korzystniejszych właściwościach skrobi woskowych, jako zagęstników sosów typu keczup. Podano porównywalne wielkości obu parametrów równania Ostwalda de Waele'a, dla keczupów zagęszczonych Zagęstnikiem AD oraz skrobi woskowymi, świadczą o możliwości wyeliminowania tej skrobi z receptur produktów handlowych bez znaczących zmian w charakterystyce reologicznej. Szczególnie korzystnie w tym aspekcie wypadła skrobia ziemniaczana woskowa.



**Rysunek 83. Wartości wskaźnika płynięcia dla równania Ostwalda de Waele'a opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia keczupów zagęszczonych skrobią**

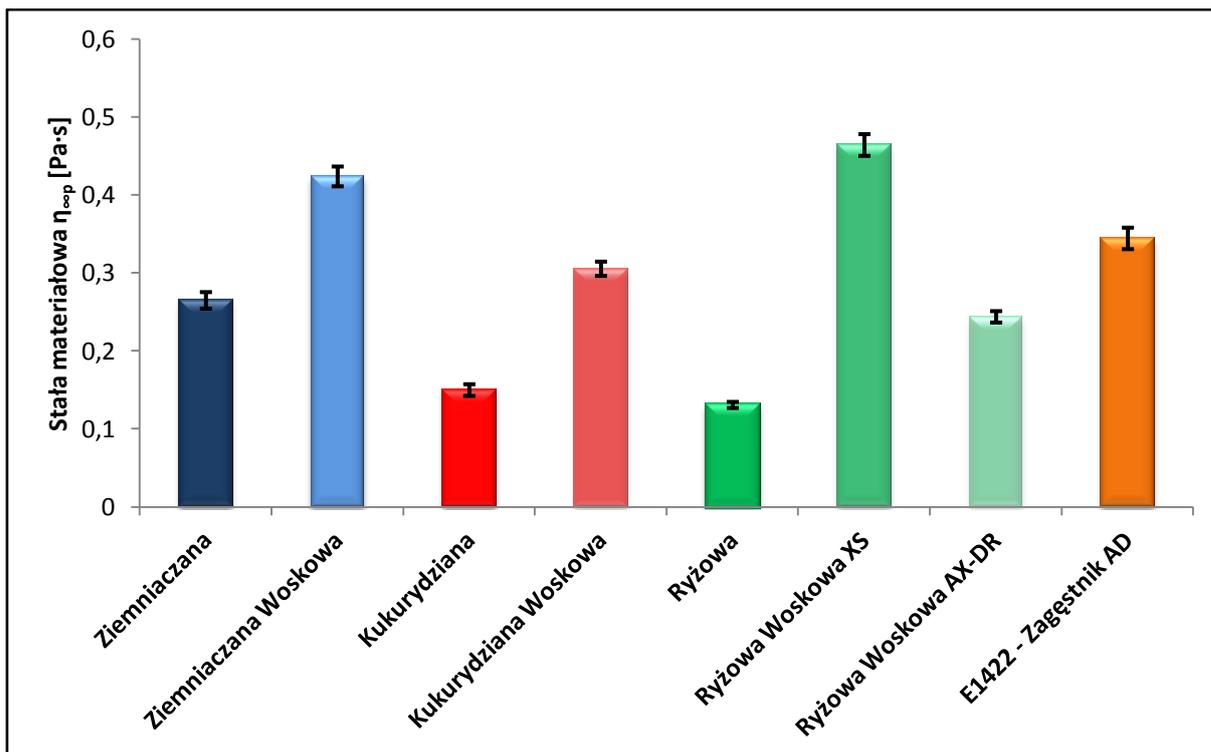
Keczup będący układem dwufazowym o charakterze zawiesiny w roztworze koloidalnym [Lewandowicz 2013; Lewandowicz, Le Thanh-Blicharz i in. 2014], jest płynem którego stabilność reologiczna stanowi ważny parametr jakościowy, ze względu na możliwość występowania synerезy. Wartości tiksotropii (będącej ilościowo miarą stabilności) badanych keczupów charakteryzowały się bardzo dużym zróżnicowaniem (Rys. 84). Najwyższe wartości obserwowano w przypadku keczupów o wysokiej lepkości, zagęszczonych skrobią ziemniaczaną i kukurydzianą woskową. Natomiast wszystkie z badanych keczupów zagęszczonych skrobią odmian zwykłych charakteryzowały się o rząd wielkości niższymi wartościami bezwzględnyymi tiksotropii. W przypadku keczupów z dodatkiem skrobi ziemniaczanej zwykłej – natywnej oraz acetylowanego adypinianu diskorbiowego, występowało zjawisko reopeksji (anty tiksotropii). Obserwowane wartości tiksotropii keczupów przygotowanych laboratoryjnie są zbliżone do wyników badań Śmigielskiej i Lewandowicza [2013b], przeprowadzonych na ośmiu keczupach handlowych w zbliżonych warunkach pomiarowych, których pole histerezy wynosiło od -1749 do 9587 [Pa·s<sup>-1</sup>]. Świadczy to o akceptowalnym poziomie stabilności reologicznej wszystkich z analizowanych próbek. Wyjątkowo korzystnymi właściwościami w tym wypadku charakteryzuje się jednak skrobia ryżowa woskowa XS, której dodatek powodował znaczące podwyższenie lepkości keczupu, przy zachowaniu niskiej wartości tiksotropii.



Rysunek 84. Powierzchnie pętli histerezy tiksotropii keczupów zagęszczonych skrobią

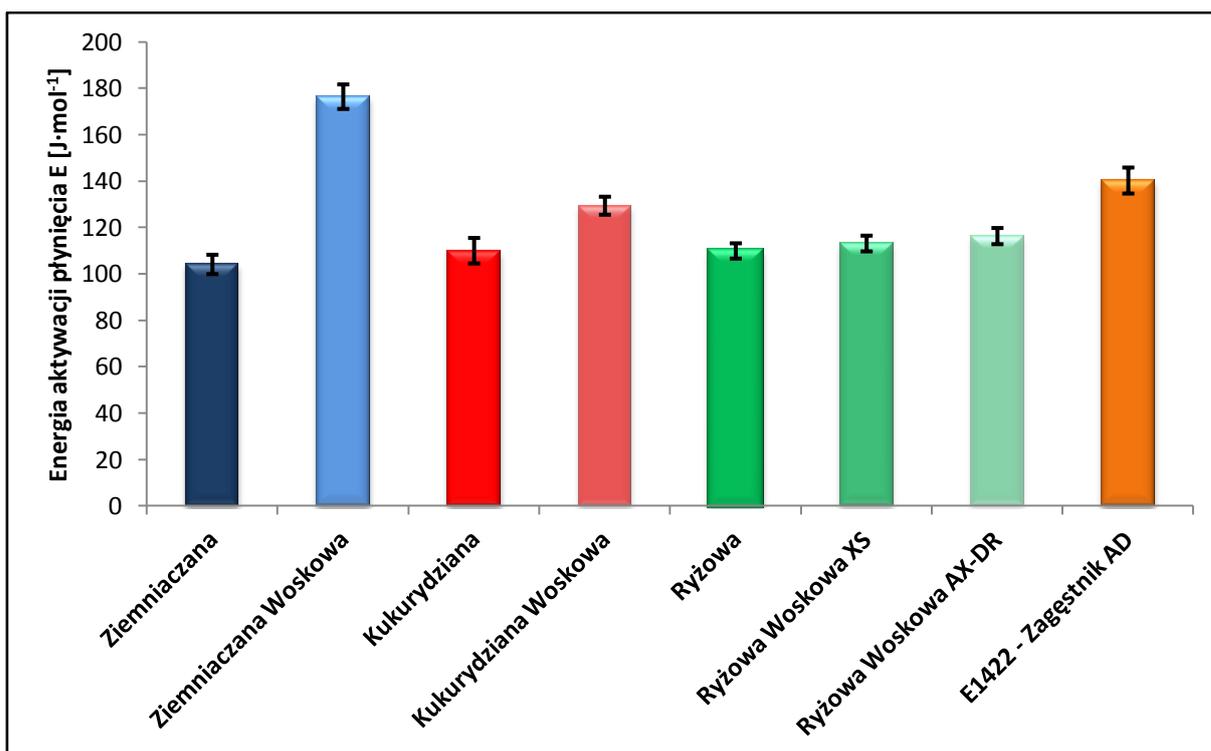
Keczup jest przyprawą dodawaną do wielu różnych potraw, które są serwowane w szerokim zakresie temperatur [Lewandowicz 2013; Śmigielska, Lewandowicz i Le Thanh-Blicharz 2013]. Z tego względu temperaturowa stabilność reologiczna keczupu jest parametrem determinującym jego akceptację przez konsumentów. Przykładowo keczup, którego lepkość znacząco spada wraz ze wzrostem temperatury – będzie spływał z ciepłych potraw [Lewandowicz, Le Thanh-Blicharz i Jaisczak 2014]. Wartości parametrów równania, którym opisano krzywe zależności lepkości keczupu od jego temperatury przedstawiono na rysunkach 85 i 86. Zastosowany model charakteryzował się bardzo dobrym dopasowaniem do danych eksperymentalnych, a wartości współczynnika determinacji  $R^2$  były większe od 0,98.

Wartości stałej materiałowej badanych keczupów (Rys. 85), która jest związana z lepkością, charakteryzowały identycznymi zależnościami jak w przypadku wartości współczynnika konsystencji (Rys. 82). Podobna zależność występowała w przypadku profili temperaturowych kleików skrobiowych. Najwyższe wartości stałej materiałowej obliczono kolejno dla keczupów zagęszczonych skrobiami: woskowymi, zagęstnikiem AD oraz zwykłymi.



**Rysunek 85. Wartości stałej materiałowej dla równania Arrhenius'a, opisującego zarejestrowane krzywe zależności lepkości od temperatury keczupów zagęszczonych skrobią**

Najważniejsza ze względu na temperaturową stabilność lepkości badanych keczupów, jest wartość wyliczonej energii aktywacji płynięcia (Rys. 86). Największą odpornością na zmiany lepkości pod wpływem temperatury charakteryzował się keczup z dodatkiem skrobi ziemniaczanej woskowej, którego wartość energii aktywacji płynięcia była znacząco wyższa od pozostałych z analizowanych próbek. Relatywnie wysokie wartości obserwowano także dla keczupów z dodatkiem zagęstnika AD oraz skrobi kukurydzianej woskowej. Niezależnie od pochodzenia botanicznego, w przypadku keczupów zagęszczonych skrobią pochodzącą z rośliny tego samego gatunku, wyższymi wartościami energii aktywacji płynięcia cechowały się odmiany woskowe niż zwykle. Jednak w przypadku keczupów zagęszczonych skrobią ryżową obserwowane różnice nie były statystycznie istotne.



**Rysunek 86.** Wartości energii aktywacji płynięcia dla równania Arrhenius'a, opisującego zarejestrowane krzywe zależności lepkości od temperatury keczupów zagęszczonych skrobią

#### 4.3.1.2. Uniwersalny profil tekstury keczupów zagęszczonych skrobią

Analiza statystyczna uniwersalnego profilu tekstury, wskazała na istotne różnice pomiędzy wartościami większości z jej wyróżników, dla wszystkich z analizowanych keczupów (Tab. 12). Najsilniejszymi właściwościami teksturotwórczymi charakteryzował się Zagęstnik AD, co jest zastanawiające w świetle wcześniejszych badań reologicznych wskazujących na mniejszą zdolność zagęszczającą tego preparatu niż skrobi woskowych. Wysokimi wartościami bezwzględными analizowanych parametrów profilu tekstury charakteryzował się także keczup zagęszczony natywną skrobią ziemniaczaną zwykłą. Wpływ skrobi ziemniaczanej i kukurydzianej woskowej oraz kukurydzianej zwykłej na profil tekstury keczupu był nieistotny statystycznie, wyjątek stanowił parametr adhezyjności. Jedyne wspólne mianownik pomiędzy badaniami tekstury a reologicznymi, stanowiły wartości dla keczupu zagęszczonego skrobią ryżową zwykłą, który charakteryzował się zarazem najniższą lepkością oraz wartościami parametrów uniwersalnego profilu tekstury.

**Tabela 12. Wartości parametrów uniwersalnego profilu tekstury keczupów zagęszczonych skrobią**

Skrobia	Twardość [N]	Adhezyjność [N·s]	Spójność [-]	Sprężystość [-]	Gumowatość [N]
Ziemniaczana	0,78±0,02	-4,05±0,09	0,80±0,01 <sup>abc</sup>	0,97±0,01 <sup>a</sup>	0,62±0,02
Ziemniaczana Woskowa	0,56±0,00 <sup>b</sup>	-1,50±0,15	0,81±0,01 <sup>bc</sup>	1,00±0,00 <sup>bc</sup>	0,45±0,01 <sup>a</sup>
Kukurydziana	0,53±0,01 <sup>b</sup>	-0,78±0,05	0,80±0,00 <sup>abc</sup>	0,99±0,01 <sup>abc</sup>	0,42±0,00 <sup>a</sup>
Kukurydziana Woskowa	0,52±0,01 <sup>b</sup>	-1,12±0,15	0,80±0,03 <sup>abc</sup>	1,01±0,01 <sup>cd</sup>	0,42±0,01 <sup>a</sup>
Ryżowa	0,40±0,01 <sup>a</sup>	-0,02±0,01 <sup>a</sup>	0,76±0,00 <sup>a</sup>	0,98±0,01 <sup>ab</sup>	0,30±0,00
Ryżowa Woskowa XS	0,64±0,00	-3,12±0,16	0,83±0,01 <sup>c</sup>	1,03±0,02 <sup>d</sup>	0,53±0,01
Ryżowa Woskowa AX-DR	0,44±0,01 <sup>a</sup>	-0,30±0,05 <sup>a</sup>	0,78±0,01 <sup>ab</sup>	1,00±0,00 <sup>bc</sup>	0,34±0,00
E1422 – Zagęstnik AD	1,18±0,03	-11,51±0,01	0,79±0,02 <sup>abc</sup>	1,01±0,01 <sup>cd</sup>	0,93±0,02

#### 4.3.1.3. Barwa keczupów zagęszczonych skrobią

Barawa jest jedyną cechą sensoryczną keczupu, która może być oceniona przez konsumenta przed dokonaniem zakupu [Lewandowicz 2013]. Znaczenie barwy keczupu potęguje fakt, że wielu konsumentów utożsamia jej intensywność z zawartością pomidorów [Śmigielska i Lewandowicz 2013b]. Barwa keczupu zależy przede wszystkim od ilości, jakości oraz stopnia przetworzenia surowca pomidorowego [Lewandowicz 2012]. Dodatek substancji zagęszczających może jednak powodować istotną zmianę barwy keczupu [Lewandowicz, Le Thanh-Blicharz i Jasiczak 2014], co zostało potwierdzone badaniami konsumenckimi [Lewandowicz 2012]. Wszystkie z analizowanych sosów typu keczup różniły się istotnie od pozostałych co najmniej jedną ze składowych barwy systemu CIE L\*a\*b\* (Tab. 13), jednak obserwowane różnice barwy względem odnośnika (keczupu zagęszczonego acetylowanym adypinianem diskrobiowym) były niewielkie, a obliczona wartość  $\Delta E$  wynosiła poniżej 2. Różnice na takim poziomie są sensorycznie dostrzegalne jedynie przez doświadczony obserwatora, gdy analizowane próbki ze sobą sąsiadują. Zdecydowanie większym zróżnicowaniem barwy w stosunku do badanych keczupów charakteryzują się produkty handlowe co dowiedziono w badaniach Śmigielskiej i Lewandowicza [2013b], w których ogólna różnica barwy przyjmowała wartości z zakresu 0,25-7,79. Świadczy to o niewielkim wpływie rodzaju wybranego zagęstnika na barwę keczupu.

**Tabela 13. Parametry barwy w przestrzeni CIE L\*a\*b\* keczupów zagęszczonych skrobią**

Skrobia	L*	a*	b*	ΔE
Ziemniaczana	34,37±0,02 <sup>b</sup>	13,53±0,02 <sup>a</sup>	8,07±0,03	0,49
Ziemniaczana Woskowa	33,91±0,02 <sup>a</sup>	12,73±0,09	7,49±0,02	1,14
Kukurydziana	35,28±0,02	14,29±0,03 <sup>cd</sup>	9,22±0,04	1,78
Kukurydziana Woskowa	35,08±0,01 <sup>d</sup>	14,32±0,02 <sup>d</sup>	8,97±0,01 <sup>a</sup>	1,53
Ryżowa	35,01±0,01 <sup>c</sup>	14,53±0,02	9,07±0,01	1,64
Ryżowa Woskowa XS	34,36±0,03 <sup>b</sup>	14,09±0,04 <sup>b</sup>	8,52±0,02	0,72
Ryżowa Woskowa AX-DR	35,04±0,04 <sup>cd</sup>	14,16±0,07 <sup>bc</sup>	8,94±0,02 <sup>a</sup>	1,39
E1422 – Zagęstnik AD	33,96±0,02 <sup>a</sup>	13,51±0,03 <sup>a</sup>	8,33±0,02	-

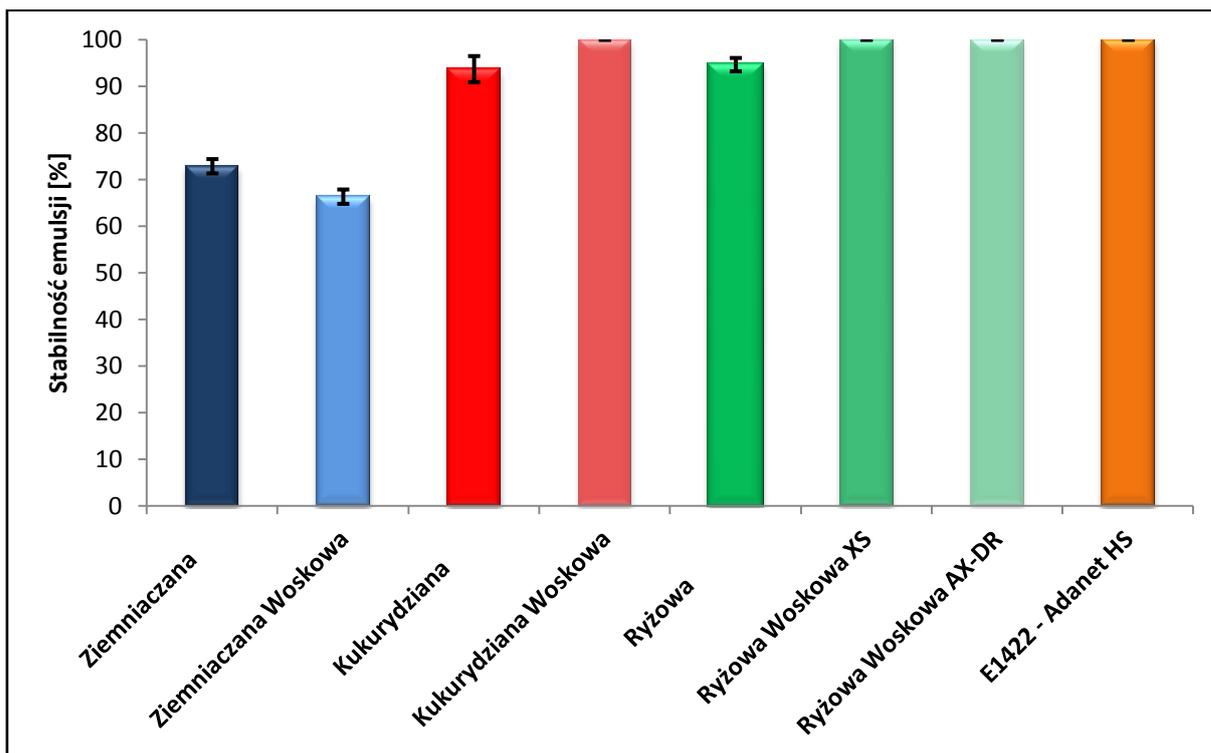
#### 4.3.2. Ocena jakości majonezów niskotłuszczowych zagęszczonych skrobią

Konsystencja jest jedną najważniejszych cech charakteryzujących jakość majonezu, kształtowaną głównie przez jego właściwości reologiczne [Juszczak, Fortuna i Kośla 2003]. Jest ona związana z zawartością tłuszczu, wielkością i rozkładem jego kropeł [Gruszczyńska i in. 2006; Kowalska, Żbikowska i Górecka 2011; Lewandowicz 2013] oraz ewentualnym dodatkiem substancji stabilizujących, emulgujących i zagęszczających [Juszczak, Fortuna i Kośla 2003; Lewandowicz, Śmigielska i Le Thanh-Blicharz 2015]. Ze względu na rosnącą popularność majonezów o obniżonej wartości energetycznej [Lewandowicz, Śmigielska i Le Thanh-Blicharz 2015], znaczenie tych ostatnich wzrasta. Z tego względu poszukuje się hydrokoloidów w tym skrobi, które mogą stanowić efektywne zamienniki tłuszczu w emulsjach spożywczych [Górecka, Niepytalska i Krygier 2004; Grodzka, Maciejec i Krygier 2005; Lewandowicz i in. 2005; Prochaska i in. 2007; Kowalska, Żbikowska i Górecka 2011; Ma i Boye 2013; Lewandowicz, Śmigielska i Le Thanh-Blicharz 2015].

##### 4.3.2.1. Stabilność emulsji majonezowej zagęszczonej skrobią

Emulsje spożywcze, w tym majonezy, są termodynamicznie nietrwałymi układami dwufazowymi [Prochaska i in. 2007; Kowalska, Żbikowska i Górecka 2011], otrzymanymi przez zemulgowanie jadalnego oleju roślinnego w fazie wodnej w obecności żółtka jaja kurzego [PN-A-86950:1995]. Z tego względu kluczowym aspektem na etapie projektowania nowych wyrobów tego typu, konieczna jest ewaluacja stabilności utworzonej emulsji.

Jak wynika z badań przedstawionych na rysunku 87 majonez niskotłuszczowy zagęszczony preparatem odniesienia (Adanet HS) charakteryzował się pełną stabilnością wirówkową, podobnie jak emulsje zagęszczone skrobiami zbożowymi odmian woskowych. Mniejszą stabilnością (na poziomie 94%) charakteryzowały się majonezy zagęszczone skrobiami zbożowymi odmian zwykłych. Z kolei natywna skrobia ziemniaczana zwykła jak i woskowa, nie powinna być rekomendowana jako zagęstnik majonezów niskotłuszczowych.

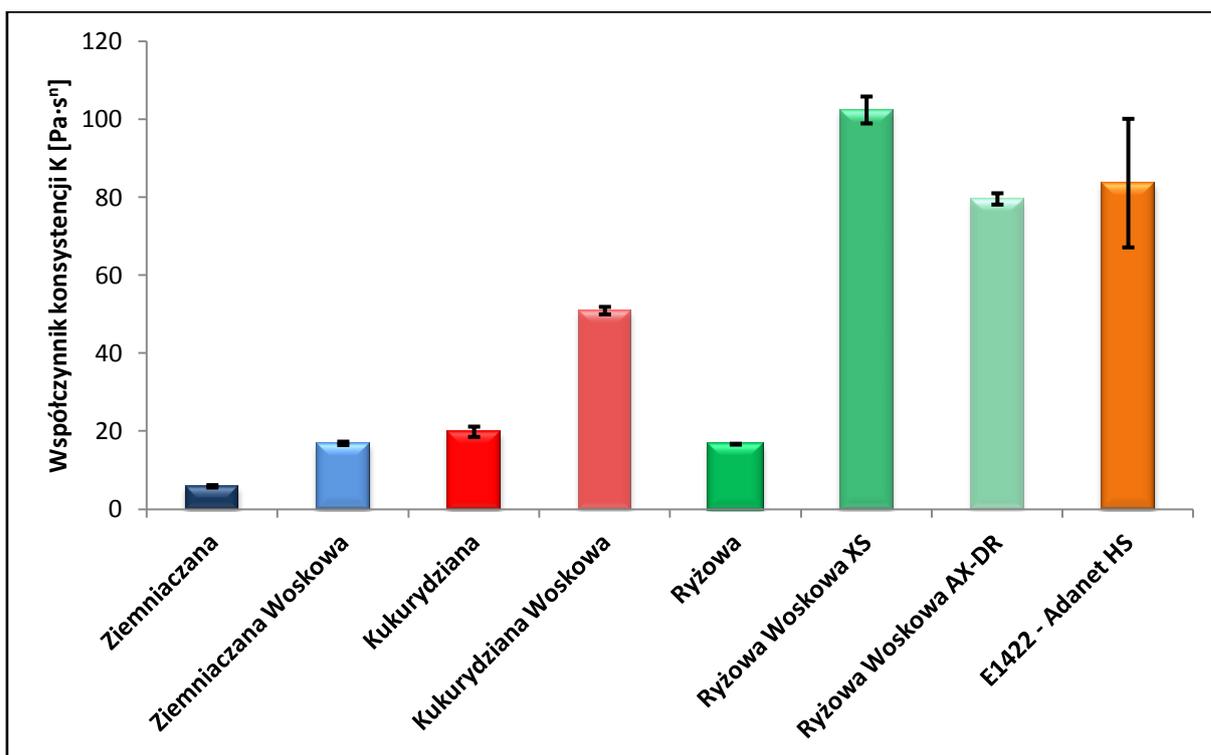


Rysunek 87. Stabilność emulsji majonezowych zagęszczonych skrobią

#### 4.3.2.2. Właściwości reologiczne majonezów zagęszczonych skrobią

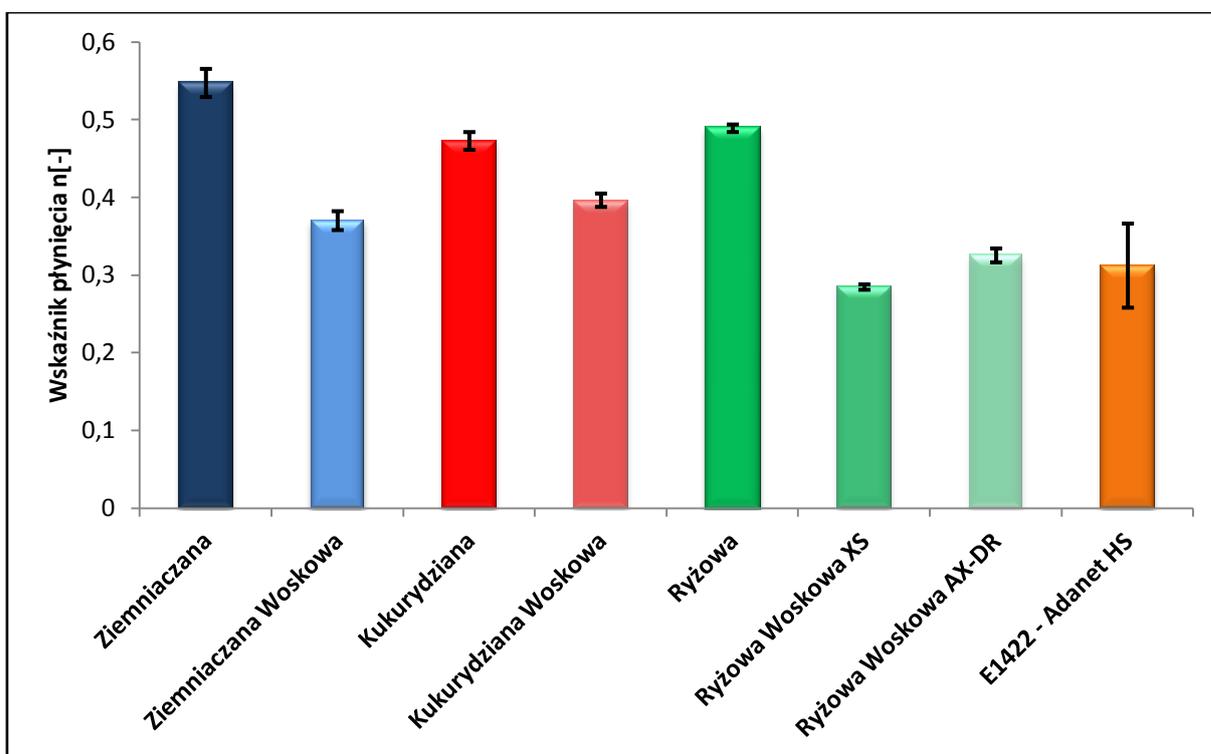
Na rysunkach 88 i 89 przedstawiono parametry równania Ostwalda de Waele'a, którym opisano krzywe płynięcia badanych majonezów niskotłuszczowych. Zastosowany model charakteryzował się bardzo dobrym dopasowaniem do danych eksperymentalnych, a wartości współczynnika determinacji  $R^2$  wynosiły ponad 0,96. Wyjątek stanowiły majonezy przygotowane na bazie skrobi ziemniaczanej zwykłej oraz woskowej, dla których współczynniki dopasowania wynosiły odpowiednio 0,94 oraz 0,83, co najprawdopodobniej było spowodowane ich brakiem stabilności reologicznej.

Wartości współczynnika konsystencji analizowanych majonezów niskotłuszczowych charakteryzowały się bardzo dużym zróżnicowaniem (Rys. 88). Najwyższe wartości zaobserwowano dla majonezów zagęszczonych obiema skrobią ryżowymi woskowymi oraz preparatem Adanet HS, który stanowił materiał odniesienia. Wysoki rozrzut wyników dla wartości współczynnika konsystencji tego ostatniego, mógł być spowodowany zdolnością do przemiany zolu w żel preparatu E1422 otrzymanego ze skrobi ziemniaczanej zwykłej. Powyższa teoria tłumaczy także brak pełnej stabilności wirówkowej majonezów zagęszczonych skrobią zawierającą amylozę, w których rozdzielanie faz jest efektem zniszczenia tiksotropowej struktury żelu, na skutek działających sił ścinających. Majonez zagęszczony skrobią kukurydzianą woskową charakteryzował się przeciętną wartością współczynnika konsystencji. Z kolei majonezy zagęszczone wszystkimi z analizowanych skrobi odmian zwykłych oraz ziemniaczaną woskową, cechowały się relatywnie niską lepkością.



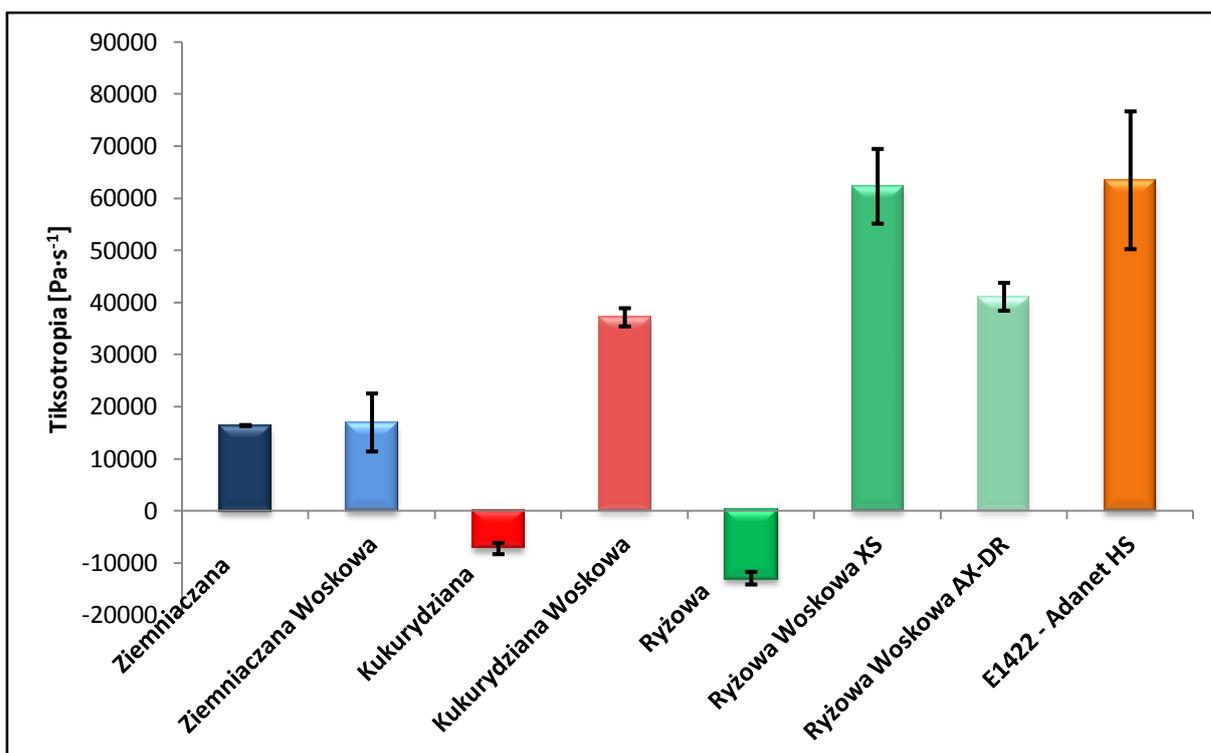
Rysunek 88. Wartości współczynnika konsystencji dla równania Ostwalda de Waele'a, opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia majonezów zagęszczonych skrobią

Wartości wskaźnika płynięcia badanych majonezów, podobnie jak w przypadku poprzedzających badań reologicznych, były wyższe dla majonezów o niższych wartościach współczynnika konsystencji. Najwyższą zbieżność z przepływem newtonowskim obserwowano dla wszystkich próbek zagęszczonych skrobiami odmian zwykłych. Najniższymi wartościami wskaźnika płynięcia charakteryzowały się majonezy zagęszczone skrobiami ryżowymi woskowymi oraz preparatem Adanet. Szczególnie korzystną charakterystyką płynięcia cechował się majonez zagęszczony skrobią kukurydzianą woskową, ze względu na relatywnie wysokie wartości obu parametrów równania Ostwalda de Waele'a.



Rysunek 89. Wartości wskaźnika płynięcia dla równania Ostwalda de Waele'a opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia majonezów zagęszczonych skrobią

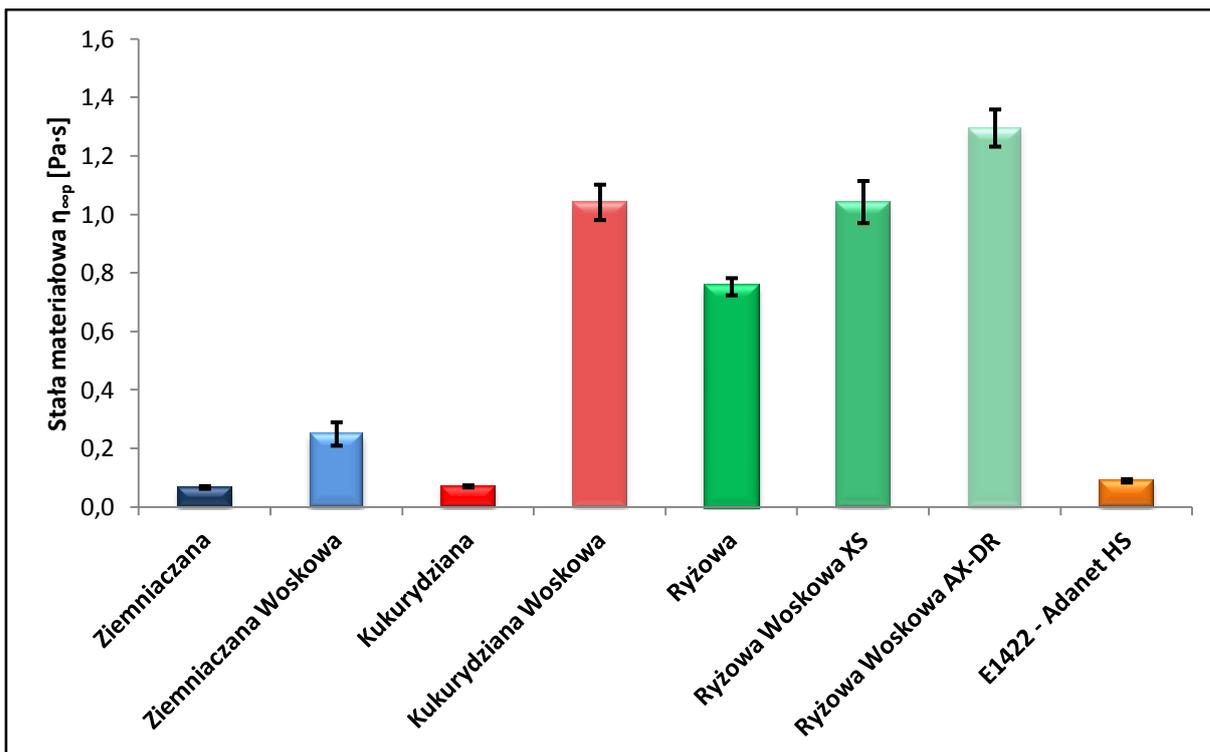
Najwyższymi wartościami tiksotropii (Rys. 90), charakteryzowały się próbki majonezów niskotłuszczowych o wysokich wartościach współczynnika konsystencji oraz niskich wartościach wskaźnika płynięcia. Najniższe wartości tiksotropii obserwowano z kolei dla majonezów zagęszczonych skrobią ziemniaczaną zwykłą oraz woskową. Jednak w odniesieniu do wartości parametrów równania Ostwalda de Waele'a próbki te charakteryzowały się najmniejszą stabilnością reologiczną. W przypadku zastosowania do produkcji majonezu jako zagęstników skrobi zbożowych odmian zwykłych, obserwowano zjawisko reopeksji.



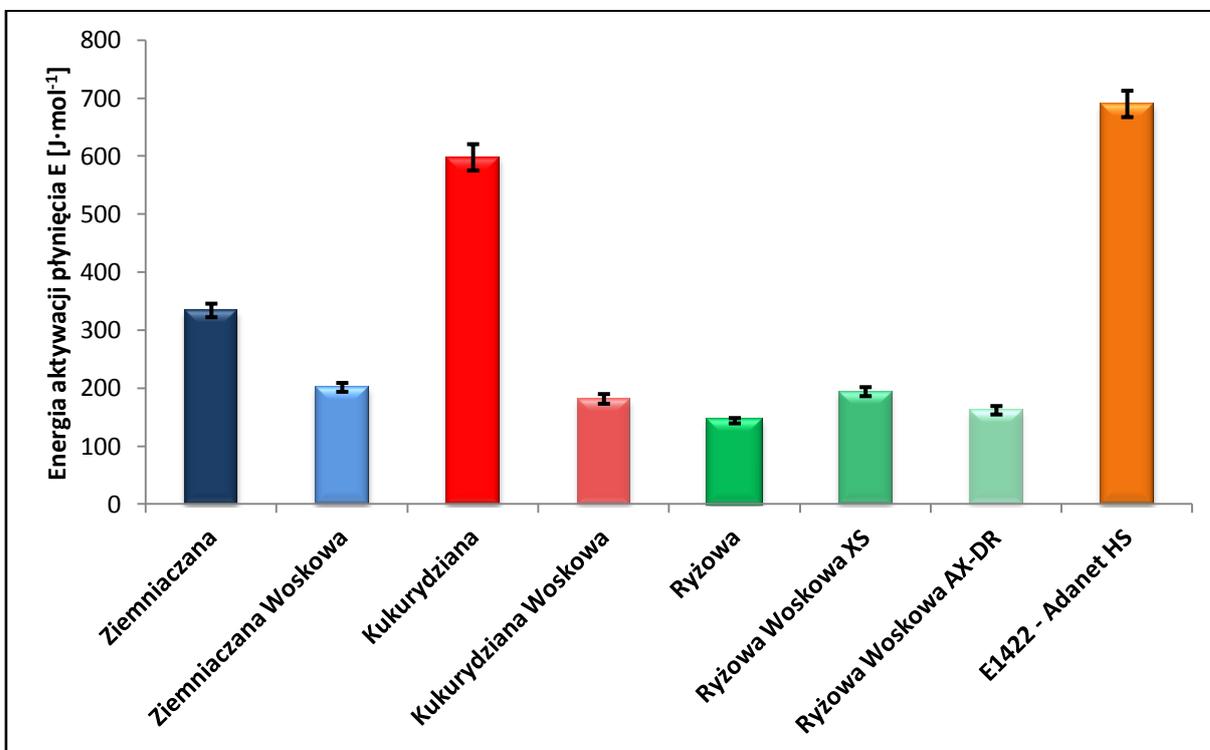
Rysunek 90. Powierzchnie pętli histerezy tiksotropii majonezów zagęszczonych skrobią

Majonez, podobnie jak pozostałe sosy zimne, znajduje zastosowanie do przyprawiania potraw podawanych na ciepło i na gorąco [Lewandowicz 2013]. Z tego względu, podobnie jak w przypadku keczupu, temperaturowa stabilność reologiczna majonezu jest parametrem decydującym o jego przydatności do przyprawiania dań podawanych w różnych temperaturach. Wartości parametrów równania, którym opisano krzywe zależności lepkości majonezów niskotłuszczowych od temperatury przedstawiono na rysunkach 91 i 92.

Wartości stałej materiałowej badanych majonezów (Rys. 91), charakteryzowały się dużą rozpiętością, co wynikało z dużych różnic w ich lepkości. Najwyższe wartości stałej materiałowej obliczono dla majonezów zagęszczonych skrobią zbożowymi woskowymi. Zaskakująco niska wartość stałej materiałowej charakteryzowała majonez zagęszczony preparatem Adanet, co mogło wynikać z najwyższej wartości z wyliczonych energii aktywacji płynięcia (Rys. 92). Pozostałe z wysokich wartości energii aktywacji płynięcia cechowały majonezy zagęszczone skrobią ziemniaczaną oraz kukurydzianą zwykłą. Niestety, ze względu na niedostateczną stabilność emulsji oraz niezadawalające właściwości reologiczne, preparaty te nie mogą być rekomendowane do produkcji majonezu niskotłuszczowego. Wśród pozostałych z analizowanych próbek, najkorzystniej na termiczną stabilność lepkości majonezów wpływały skrobie woskowe: ryżowa woskowa XS oraz kukurydziana.



Rysunek 91. Wartości stałej materiałowej dla równania Arrhenius'a, opisującego zarejestrowane krzywe zależności lepkości od temperatury majonezów zagęszczonych skrobią



Rysunek 92. Wartości energii aktywacji płynięcia dla równania Arrhenius'a, opisującego zarejestrowane krzywe zależności lepkości od temperatury majonezów zagęszczonych skrobią

#### 4.3.2.3. Uniwersalny profil tekstury majonezów zagęszczonych skrobią

Rodzaj zagęstnika zastosowanego do produkcji majonezów niskotłuszczowych, istotnie wpływał na wszystkie z analizowanych parametrów uniwersalnego profilu tekstury z wyjątkiem sprężystości (Tab. 14). Najsilniejszymi właściwościami teksturotwórczymi wśród badanych skrobi natywnych charakteryzowały się te, z dodatkiem których otrzymywano majonezy o najmniejszej stabilności emulsji. Wśród majonezów charakteryzujących się 100%-tą stabilnością wirówkową, najwyższe wartości parametrów tekstury, obserwowano dla tych zagęszczonych skrobią ryżową woskową XS a kolejno kukurydzianą woskową. Oba z tych zagęstników mogą stanowić alternatywę dla skrobi modyfikowanych chemicznie, pomimo istotnych różnic w parametrach tekstury majonezów z ich dodatkiem oraz majonezu z preparatem Adanet HS. Dla osiągnięcia pożądanego celu technologicznego wymagane może być jednak zastosowanie większej dawki zagęstnika.

**Tabela 14. Wartości parametrów uniwersalnego profilu tekstury majonezów zagęszczonych skrobią**

Skrobia	Twardość [N]	Adhezyjność [N*s]	Spójność [-]	Sprężystość [-]	Gumowatość [N]
Ziemniaczana	1,35±0,12 <sup>de</sup>	-9,17±1,08 <sup>c</sup>	0,71±0,02 <sup>ab</sup>	0,97±0,02 <sup>a</sup>	0,95±0,10 <sup>c</sup>
Ziemniaczana Woskowa	1,47±0,01 <sup>e</sup>	-8,03±0,32 <sup>c</sup>	0,70±0,03 <sup>a</sup>	0,98±0,01 <sup>a</sup>	1,02±0,04 <sup>c</sup>
Kukurydziana	0,78±0,02 <sup>c</sup>	-7,23±0,23 <sup>c</sup>	0,86±0,01 <sup>d</sup>	1,01±0,02 <sup>a</sup>	0,68±0,02
Kukurydziana Woskowa	0,52±0,03 <sup>ab</sup>	-1,82±0,11 <sup>a</sup>	0,75±0,03 <sup>ab</sup>	0,96±0,02 <sup>a</sup>	0,39±0,02 <sup>a</sup>
Ryżowa	0,65±0,01 <sup>bc</sup>	-4,60±0,09 <sup>b</sup>	0,83±0,01 <sup>cd</sup>	0,99±0,01 <sup>a</sup>	0,53±0,01 <sup>b</sup>
Ryżowa Woskowa XS	0,62±0,03 <sup>b</sup>	-3,55±0,19 <sup>b</sup>	0,78±0,02 <sup>bc</sup>	0,98±0,02 <sup>a</sup>	0,49±0,03 <sup>ab</sup>
Ryżowa Woskowa AX-DR	0,48±0,02 <sup>a</sup>	-1,67±0,06 <sup>a</sup>	0,78±0,01 <sup>bc</sup>	0,99±0,01 <sup>a</sup>	0,37±0,02 <sup>a</sup>
E1422 – Adanet HS	1,26±0,04 <sup>d</sup>	-14,80±0,50	0,78±0,05 <sup>bc</sup>	0,98±0,01 <sup>a</sup>	0,99±0,04 <sup>c</sup>

#### 4.3.2.4. Barwa majonezów zagęszczonych skrobią

Barwa majonezu jest składową zjawisk rozpraszania i adsorpcji światła. Rozproszenie widzialnego promieniowania elektromagnetycznego nadaje majonezowi jasność, a znaczący wpływ na to oddziaływanie wywiera rozmiar kropeł fazy rozproszonej. Adsorpcja światła nadaje majonezowi charakterystyczny żółty odcień, który jest związany z luteiną zawartą w żółtku jaja kurzego [Santipanichwong i Suphantharika 2007; Lewandowicz, Śmigielska i Le Thanh-Blicharz 2015].

Składowymi systemu CIE L\*a\*b\*, które różnicowały barwę badanych majonezów, były L oraz b+, odpowiadające kolejno za jasność i odcień żółty (Tab. 15). Parametr a-

świadczący o odcieniu zielonym analizowanych próbek, ze względu na niskie wartości bezwzględne, charakteryzował badane próbki w najmniejszym stopniu. Majonezy o wysokiej lepkości oraz pełnej stabilności wirówkowej emulsji (zagęszczone zbożowymi skrobiami woskowymi), cechowały się podobną barwą. Obliczona dla nich ogólna różnica barwy ( $\Delta E$ ) względem odnośnika, przyjmowała wartości poniżej 3,5, co świadczy jedynie o niewielkiej dysproporcji w sensorycznym postrzeganiu barwy tych majonezów. Pozostałe z analizowanych próbek, w porównaniu do majonezu zagęszczonego preparatem Adanet HS, charakteryzowały się wyraźnie odmienną barwą, a obserwowane wartości  $\Delta E$  wynosiły powyżej 7. Różnica barwy pomiędzy tymi sosami wynikała z istotnie niższej jasności oraz większego udziału odcienia żółtego, w przypadku majonezów zagęszczonych skrobiami zbożowymi zwykłymi jak i ziemniaczanymi. Niższa jasność tych próbek mogła być związana z większym rozmiarem kropeł fazy lipidowej, co także mogło mieć wpływ na brak stabilności tych emulsji.

**Tabela 15. Parametry barwy w przestrzeni CIE L\*a\*b\* majonezów zagęszczonych skrobią**

Skrobia	L*	a*	b*	$\Delta E$
Ziemniaczana	77,66±0,13 <sup>a</sup>	-1,73±0,04 <sup>a</sup>	19,96±0,14	7,19
Ziemniaczana Woskowa	79,13±0,06	-2,04±0,06	22,27±0,16	8,67
Kukurydziana	77,59±0,16 <sup>a</sup>	-2,18±0,01	20,50±0,12	7,65
Kukurydziana Woskowa	84,59±0,08	-2,57±0,02 <sup>c</sup>	13,07±0,12	3,18
Ryżowa	76,97±0,17	-1,72±0,02 <sup>a</sup>	22,81±0,20	9,99
Ryżowa Woskowa XS	83,52±0,06	-2,46±0,01 <sup>b</sup>	15,69±0,06	2,64
Ryżowa Woskowa AX-DR	82,69±0,01	-2,54±0,01 <sup>c</sup>	14,76±0,08	1,42
E1422 – Adanet HS	81,53±0,07	-2,44±0,01 <sup>b</sup>	13,95±0,08	-

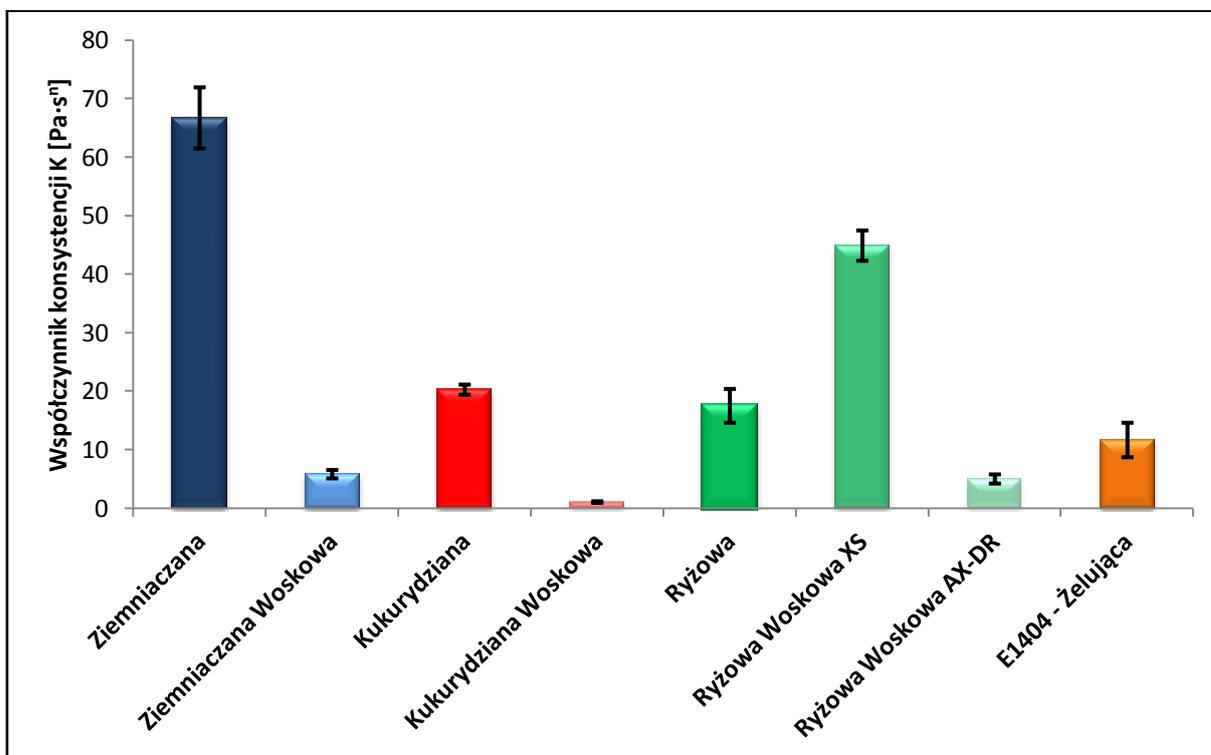
#### 4.3.3. Ocena jakości kisieli na bazie skrobi

##### 4.3.3.1. Właściwości reologiczne kisieli zagęszczonych skrobią

Kisiel jest stosunkowo prostym wyrobem, który można rozpatrywać jako kleik skrobiowy z dodatkiem cukru, regulatorów kwasowości oraz dodatków smakowo-zapachowych [Le Thanh-Blicharz i Lewandowicz 2016]. Pomimo dość prostego składu, projektowanie nowego wyrobu typu kisiel jest niezmiernie trudnym zadaniem, co wynika ze znaczącego wpływu substancji słodzących i pH na przebieg kleikowania skrobi [Le Thanh-Blicharz i in. 2014a]. Z tego względu analiza właściwości reologicznych stanowi podstawowy wyróżnik w ocenie jakości i atrakcyjności kisieli [Zander, Zander i Haponiuk 2009].

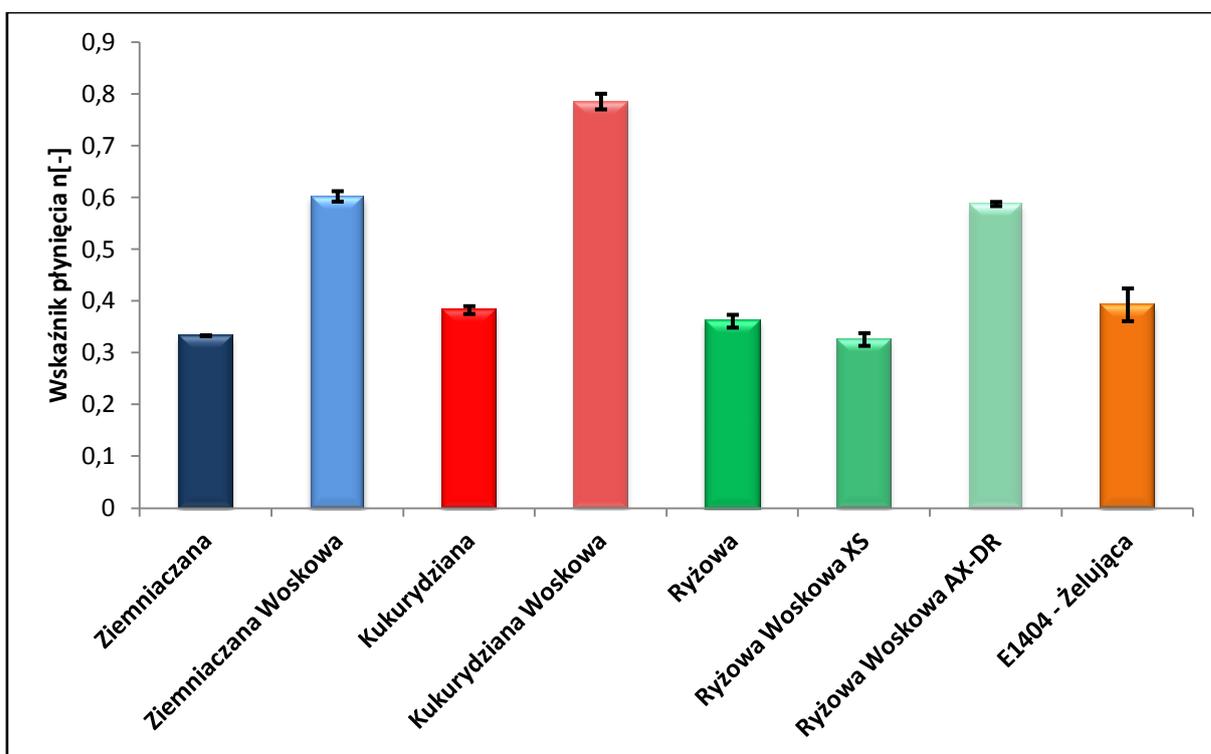
Parametry równania Ostalda de Waele'a, którym opisano krzywe płynięcia badanych kisieli przedstawiono na rysunkach 93 i 94. Wykorzystany model charakteryzował się bardzo dobrym dopasowaniem do danych eksperymentalnych, a wartości współczynnika determinacji  $R^2$  wynosiły ponad 0,99.

Współczynnik konsystencji przyjmował wartości z dość szerokiego zakresu od 1,1 do 66,7 [Pa·s<sup>n</sup>], odpowiednio dla kisieli zagęszczonego skrobią kukurydzianą woskową oraz skrobią ziemniaczaną zwykłą. Niezależnie od pochodzenia botanicznego skrobi, kisieli zagęszczone odmianami zwykłymi w porównaniu do odpowiadających im odmian woskowych, charakteryzowały się wyższymi wartościami współczynnika konsystencji. Jedyne wyjątkiem dotyczył kisieli zagęszczonego skrobią ryżową woskową XS, dla którego wartość parametru K była drugą z najwyższych. Kisieli przygotowane ze skrobi odmian zwykłych oraz ryżowej woskowej XS, charakteryzowała także wyższa wartość współczynnika konsystencji, w porównaniu do produktu odniesienia zagęszczonego skrobią żelującą. Pozostałe z badanych preparatów charakteryzowały się zdecydowanie gorszą zdolnością zagęszczającą, która malała w szeregu skrobia woskowa: ziemniaczana > ryżowa AX-DR > kukurydziana.



Rysunek 93. Wartości współczynnika konsystencji dla równania Ostwalda de Waele'a, opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia kisieli zagęszczonego skrobią

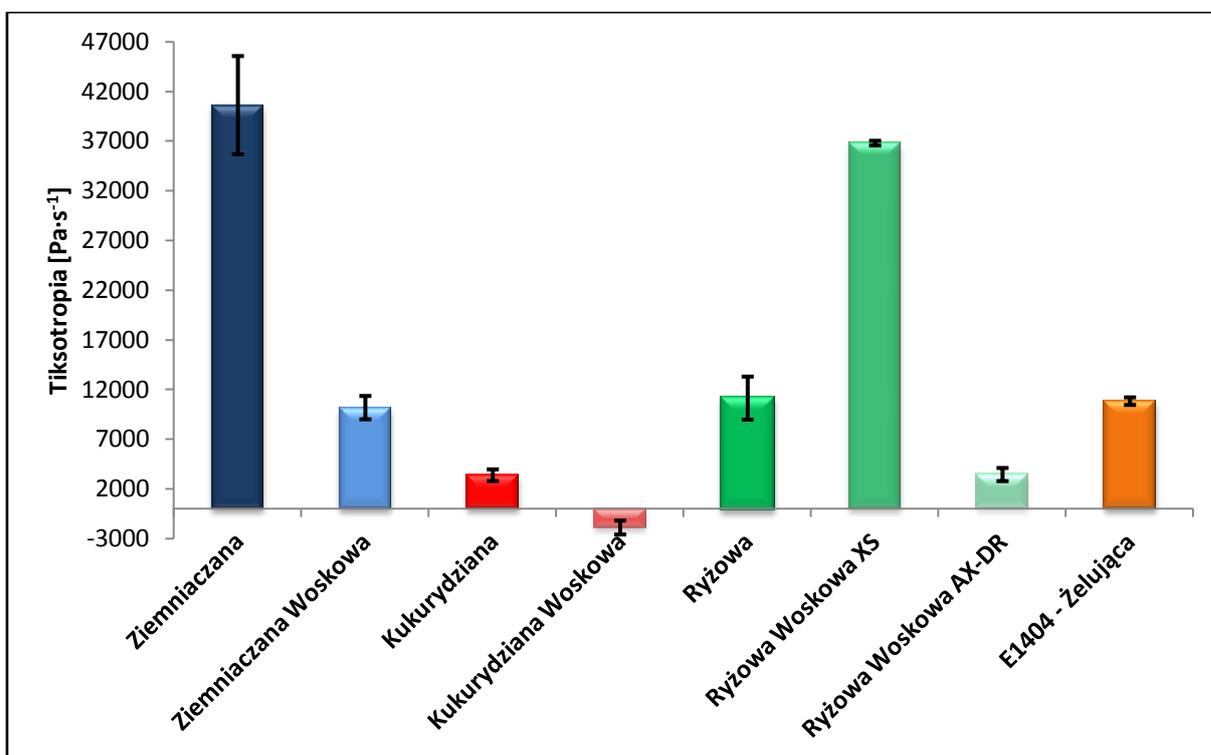
Ze względu na niższą lepkość kisiele przygotowane na bazie skrobi woskowych, charakteryzowały się przepływem najbardziej zbliżonym do newtonowskiego. Wyjątek stanowił kisiel zagęszczony skrobią ryżową woskową XS, który cechował się wysoką lepkością. Szczególnie wysoką wartość wskaźnika płynięcia, wskazującą niemal na przepływ newtonowski, odnotowano dla kisielu zagęszczonego skrobią kukurydzianą woskową. Może to świadczyć o kwasowej hydrolizie tej skrobi, zachodzącej podczas przygotowania tego deseru. Kisiele zagęszczone skrobiami odmian zwykłych, w tym skrobia żelująca, charakteryzowały się niską i podobną zbieżnością do przepływu newtonowskiego.



Rysunek 94. Wartości wskaźnika płynięcia dla równania Ostwalda de Waele'a opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia kisieli zagęszczonych skrobią

Kisiele o wysokiej lepkości cechowały się także wyższymi wartościami tiksotropii (Rys. 95), podobnie jak w przypadku pozostałych z analizowanych produktów spożywczych. Wyjątek stanowił kisiel przygotowany ze skrobi kukurydzianej zwykłej, który pomimo relatywnie wysokiej lepkości cechował się najniższą wartością tiksotropii. Nietypowe dla badanych próbek zjawisko reopeksji, obserwowano z kolei dla kisielu zagęszczonego drugą ze skrobi kukurydzianych – woskową.

Na podstawie danych reologicznych otrzymanych z analizy krzywych płynięcia kisieli z dodatkiem badanych skrobi, niezwykle trudno zarekomendować najlepszy z zagęstników. Ze względów ekonomicznych, nie powinna być jednak do tego celu wykorzystywana skrobia kukurydziana woskowa oraz ryżowa woskowa AX-DR.

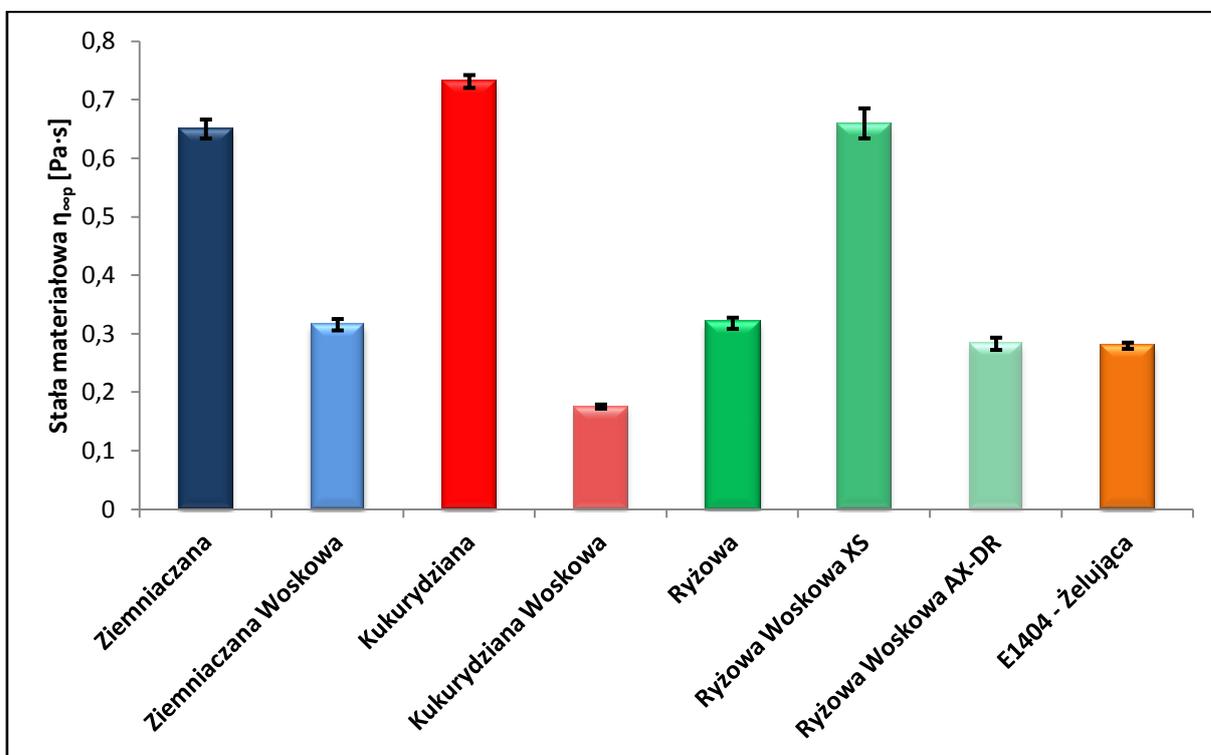


Rysunek 95. Powierzchnie pętli histerezy tiksotropii kisieli zagęszczonych skrobią

Kisiel jest deserem spożywanym w bardzo szerokim zakresie temperatur, co wynika z upodobań konsumenta. Niezależnie od temperatury w jakiej kisiel jest serwowany, powinien charakteryzować się akceptowalnymi przez konsumenta właściwościami reologicznymi [Le Thanh-Blicharz i Lewandowicz 2016]. Z tego względu zagęstnik skrobiowy stosowany do produkcji kisielu powinien wykazywać wysoką odporność na zmiany lepkości w zakresie temperatur od 4° (przechowywanie chłodnicze) do 63°C (temperatura serwowania deserów gorących wg Dobrej Praktyki Cateringowej).

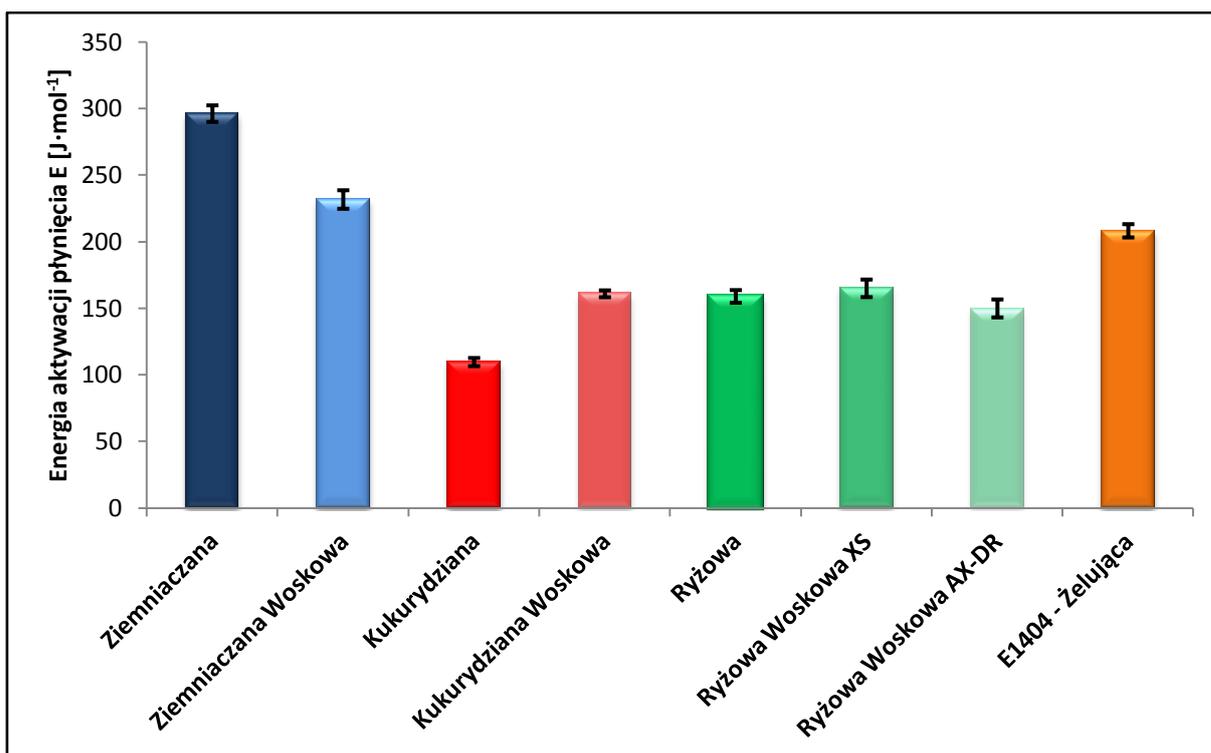
Na rysunkach 96 i 97, przedstawiono parametry równania typu Arrheniusa, którym opisano krzywe zależności lepkości pozornej od temperatury badanych kisieli. Zastosowany model charakteryzował się bardzo dobrym dopasowaniem do danych eksperymentalnych, a obserwowane wartości współczynnika determinacji  $R^2$  były większe niż 0,97. Na podstawie wartości stałej materiałowej (Rys. 96), badane desery można zaklasyfikować do dwóch grup –

o niskiej i o wysokiej lepkości. Niskimi wartościami stałej materiałowej charakteryzowały się kisiele zagęszczone skrobiami woskowymi (z wyjątkiem ryżowej XS) oraz produkt odniesienia przygotowany ze skrobi żelującej. Do kisielei o wysokiej lepkości należy zaliczyć, te zagęszczone skrobią ziemniaczaną i kukurydzianą zwykłą oraz ryżową woskową XS.



**Rysunek 96.** Wartości stałej materiałowej dla równania Arrhenius'a, opisującego zarejestrowane krzywe zależności lepkości od temperatury kisielei zagęszczonych skrobią

Energia aktywacji płynięcia badanych kisielei (Rys. 97) była związana z pochodzeniem botanicznym zastosowanego zagęstnika. Najwyższe jej wartości, cechowały kisiele przygotowane ze skrobi ziemniaczanych, kolejno: zwykłej, woskowej oraz żelującej. Zbliżone wartości energii aktywacji płynięcia, które nie różniły się statystycznie istotnie, obserwowano dla kisielei zagęszczonych skrobiami ryżowymi oraz skrobią kukurydzianą woskową. Z kolei kisiel ze skrobią kukurydzianą zwykłą, charakteryzował się istotnie najniższą wartością energii aktywacji płynięcia.



**Rysunek 97.** Wartości energii aktywacji płynięcia dla równania Arrhenius'a, opisującego zarejestrowane krzywe zależności lepkości od temperatury keczupów zagęszczonych skrobią

#### 4.3.3.2. Uniwersalny profil tekstury kisieli zagęszczonych skrobią

Między właściwościami reologicznymi, a teksturą deserów skrobiowych występuje silna korelacja [Lewandowicz i in. 2003]. Analiza uniwersalnego profilu tekstury badanych kisieli (Tab. 16), potwierdza powyższą obserwację. Najsilniejszymi właściwościami teksturotwórczymi w badanym zastosowaniu, podobnie jak najwyższą lepkością, charakteryzowały się skrobie ziemniaczana i kukurydziana zwykła oraz ryżowa woskowa XS. Kolejno była to skrobia żelująca, której niższa zdolność zagęszczająca wynika z przeprowadzonej modyfikacji na drodze utleniania, prowadzącej do obniżenia lepkości [Lewandowicz i Mączyński 1990]. Pozostałe z kisieli, przygotowane ze skrobi woskowych: ziemniaczanej, kukurydzianej oraz ryżowej AX-DR, charakteryzowały się niską lepkością oraz wartościami parametrów profilu tekstury. Jednocześnie obserwowane różnice pomiędzy nimi nie były statystycznie istotne.

**Tabela 16. Wartości parametrów uniwersalnego profilu tekstury kisielei zagęszczonych skrobią**

Skrobia	Twardość [N]	Adhezyjność [N·s]	Spójność [-]	Sprężystość [-]	Gumowatość [N]
Ziemniaczana	1,33±0,17 <sup>c</sup>	-4,71±0,38	0,68±0,10 <sup>a</sup>	0,93±0,05 <sup>bc</sup>	0,89±0,04
Ziemniaczana Woskowa	0,37±0,01 <sup>a</sup>	-0,04±0,02 <sup>a</sup>	0,68±0,07 <sup>a</sup>	1,00±0,00 <sup>d</sup>	0,25±0,03 <sup>a</sup>
Kukurydziana	1,19±0,03 <sup>bc</sup>	-12,58±0,21	0,67±0,03 <sup>a</sup>	0,86±0,02 <sup>a</sup>	0,79±0,02
Kukurydziana Woskowa	0,34±0,00 <sup>a</sup>	0,00±0,00 <sup>a</sup>	0,73±0,00 <sup>a</sup>	1,00±0,00 <sup>d</sup>	0,25±0,00 <sup>a</sup>
Ryżowa	0,39±0,01 <sup>a</sup>	-0,34±0,31 <sup>a</sup>	0,74±0,03 <sup>a</sup>	0,99±0,01 <sup>cd</sup>	0,29±0,01 <sup>a</sup>
Ryżowa Woskowa XS	1,05±0,07 <sup>b</sup>	-3,58±0,19	0,63±0,07 <sup>a</sup>	0,92±0,03 <sup>ab</sup>	0,66±0,03
Ryżowa Woskowa AX-DR	0,36±0,00 <sup>a</sup>	0,00±0,00 <sup>a</sup>	0,73±0,01 <sup>a</sup>	0,99±0,02 <sup>cd</sup>	0,26±0,00 <sup>a</sup>
E1404 - Żelująca	0,74±0,04	-2,08±0,16	0,70±0,07 <sup>a</sup>	0,94±0,04 <sup>bcd</sup>	0,52±0,03

#### 4.3.4. Ocena jakości budyni na bazie skrobi

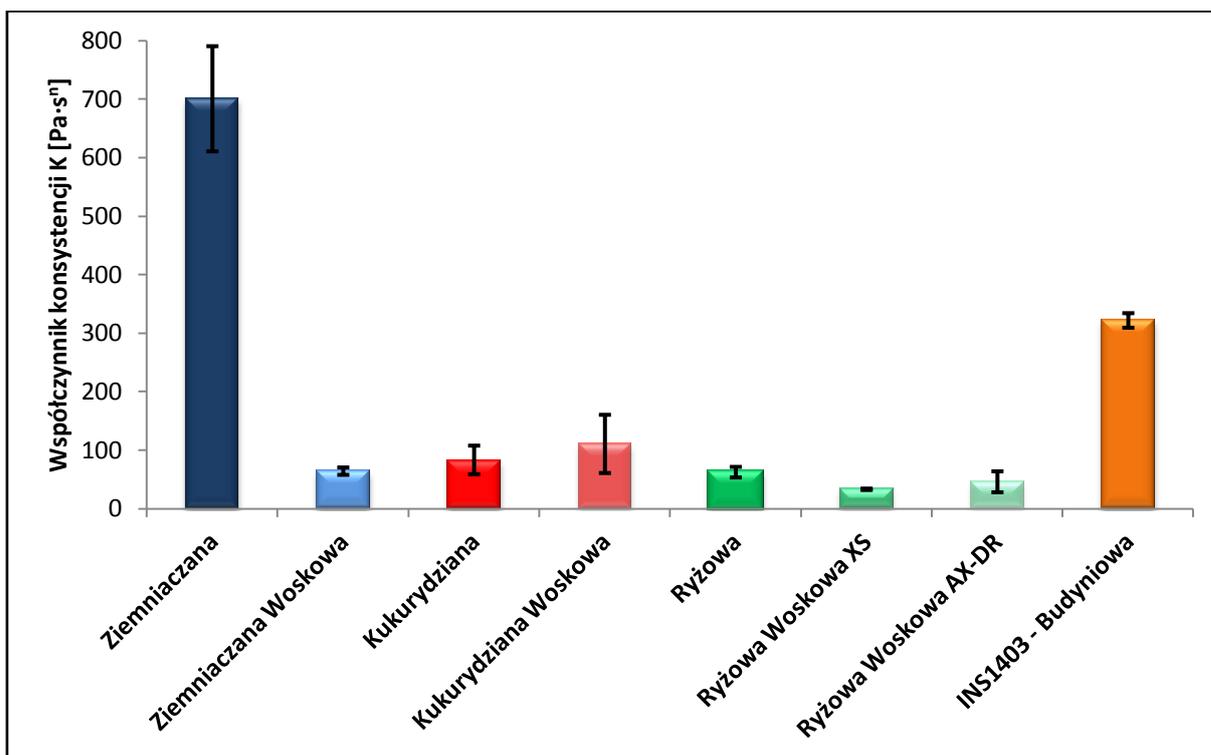
Budyń jest deserem skrobiowym, który należy rozpatrywać jako kleik skrobiowy stabilizowany białkami mleka, a jego właściwości reologiczne mogą być zbliżone zarówno do zoli oraz żeli [Lewandowicz i Le Thanh-Blicharz 2016]. Rodzaj użytej skrobi do przygotowania budyniu, w znaczącym stopniu determinuje teksturę gotowego produktu, a przede wszystkim takie jej atrybuty jak spójność czy sprężystość [Verbeken in. 2006]. Szczególny wpływ na charakterystyczną teksturę budyniu, może mieć zawarta w skrobiach odmian zwykłych amyloza, która odpowiada za zdolność do żelowania [Lewandowicz i Le Thanh-Blicharz 2016]. Jednak możliwość tworzenia skrzepu budyniowego ma coraz mniejsze znaczenie, co wynika z systematycznego wzrostu udziału w rynku deserów skrobiowych wyrobów typu instant, które najczęściej są konsumowane na ciepło [Chojnacka 2012].

##### 4.3.4.1. Właściwości reologiczne budyni zagęszczonych skrobią

Parametry równania Ostalda de Waele'a, którym opisano krzywe płynięcia badanych budyni przedstawiono na rysunkach 98 i 99. Wykorzystany model charakteryzował się bardzo dobrym dopasowaniem do danych eksperymentalnych, a wartości współczynnika determinacji  $R^2$  wynosiły ponad 0,95.

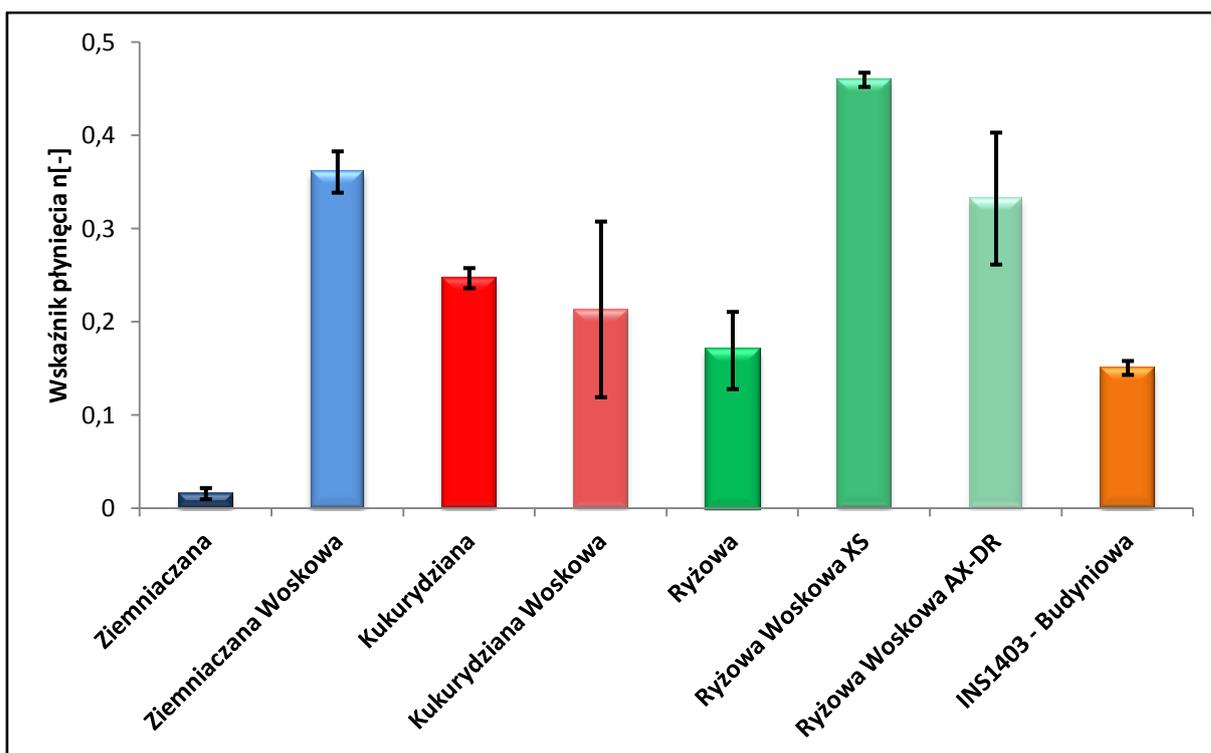
Najwyższe wartości współczynnika konsystencji wśród badanych próbek zarejestrowano dla budyniu zagęszczonego skrobiami ziemniaczanymi zwykłymi – natywną oraz budyniową. Pozostałe z analizowanych deserów charakteryzowały się kilkukrotnie niższymi wartościami współczynnika konsystencji. Zaskakująco najniższą wartość tego

parametru, zaobserwowano dla budyniu zagęszczonego skrobią ryżową woskową XS, która w poprzedzających badaniach aplikacyjnych charakteryzowała się bardzo dużą zdolnością zagęszczającą. Nietypowe właściwości zgęszczające badanych preparatów, w porównaniu do pozostałych z badanych zastosowań spożywczych, najprawdopodobniej wynikały z różnego wpływu pochodzenia botanicznego na interakcję: skrobia-białka mleka [Depypere i in. 2003].



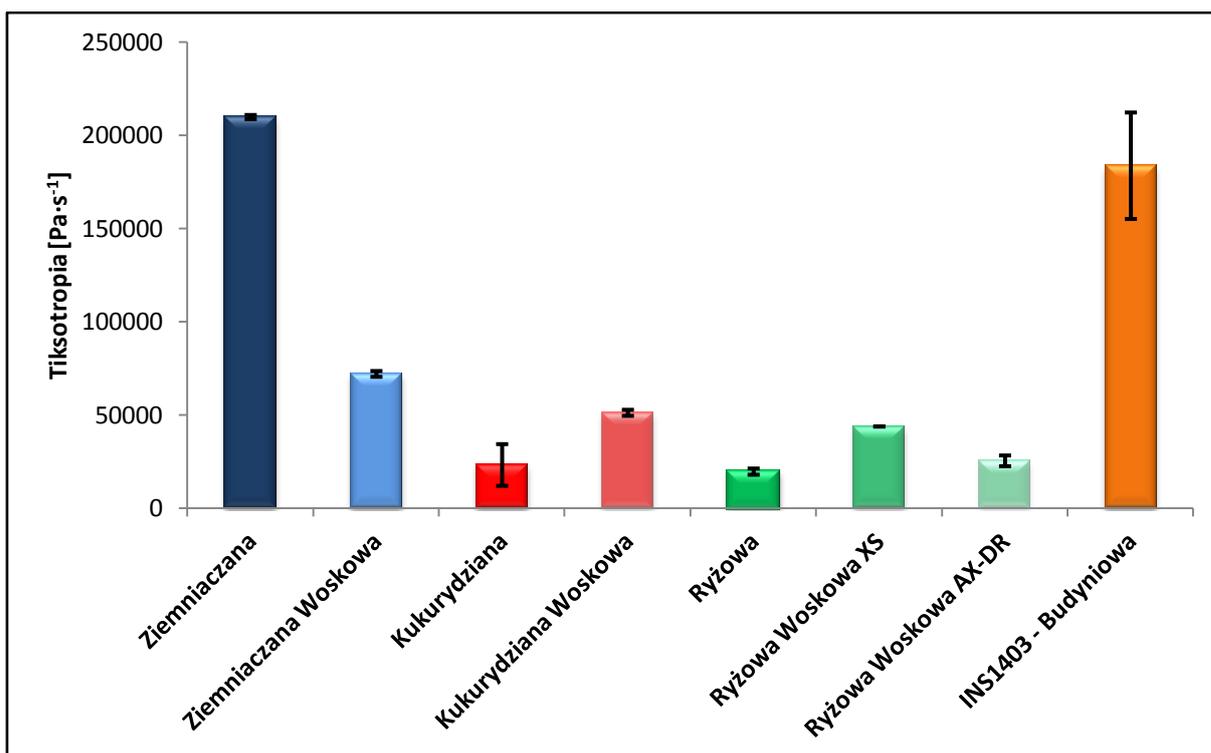
**Rysunek 98.** Wartości współczynnika konsystencji dla równania Ostwalda de Waele'a, opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia budyni zagęszczonych skrobią

Współczynnik zbieżności z przepływem newtonowskim był parametrem równania Ostwalda de Waele'a, który w większym stopniu różnicował analizowane budynie (Rys. 99). Najbardziej zbliżone do cieczy newtonowskich z badanych budyni, były przygotowane na bazie wszystkich skrobi woskowych. Relatywnie wysoka wartość wskaźnika płynięcia charakteryzowała także budyń przygotowany na skrobi kukurydzianej zwykłej, który nie różnił się pod tym względem statystycznie istotnie od tego zagęszczonego odmianą woskową tej samej skrobi. Zdecydowanie niższe wartości wskaźnika płynięcia, obserwowano dla silnie zagęszczających budyń preparatów skrobi ziemniaczanej zwykłej – budyniowej oraz natywnej. W przypadku tego ostatniego nachylenie prostej stycznej do krzywej płynięcia, było niemal równoległe do osi odciętych, nawet przy niskich szybkościach ścinania.



**Rysunek 99.** Wartości wskaźnika płynięcia dla równania Ostwalda de Waele'a opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia budyni zagęszczonych skrobią

Tiksotropowa struktura większości produktów spożywczych jest niekorzystna, ponieważ świadczy o braku stabilności reologicznej [Sikora, Adamczyk i Krystyjan 2011]. Jednak ze względu na zjawisko koagulacji zachodzące podczas formowania skrzepu budyniowego, który kształtuje charakterystyczną teksturę tego deseru, wyeliminowanie jego struktury tiksotropowej jest niepożądane [Lewandowicz i Le Thanh-Blicharz 2016]. Najwyższe wartości tiksotropii charakteryzowały budynie o wysokiej lepkości, zagęszczone natywną skrobią ziemniaczaną zwykłą oraz skrobią budyniową (Rys. 100). Najniższą wartość tiksotropii obserwowano z kolei dla budyni zagęszczonych skrobiami zbożowymi zwykłymi. Szczególnymi właściwościami w tym aspekcie charakteryzowała się skrobia ryżowa woskowa XS, ponieważ przy niewielkiej zdolności zagęszczającej tworzyła relatywnie silną strukturę tiksotropową budyniu.



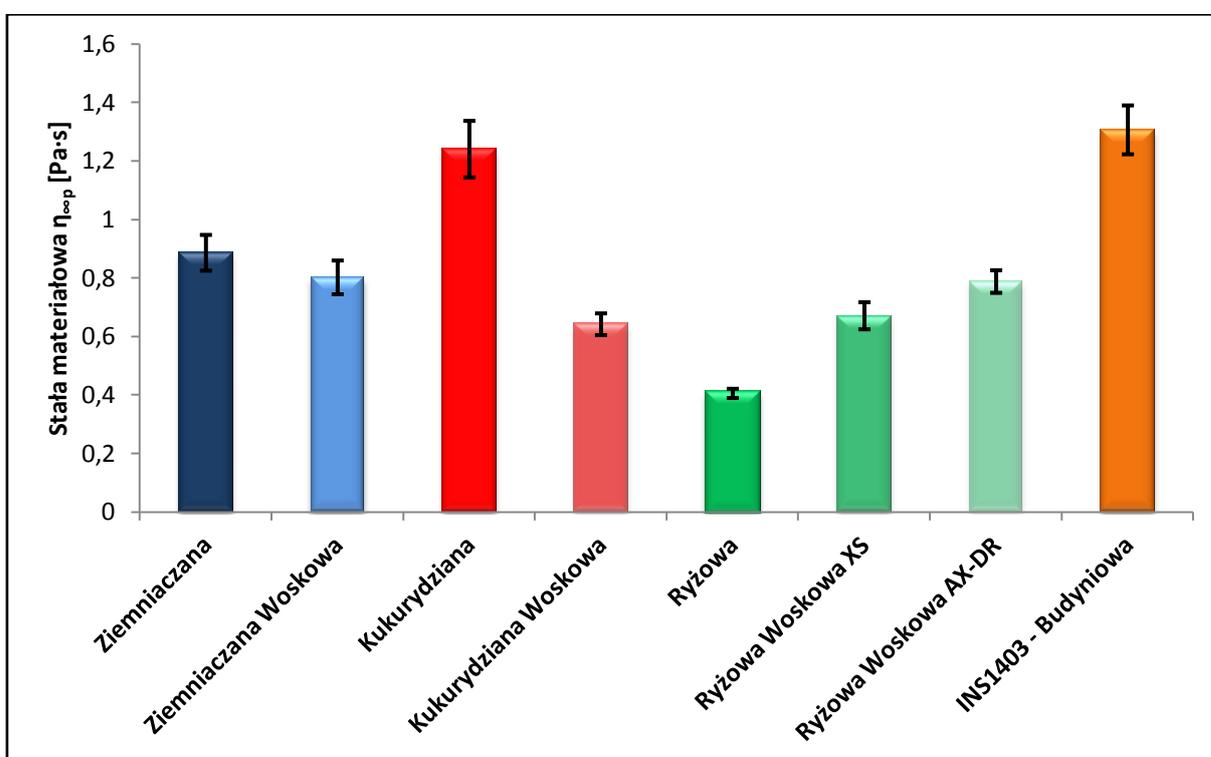
Rysunek 100. Powierzchnie pętli histerezy tiksotropii budyni zagęszczonych skrobią

Budyń należy do produktów, które są spożywane na zimno oraz na gorąco. Jak wspomniano wcześniej, produkty typu instant najczęściej konsumowane są na gorąco. Produkty konwencjonalne, wymagające gotowania, które są konsumowane dopiero po uformowaniu skrzepu, podaje się najczęściej w temperaturze pokojowej lub chłodniczej. Preferencje konsumentów co do temperatury spożycia budyniu, zmieniają się ze względu na porę roku [Chojnacka 2012]. Dlatego podobnie jak w przypadku poprzednich z rozpatrywanych produktów spożywczych, zagęstnik skrobiowy stosowany do produkcji budyniu powinien wykazywać wysoką odporność na zmiany lepkości w szerokim zakresie temperatur.

Parametry równania, którym opisano krzywe lepkości pozornej badanych budyni przedstawiono na rysunkach 101 oraz 102. Zastosowany model typu Arrhenius'a, charakteryzował się bardzo dobrym dopasowaniem do danych eksperymentalnych, a współczynnik determinacji  $R^2$  przyjmował wartości większe od 0,98.

Wartości stałej materiałowej, związanej z lepkością badanych deserów (Rys. 101), nie wykazywały bezpośredniej korelacji z wartościami współczynnika konsystencji (Rys. 98), podobnie jak w przypadku pierwszego z badanych deserów skrobiowych – kisielu. Powyższa obserwacja jest najprawdopodobniej związana z różnicami w zastosowanej

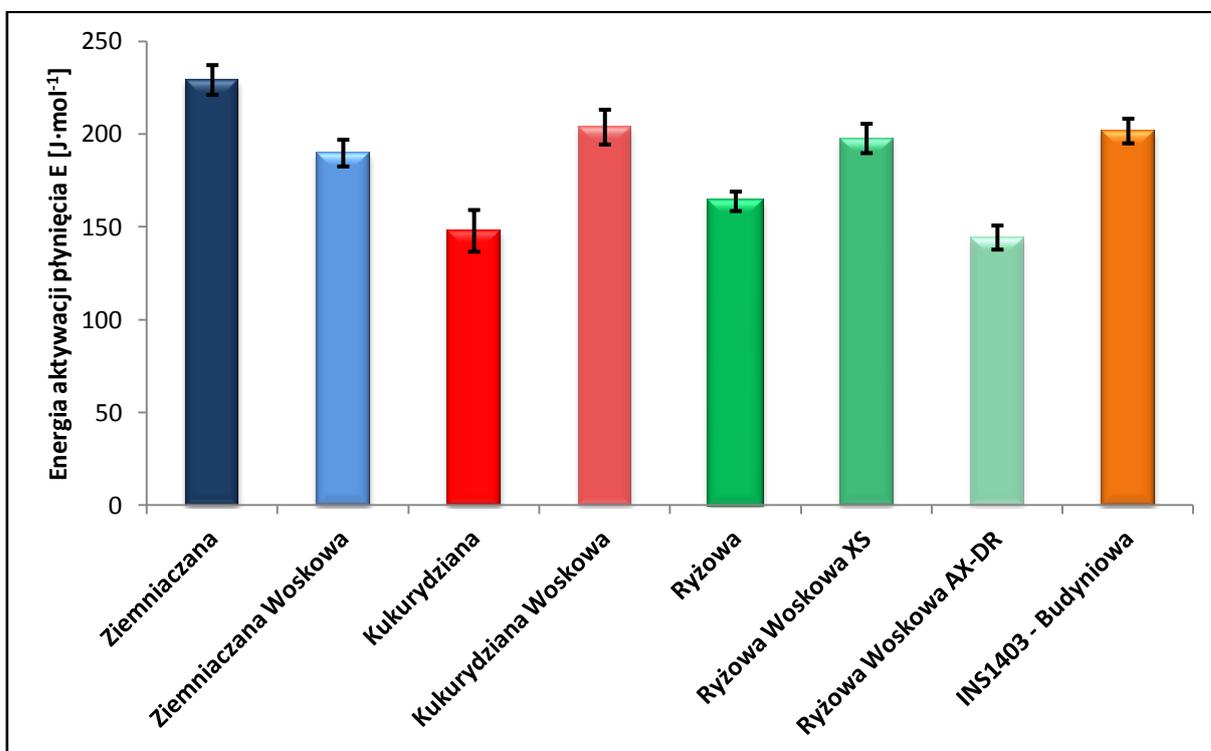
szybkości ścinania w obu badaniach. Podczas analizy płynięcia pomiar lepkości dokonywany jest przy zmiennej szybkości ścinania, a w badaniu temperaturowym przy stałej. Wysokie wartości stałej materiałowej obserwowano dla budyni zagęszczonych preparatem odniesienia (skrobią budyniową) oraz skrobią kukurydzianą zwykłą. Niższe wartości charakteryzowały desery przygotowane z natywnych skrobi ziemniaczanych, które różniły się od siebie tylko w niewielkim stopniu. Najniższe wartości obserwowano dla budyni wykonanych z udziałem wszystkich badanych skrobi ryżowych oraz kukurydzianej woskowej. Jednocześnie pomiędzy budyniami z odmian zwykłych oraz woskowych dla tych skrobi (zbożowych) występowały istotne różnice stałej materiałowej.



**Rysunek 101.** Wartości stałej materiałowej dla równania Arrhenius'a, opisującego zarejestrowane krzywe zależności lepkości od temperatury budyni zagęszczonych skrobią

Energia aktywacji płynięcia badanych budyni, charakteryzowała się relatywnie niewielkim zróżnicowaniem (Rys. 102). Najwyższe jej wartości, podobnie jak w przypadku kisielu, obserwowano dla próbek zagęszczonych skrobią ziemniaczaną zwykłą oraz woskową. Zbliżonymi do nich wartościami energii aktywacji płynięcia charakteryzowały się także budynie zagęszczone: skrobią budyniową (materiał odniesienia), skrobią kukurydzianą woskową oraz ryżową woskową XS. Zdecydowanie mniejszą odporność na zmiany lepkości

budyniu wraz ze wzrostem temperatury, nadawały skrobię zbożowe zwykłe oraz ryżowa woskowa AX-DR.



**Rysunek 102.** Wartości energii aktywacji płynięcia dla równania Arrhenius'a, opisującego zarejestrowane krzywe zależności lepkości od temperatury budyni zagęszczonych skrobią

#### 4.3.4.2. Uniwersalny profil tekstury budyni zagęszczonych skrobią

Analiza parametrów profilu tekstury badanych budyni (Tab. 17) potwierdziła wnioski płynące z badań reologicznych. Jednak kluczowe dla tekstury budyniu parametry, tj. spójność i sprężystość [Verbeken in. 2006], nie różniły się statystycznie istotnie ze względu na zastosowany zagęstnik. Najsilniejszymi właściwościami teksturotwórczymi w badanym zastosowaniu, charakteryzowała się skrobia budyniowa oraz kukurydziana zwykła. Jednocześnie wartości parametrów profilu tekstury budyni przygotowanych z ich dodatkiem nie różniły się statystycznie istotnie. Zbliżonymi właściwościami teksturotwórczymi do obu wspomnianych preparatów cechowała się także skrobia ziemniaczana zwykła. Tekstura budyniu z jej dodatkiem była jednak istotnie mniej adhezyjna, a bardziej gumowata. Pozostałe z analizowanych zagęstników tj. wszystkie skrobię woskowe oraz ryżowa zwykła, charakteryzowały się zdecydowanie słabszymi właściwościami teksturotwórczymi.

**Tabela 17. Wartości parametrów uniwersalnego profilu tekstury budyni zagęszczonych skrobią**

Skrobia	Twardość [N]	Adhezyjność [N·s]	Spójność [-]	Sprężystość [-]	Gumowatość [N]
Ziemniaczana	3,87±0,24 <sup>c</sup>	-18,03±2,15 <sup>c</sup>	0,64±0,08 <sup>a</sup>	0,92±0,02 <sup>a</sup>	2,45±0,19 <sup>c</sup>
Ziemniaczana Woskowa	0,59±0,04 <sup>a</sup>	-1,35±0,60 <sup>a</sup>	0,68±0,04 <sup>a</sup>	0,92±0,03 <sup>a</sup>	0,40±0,00 <sup>a</sup>
Kukurydziana	4,29±1,16 <sup>c</sup>	-34,56±8,23 <sup>d</sup>	0,54±0,11 <sup>a</sup>	0,91±0,08 <sup>a</sup>	2,23±0,15 <sup>bc</sup>
Kukurydziana Woskowa	1,21±0,06 <sup>a</sup>	-1,57±1,15 <sup>a</sup>	0,63±0,09 <sup>a</sup>	0,90±0,04 <sup>a</sup>	0,76±0,10 <sup>a</sup>
Ryżowa	0,85±0,07 <sup>a</sup>	-5,53±1,63 <sup>ab</sup>	0,72±0,14 <sup>a</sup>	0,96±0,04 <sup>a</sup>	0,61±0,09 <sup>a</sup>
Ryżowa Woskowa XS	1,82±0,28 <sup>ab</sup>	-16,33±5,21 <sup>bc</sup>	0,69±0,05 <sup>a</sup>	0,96±0,01 <sup>a</sup>	1,25±0,13
Ryżowa Woskowa AX-DR	0,98±0,10 <sup>a</sup>	-1,61±1,03 <sup>a</sup>	0,64±0,06 <sup>a</sup>	0,92±0,03 <sup>a</sup>	0,62±0,01 <sup>a</sup>
INS1403 - Budyniowa	3,19±0,65 <sup>bc</sup>	-33,38±5,73 <sup>d</sup>	0,59±0,06 <sup>a</sup>	0,91±0,06 <sup>a</sup>	1,88±0,31 <sup>b</sup>

## 5. Wnioski

W wyniku badań dowiedziono, że natywne skrobie woskowe charakteryzują się unikalnymi właściwościami fizykochemicznymi czyniącymi je szczególnie przydatnymi do zagęszczania i stabilizacji produktów spożywczych. Stwarzają one możliwość zastąpienia powszechnie dotąd stosowanych skrobi modyfikowanych chemicznie i opracowania nowego asortymentu żywności typu clean label.

Ponadto w toku analiz ustalono, że:

1. Skrobie odmian woskowych wyizolowane z ziemniaków, kukurydzy oraz ryżu, z punktu widzenia technologii żywności cechują się korzystniejszymi właściwościami użytkowymi, niż ich odpowiedniki odmian zwykłych, w szczególności:
  - mniejszą zawartością związków mineralnych,
  - większą klarownością tworzonych kleików,
  - większą masą cząsteczkową, bardziej zwartą strukturą makrocząsteczki skrobiowej w roztworze oraz mniejszą dynamiką molekularną wody w kleikach skrobiowych,
  - większą stabilnością reologiczną kleików skrobiowych na siły ścinające i temperaturę, jak również brakiem tendencji do tworzenia struktury żelu,
  - mniejszą adhezyjnością i gumowatością kleików skrobiowych.
2. Kleiki przygotowane ze skrobi woskowych, w porównaniu z skrobiami zwykłymi, charakteryzują się większą opornością reologiczną na obecność współrozpuszczonych składników żywności takich jak:
  - sole spożywcze (chlorek sodu i chlorek potasu),
  - substancje słodzące (sacharoza, sorbitol, ksylitol, erytrytol i glicerol),
  - mikroelementy (żelazo, cynk i miedź).

3. Zachowując wysoką jakość, możliwe jest zastąpienie skrobi modyfikowanej chemicznie na skrobię natywną, w takich produktach jak:
  - keczup
  - majonez,
  - kisiel,
  - budyń.
  
4. Skrobia ziemniaczana zwykła oraz woskowa, charakteryzuje się wysoką swoistością cech fizykochemicznych, które znacząco odróżniają ją od skrobi zbożowych.

## 6. Streszczenie

Sceptycyzm konsumentów w stosunku do dozwolonych substancji dodatkowych stosowanych w technologii żywności, przyczynił się do wzrostu zainteresowania żywnością z tak zwaną czystą etykietą (clean label). Produkty spożywcze tego typu charakteryzują się ograniczoną ilością lub brakiem dozwolonych substancji dodatkowych. Ze względu na prognozy dynamicznego wzrostu popytu na produkty spożywcze z czystą etykietą, producenci poszukują nowych składników żywności, które mogłyby stanowić alternatywę dla dotychczas stosowanych substancji dodatkowych. Trend związany z wykluczaniem dodatków do żywności, postrzeganych przez konsumentów jako chemiczne, w szczególności wpływa na producentów preparatów skrobiowych. Związane jest to z prognozą całkowitej eliminacji w produktach spożywczych skrobi modyfikowanej chemicznie, przez preparaty które mogą być znakowane jako skrobia natywna. Z tego względu komercjalizowane są nowe typy naturalnych skrobi, w tym pozyskiwane z odmian woskowych. Skrobie tego typu mogłyby być wdrożone do praktyki przemysłowej na szeroką skalę, jednak niezbędne w tym celu jest opracowanie rekomendacji aplikacyjnych. Jednak do tej pory obszernie opisana została jedynie skrobia woskowa pochodząca z kukurydzy. Dlatego też, celem niniejszej pracy była charakterystyka porównawcza natywnych skrobi woskowych pochodzących z ziemniaków, kukurydzy i ryżu, po kątem możliwości ich wykorzystania jako zagęstników w produktach spożywczych.

Studia literaturowe obok przeglądu bieżącego stanu wiedzy na temat skrobi woskowych, obejmowały problematykę związaną z wpływem bioróżnorodności surowców na właściwości użytkowe i cenę skrobi. Ponadto przedstawiono aspekty związane z wielkością i charakterystyką rynku skrobi w ujęciu Unii Europejskiej oraz świata. Oprócz tego omówiono wymagania legislacyjne związane ze znakowaniem skrobi modyfikowanych oraz preparatów skrobiowych dla produktów z czystą etykietą.

Realizacja części doświadczalnej została podzielona na trzy niezależne segmenty, mające na celu weryfikację poszczególnych z przyjętych szczegółowych hipotez badawczych. Celem pierwszego etapu badań była porównawcza charakterystyka fizykochemiczna i strukturalna skrobi woskowych i zwykłych pochodzących z ziemniaków, kukurydzy i ryżu. Podstawowa charakterystyka badanego materiału opierała się na analizie składu (zawartość amylozy, fosforu, popiołu, tłuszczu i białka) oraz morfologii granulek skrobiowych. Charakterystyka strukturalna obejmowała analizę rozkładu mas cząsteczkowych oraz parametrów hydrodynamicznych makromolekuł skrobiowych w roztworze, metodą

chromatografii żelowej z potrójną detekcją. Dalszą charakterystykę skrobi prowadzono w oparciu o analizę przebiegu kleikowania z użyciem wiskografu Brabendera oraz badania dynamiki wody w kleikach skrobiowych metodą niskopolowego magnetycznego rezonansu jądrowego (LF-NMR). Ostatecznie określono uniwersalny profil tekstury oraz właściwości reologiczne kleików skrobiowych metodami reometrii rotacyjnej i oscylacyjnej. Drugi etap badań obejmował analizę właściwości reologicznych i tekstury kleików skrobiowych w układach modelowych zawierających: sole spożywcze (chlorek sodu i potasu), substancje słodzące (sacharoza, sorbitol, ksylitol, erytrytol, glicerol) oraz mikroelementy (żelazo, cynk i miedź). Ostatni etap badań dotyczył porównania wybranych wyróżników jakości żywności (właściwości reologiczne, tekstura i barwa) zagęszczonej skrobiami natywnymi oraz skrobią modyfikowaną chemicznie. Wspomnianą analizę porównawczą prowadzono w oparciu o zaprojektowane sosy zimne (keczup i majonez) oraz desery skrobiowe (kisiel i budyń).

W wyniku badań dowiedziono, że natywne skrobie woskowe charakteryzują się unikalnymi właściwościami fizykochemicznymi czyniącymi je szczególnie przydatnymi do zagęszczania i stabilizacji produktów spożywczych. Stwarzają one możliwość zastąpienia powszechnie dotąd stosowanych skrobi modyfikowanych chemicznie i opracowania nowego asortymentu żywności typu clean label.

Skrobie odmian woskowych wyizolowane z ziemniaków, kukurydzy oraz ryżu cechują się korzystniejszymi właściwościami użytkowymi, niż ich odpowiedniki odmian zwykłych, co jest związane z: mniejszą zawartością związków mineralnych, większą klarownością tworzonych kleików, większą masą cząsteczkową, bardziej zwartą strukturą makrocząsteczki skrobiowej w roztworze, mniejszą dynamiką molekularną wody w kleikach skrobiowych, większą odpornością kleików skrobiowych na siły ścinające i temperaturę, brakiem tendencji do tworzenia struktury żelu oraz mniejszą adhezyjnością i gumowatością kleików skrobiowych. Ponadto właściwości reologiczne kleików skrobi woskowych ulegają mniejszym zmianom w związku z dodatkiem badanych substancji współrozpuszczonych, stanowiących składniki żywności.

Zastosowanie skrobi woskowych jako zagęstników lub stabilizatorów w produktach o charakterze emulsji (majonezy) lub zawiesin (keczupy) umożliwia nadanie im najwyższych cech jakościowych. Jednak przy produkcji deserów skrobiowych, korzystniejsze z punktu widzenia ekonomicznego może okazać się wykorzystanie natywnych skrobi odmian zwykłych.

Skrobia ziemniaczana zwykła oraz woskowa, charakteryzują się wysoką swoistością cech fizykochemicznych, które znacząco odróżniają ją od skrobi zbożowych. Dlatego

w długoterminowej perspektywie można prognozować stabilizację stopnia wykorzystania w celach teksturotwórczych skrobi ziemniaczanej zwykłej oraz wzrost popytu na skrobię ziemniaczaną woskową.

## 7. Abstract

Consumer skepticism towards additives used in the food industry, contributed to increased interest in clean label food products. The aim of label cleaning trend is to exclude additives from the food manufacturing process. Due to prediction of dynamic growth of clean label food products market, manufactures seek for new food ingredients that can help to eliminate food additives that have been used so far. The trend of “cleaning labels” from food additives, that are perceived by consumers as chemical, particularly affect manufacturers of starch preparations. This is due to the forecast of total elimination of chemically modified starches from food industry by clean label functional (native) starches. Therefore, new types of native starches are placed onto the market, including these isolated from waxy plant varieties. So called waxy starches, could be implemented in industrial food processing on a large scale. However, necessary for this purpose is to draw up a precise application recommendations. Unfortunately, only waxy maize starch has been comprehensively described so far. Therefore, the aim of the study was a comparative characterization of native starches isolated from potatoes, maize and rice and their evaluation as thickeners in food products.

Literature studies covered the review of state of the art regarding waxy starches and the impact of starch sources biodiversity of their functional properties and price. Moreover, an overview of world and European starch market and a discussion over issues related with labeling of food containing starch preparations were made.

The experimental part was divided into three separate parts, aimed at verification of the individual research hypotheses. The first stage of the research included comparative characterization of physicochemical and structural properties of normal and waxy starches isolated from potatoes, corn and rice. The basic characterization of the experimental material included the analysis of composition (content of: amylose, phosphorous, ash, fat, protein) and morphology of starch granule. Structural characterization included the analysis of molecular mass distribution and hydrodynamic parameters of starch macromolecule in solution, employing gel permeation chromatography with triple detection. Further characterization of examined starch preparations was based on the analysis of gelatinization using Brabender viscograph and low-field nuclear magnetic resonance technique. The last part of the first research stage, consisted of analysis of universal texture profile and rheological properties of starch pastes employing rotational and oscillatory rheometry. The second stage of the research covered the analysis of rheological and textural properties of starch pastes in model systems

containing: edible salts (sodium and potassium chloride), sweetening agents (sucrose, sorbitol, xylitol, erythritol, glycerol) and micronutrients (iron, zinc, copper). The last, third research stage concerned the comparison of selected quality factors (rheological properties, texture and color) of food products thickened with native and chemically modified starches. The comparative analysis was conducted on the designed cold sauces (ketchup and low fat mayonnaise) and starch deserts (jelly and pudding).

It was found that native waxy starches are characterized by unique physicochemical and structural properties, making them particularly suitable for thickening and stabilizing food products. They create the possibility of replacing commonly used chemically modified starches and to develop a new range of clean label food products.

Waxy varieties of starch isolated from potatoes, corn and rice are characterized by more favorable functional properties than their normal counterparts, what is related to their: lower content of mineral substances, higher paste clarity, higher molecular weight, more compact structure of starch macromolecule in solution, lower molecular dynamics of water of starch paste, better resistance of starch paste to applied shear forces and temperature, lack of tendency to form a gel structure and lower adhesiveness and gumminess of starch paste texture. In addition, the rheological properties of waxy starch pastes are more stable in presence of cosolutes that are used in most food products.

The use of waxy starches as thickeners or stabilizers in product such as emulsions (mayonnaise) or suspensions (ketchup), allows to obtain product of highest quality. However in case of starch deserts, the use of native normal starch varieties may be preferred due to economic factors.

Normal and waxy potato starch is characterized by specific physicochemical properties that significantly distinguish them from cereal starches. Therefore, in the long term the demand for potato starch will stabilize for normal variety and increase for waxy variety.

**8. Bibliografia**

- AACC International Approved Methods of Analysis, 11<sup>th</sup> Ed., Method 30-25.01, *Crude fat in wheat, corn, and soy flour, feeds, and mixed feeds*, Zatwierdzona 13 kwietnia 1961.
- AAF, 2013, *The European starch industry 2011*, <http://www.aaf-eu.org/european-starch-industry/> [dostęp: 17.04.2013].
- AAF, 2014, *The European starch industry 2012*, <http://www.aaf-eu.org/european-starch-industry/> [dostęp: 06.06.2014].
- Abdallah, N.A., 2010, *Amflora: great expectation for GM crops in Europe*, *GM Crops & Food*, vol. 1, iss. 3, s. 109-112.
- Abdi, H., Williams, L.J., 2010, *Principal component analysis*, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, vol. 2, iss. 4, s. 433-459.
- Acton, J.C., Saffle, R.L., 1970, *Stability of oil-in-water emulsions. 1. Effects of surface tension, level of oil, viscosity and type of meat protein*, *Journal of Food Science*, vol. 35, iss. 6, s. 852-855.
- Adamczyk, G., Krystyjan, M., Dobosz, A., Sikora, M., 2013, *Tiksotropowe właściwości skrobi*, *ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość*, nr 6 (91), s 16-31.
- Adamczyk, G., Sikora, M., Krystyjan, M., 2012, *Metody pomiaru właściwości tiksotropowych produktów żywnościowych*, *ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość*, nr 3 (82), s 19-34.
- Ai, Y., Jane J., 2015, *Gelatinization and rheological properties of starch*, *Starch/Stärke*, vol. 67, iss. 1-2, s. 213-224.
- Almdal, K., Dyre, J., Hvidt, S., Kramer, O., 1993, *Towards a phenomenological definition of the term 'gel'*, *Polymer Gels and Networks*, vol. 1, iss. 1, s. 5-17.
- Alting, A.C., van de Velde, F., Kanning, M.W., Burgering, M., Mulleners, L., Sein, A., Buwalda, P., 2009, *Improved creaminess of low-fat yoghurt: The impact of amyloamylase-treated starch domains*, *Food Hydrocolloids*, vol. 23, iss. 3, s. 980-987.
- Avebe, 2005, *Introducing Avebe's novel Eliane<sup>TM</sup>*, Veendam, Holandia.
- Avebe, 2006, *Eliane<sup>TM</sup> the new waxy potato starch of Avebe*, Detmold, Niemcy.

- Baianu, I.C., Yakubu, P.I., Ozu, E., 1999, *Structural and hydration studies of waxy and mealy potato starch cultivars by deuterium, carbon-13 CP-MAS/MASS NMR, and electron microscopy*, Macromolecular Symposia, vol. 140, iss. 1, s. 187-195.
- Banks, W., Greenwood, C.T., Muir, D.D., 1974, *Studies on starches of high amylose content*, Starch/Stärke, vol. 26, iss. 9, s. 289-328.
- Baranowska, H.M., 2012, *Charakterystyka żeli skrobiowych określona metodą niskopolewego magnetycznego rezonansu jądrowego*, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Poznań.
- Baranowska, H.M., Rezler, R., 2015, *Emulsions stabilized using potato starch*, Food Science and Biotechnology, vol. 24, iss. 4, s. 1187-1191.
- Baranowska, H.M., Sikora, M., Krystyjan, M., Tomasik, P., 2012, *Evaluation of the time-dependent stability of starch–hydrocolloid binary gels involving NMR relaxation time measurements*, Journal of Food Engineering, vol. 109, iss. 4, s. 685-690.
- Bazarnik, M., Dybkowska, E., 2015, *Pieczyno jako źródło soli w żywieniu człowieka*, w: Karwowska, M., Gustaw, W. (red.): *Trendy w żywieniu człowieka*, Polskie Towarzystwo Technologów Żywności, Wydawnictwo Naukowe PTTŻ, Kraków, s. 5-14.
- Błaszczak, W., Fornal, J., Kiseleva, V.I., Yuryev, V.P., Sergeev, A.I., Sadowska, J., 2007, *Effect of high hydrostatic pressure on thermal, structural and osmotic properties of waxy maize and Hylon VII starch blends*, Carbohydrate Polymers, vol. 68, iss. 3, s. 387-396.
- Blennow, A., Engelsen, S.B., Munck, L., Møllerm B.L., 2000, *Starch molecular structure and phosphorylation investigated by a combined chromatographic and chemometric approach*, Carbohydrate Polymers, vol. 41, iss. 2, s. 163-174.
- Borchres, G., Dake, I., Dinkelaker, A., Sachetto, J.P., Zdrahala, R., Rimsa, S.B., Loomis, G., Tataraka, P.D., Mauzac, O., 1993, *Esterified starch composition*, Patent międzynarodowy PCT/US1993/002822.
- Bourne, M.C., 2002, *Food Texture and Viscosity. Concept and Measurement*, 2nd ed., Academic Press, London.

- Brosio, E., Gianferri, R., 2009, *Low-resolution NMR – An analytical tool in foods characterization and traceability*, w: Brosio, E. (ed.), *Basic NMR in Food Characterization*, Research Signpost, Kerala.
- Cai, L., Shi, Y.C., 2010, *Structure and digestibility of crystalline short-chain amylose from debranched waxy wheat, waxy maize and waxy potato starches*, *Carbohydrate Polymers*, vol. 79, iss. 4, s. 1117-1123.
- Ceballos, H., Sánchez, T., Denyer, K., Tofiño A.P., Rosero, E.A., Dufour, D., Smith, A., Morante, N., Pérez, J.C., Fahy, B., 2008, *Induction and identification of a small-granule, high-amylose mutant in cassava (*Manihot esculenta* Crantz)*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 55, iss. 16, 7215-7222.
- Ceballos, H., Sánchez, T., Morante, N., Fregene, M., Dufour, D., Smith, A.M., Denyer, K., Pérez, J.C., Calle, F., Mestres, C., 2007, *Discovery of an amylose-free starch mutant in cassava (*Manihot esculenta* Crantz)*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 55, iss. 18, 7469-7476.
- Chakraborty, M., Matkovic, K., Grier, D.G., Jarabek, E.L., Berzonsky, W.A., McMullen, M.S., Doehlert, D.C., 2004, *Physicochemical and functionale properties of tetraploid and hexaploid waxy wheat starch*, *Starch/Stärke*, vol. 56, iss. 8, s. 339-347.
- Chen, B., Dang, L., Zhang, X., Fang, W., Hou, M., Liu, T., Wang, Z., 2017, *Physicochemical properties and micro-structural characteristics in starch form kudzu root as affected by cross-linking*, *Food Chemistry*, vol. 219, iss. 1, s. 93-101.
- Chleb Marathon, 2017, *Logo – czysta etykieta bez zbędnych E dodatków do żywności*, <http://www.chlebmarathon.pl/uploads/4/9/6/2/49626455/9316331.png> [dostęp: 17.02.2017].
- Choi, H., Kim, W., Shin, M., 2004, *Properties of Korean amaranth starch compared to waxy millet and waxy sorghum starches*, *Starch/Stärke*, vol. 56, iss. 10, s. 469-477.
- Chojnacka, U., 2012, *Coraz więcej pokus dla podniebienia*, [http://www.zyciehandlowe.com.pl/raporty\\_rynkowe\\_pelna.php?lista\\_wezlow=1,5,8,39,2215](http://www.zyciehandlowe.com.pl/raporty_rynkowe_pelna.php?lista_wezlow=1,5,8,39,2215) [dostęp: 14.01.2016].
- Collins, G.N., 1909, *A new type of Indian corn from China*, *Bureau of Plant Industry-Bulletin*, no. 161, s. 1-30.

- Commission Decision 2010/135/EU of 2 March 2010 concerning the placing on the market, in accordance with Directive 2001/18/EC of the European Parliament and of the Council, of a potato product (*Solanum tuberosum* L. line EH92-527-1) genetically modified for enhanced content of the amylopectin component of starch, Official Journal of the European Union, L 53, s. 11-14.
- Craig, S.A.S., Maningat C.C., Seib, P.A., Hoseneey, R.C., 1989, *Starch paste clarity*, Cereal chemistry, vol. 66, no. 3, s. 173-182.
- Czopek, A., 2013, *Analiza porównawcza efektywności metod redukcji zmiennych - analiza składowych głównych i analiza czynnikowa*, Studia Ekonomiczne. Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego w Katowicach, nr 132, s. 7-23.
- Depypere, F., Verbeken, D., Thas, O., Dewettinck, K., 2003, *Mixture design approach on the dynamic rheological and uniaxial compression behavior of milk desserts*, Food Hydrocolloids, vol. 17, iss. 3, s. 311-320.
- Dzwonkowski, W., 2007, *Rynek skrobi ziemniaczanej w Polsce i w Unii Europejskiej (argumenty za zwiększeniem kwoty produkcyjnej na skrobię ziemniaczaną dla Polski)*, Instytut Ekonomiki Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej PIB, Warszawa.
- Dzwonkowski, W., 2010, *Perspektywy produkcji skrobi ziemniaczanej w Polsce*, Ziemiak Polski, nr 4, s. 1-7.
- Dzwonkowski, W., 2012, *Perspektywy rynku skrobi ziemniaczanej i produkcji ziemniaków skrobiowych w kontekście zmian Wspólnej Polityki Rolnej*, Biuletyn Instytutu Hodowli i Aklimatyzacji Roślin, nr 265, s. 99-108.
- EFSA, 2012a, *Scientific Opinion on the annual Post-Market Environmental Monitoring (PMEM) report from BASF Plant Science Company GmbH on genetically modified potato EH92-527-1 in 2011*, EFSA Journal, vol. 10, iss. 12, s. 3015.
- EFSA, 2012b, *Scientific Opinion on a request from the European Commission for the assessment of the scientific elements put forward by Hungary to support the prohibition for the placing on the market of GM potato EH92-527-1 for cultivation purposes in Hungary*, EFSA Journal, vol. 10, iss. 12, s. 3021.
- Entwistle, G., Bachelor, S., Booth, E., Walker, K., 1998, *Economics of starch production in the UK*, Industrial Crops and Products, vol. 1, iss. , s. 175-186.

- European Commission, 2002, *Evaluation of the Community Policy for Starch and Starch Products*, LMC International Ltd, Brussel.
- Evageliou, V., Richardson, R.K., Morris, 2000, *Effect of sucrose, glucose and fructose on gelation of oxidised starch*, Carbohydrate Polymers, vol. 42, iss. 3, s. 261-272.
- Fiedorowicz, M., Chaczatryan, G., 2004, *Selected functional properties of waxy corn and potato starches after illumination with linearly polarised visible light*, Journal of the Science and Food Agriculture, vol. 84, iss. 1, s. 36–42.
- Fiedorowicz, M., Chaczatryan, G., Yuryev, V.P., Wasserman, L.A., 2004, *Thermal and molecular properties of waxy corn, and potato starches after illumination with polarized light*, w: Yuryev, V.P., Tomasik, P., Ruck, H. (eds.), *Starch: from starch containing sources to isolation of starches and their applications*, Nova Science Publishers, New York, s. 25-33.
- Fiedorowicz, M., Rebilas, K., 2002, *Physicochemical properties of waxy corn starch and corn amylopectin illuminated with linearly polarised visible light*, Carbohydrate Polymers, vol. 50, iss. 3, s. 315–319.
- Fortuna, T., Juszczak, L., Stachura, M., 2002, *Influence of acetylated distarch adipate on some rheological properties of ketchup*, Polish Journal of Food and Nutrition Sciences, vol. 11/52, no. 3, s. 39-43.
- Fredriksson, H., Bjorck, I., Andersson, R., Liljeberg, H., Silverio, J., Eliasson, A.C., Aman, P., 2000, *Studies on alpha-amylase degradation of retrograded starch gels from waxy maize and high-amylopectin potato*, Carbohydrate Polymers, vol. 43, iss. 1, s. 81-87.
- Fuentes-Zaragoza, E., Riquelme-Navarrete, M.J., Sánchez-Zapata, E., Pérez-Álvarez, J.A., 2010, *Resistant starch as functional ingredient: A review*, Food Research International, vol. 43, iss. 4, s. 931–942.
- Fuentes-Zaragoza, E., Sánchez-Zapata, E., Sendra, E., Sayas, E., Navarro, C., Fernández-López, J., Pérez-Álvarez, J.A., 2011, *Resistant starch as prebiotic: A review*, Starch/Stärke, vol. 63, iss. 7, s. 406-415.
- Gao, J., Vasanthan, T., Hoover, R., 2009, *Isolation and characterization of high-purity starch isolates from regular, waxy, and high-amylose hullless barley grains*, Cereal Chemistry, vol. 86, iss. 2, s. 157-163.

- Górecka, A., Niepytalska, K., Krygier K., 2004, *Badania nad zastosowaniem skrobi modyfikowanej do produkcji niskotuszczowych, bezcholesterolowych emulsji majonezowych*, Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, nr 3 (40) Supl., s. 77-86.
- Górecki, A.R., Lewandowicz, J., Penkacik, K., 2016, *Effect of high hydrostatic pressure treatment and pullulanase debranching of buckwheat starch on resistant starch formation, rheological properties and microstructural changes*, w: Řápková, R., Čopíková, J., Šárka, E. (eds.), *Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Conference on Polysaccharides-Glycoscience*, Czech Chemical Society, Prague, s. 42-46.
- Graybosch, R.A., 1998, *Waxy wheats: origin, properties and prospects*, Trends in Food Science, vol. 9, iss. 4, s. 135-142.
- Graybosch, R.A., Hansen, L.E., 2015, *Functionality of chemically modified waxy, partially waxy and wild-type starches from common wheat*, Starch/Stärke, vol. 68, iss. 5-6, s. 496-504.
- Grodzka, K., Maciejec, A., Krygier, K., 2005, *Próby zastosowania celulozy mikrokrystalicznej jako zamiennika tłuszczu w emulsjach majonezowych*, Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, nr 2 (43) Supl., s. 52-61.
- Gruczyńska, E., Kowalski, B., Kowalska, M., Śmiechowski, K., 2006, *Charakterystyka wybranych majonezów oraz wpływ temperatury i czasu przechowywania na ich stabilność*, Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, nr 4 (49), s. 154-167.
- Gunaratne, A., Ranaweera, S., Corke, H., 2007, *Thermal, pasting and gelling properties of wheat and potato starches in the presence of sucrose, glucose, glycerol and hydroxypropyl  $\beta$ -cyclodextrin*, Carbohydrate Polymers, vol. 70, iss. 1, s. 112-122.
- Hogen, M.L., 1983, *Detection of phosphorus on starch by atomic absorption and the graphite furnace*, Cereal Chemistry, vol. 60, no. 5, s. 403-405.
- Hoover, R., 2001, *Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review*, Carbohydrate Polymers, vol. 45, iss. 3, s. 253-267.
- Huang, J.R., Chen, Z.H., Xu, Y.L., Li, H.L., Liu, S.X., Yang, D.Q., Schols, H.A., 2014, *Comparison of waxy and normal potato starch remaining granules after*

- chemical surface gelatinization: Pasting behavior and surface morphology*, Carbohydrate Polymers, vol. 102, s. 1001-1007.
- Ingredion, 2015, *Product data sheet HYLON™ VII PCR*, Westchester, USA.
  - ISO 3947:1977, *Starches, native or modified. Determination of total fat content*.
  - Jirannuntakul, W., Puttanlek, C., Rungsardthong, V., Pucha-arnon, S., Uttapap, D., 2011, *Microstructural and physicochemical properties of heat-moisture treated waxy and normal starches*, Journal of Food Engineering, vol. 104, iss. 2, s. 246-258.
  - Jiranuntakul, W., Puttanlek, C., Rungsardthong, V., Pucha-arnon, S., Uttapap, D., 2012, *Amylopectin structure of heat-moisture treated starches*, Starch/Stärke, vol. 64, iss. 6, s. 470-480.
  - Jobling, S., 2004, *Improving starch for food and industrial applications*, Current Opinion in Plant Biology, vol. 7, iss. 2, s. 210-218.
  - Juszcak, L., Fortuna, T., Kośla, A., 2003, *Sensory and rheological properties of Polish commercial mayonnaise*, Nahrung/Food, vol. 47, iss. 4, s. 232-235
  - Juszcak, L., Fortuna, T., Maziarz, M., 2002, *Wybrane właściwości reologiczne ketchupów handlowych*, ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość, nr 1 (30), s. 88-98.
  - Juszcak, L., Oczadły, Z., Gałkowska, D., 2013, *Effect of modified starches on rheological properties of ketchup*, Food and Bioprocess Technology, vol. 6, iss. 5, s. 1251-1260.
  - Kanter, J., 2012, *Its biotech products rejected in Europe, BASF to refocus*, The New York Times, January 17, s. B4.
  - Karim, A.A., Toon, L.C., Lee, V.P.L., Ong, W.Y., Fazilah, A., Noda, T., 2007, *Effects of phosphorus contents on the gelatinization and retrogradation of potato starch*, Journal of Food Science, vol. 72, iss. 2, s. C132-138.
  - Keim, N.L., Stanhope, K.L., Havel, P.J., 2016, *Fructose and high-fructose corn syrup*, w: Caballero, B., Finglas, P.M., Toldra, F. (eds.), *Encyclopedia of Food and Health*, Academic Press, Oxford, s. 119-124.
  - Khachatryan, G., Krzeminska-Fiedorowicz, L., Nowak, E., Fiedorowicz, M., 2014, *Molecular structure and physicochemical properties of Hylon V and Hylon VII*

- starches illuminated with linearly polarised visible light*, LWT – Food Science and Technology, vol. 58, iss. 1, s. 256-262.
- Kiseleva, V.I., Krivandin, A.V., Fornal, J., Błaszczak, W., Jeliński, T., Yuryev, V.P., 2005, *Annealing of normal and mutant wheat starches. LM, SEM, DSC and SAXS studies*, Carbohydrate Research, vol. 340, iss. 1, s. 75-83.
  - Klaochanpong, N., Puttanlek, C., Rungsardthong, V., Pancha-arnon, S., Uttapap, D., 2015, *Physicochemical and structural properties of debranched waxy rice, waxy corn and waxy potato starches*, Food Hydrocolloids, vol. 45, s. 218-226.
  - Kowalska, M., Żbikowska, A., Górecka, A., 2011, *Wpływ wybranych zagęstników na rozkład kropeł oleju w emulsjach niskotuszczowych*, Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, nr 4 (77), s. 84-93.
  - Kowalski, S., Sikora, M., Tomasiak, P., Krystujan, M., 2008, *Starch polysaccharide hydrocolloid gels*, Polimery, nr 6 (53), s. 457-464.
  - Krystujan, M., Sikora, M., Adamczyk, G., Dobosz A., Tomasiak, P., Berski, W., Lukaszewicz, M., Izak, P., 2016, *Thixotropic properties of waxy potato starch depending on the degree of granules casting*, Carbohydrate Polymers, vol. 141, s. 126-134.
  - Kurzawska, A., Górecka, D., Błaszczak, W., Szwengiel, A., Paukšta, D., Lewandowicz, G., 2014, *The molecular and supermolecular structure of common cattail (Typha latifolia) starch*, Starch/Stärke, vol. 66, iss. 9-10, s. 849-856.
  - Le Thanh-Blicharz, J., Cielecka-Piontek, J., Lewandowicz, J., Makowska, A., 2015, *Sposób wytwarzania nośnika leków doustnych o przedłużonym uwalnianiu, trudno rozpuszczalnych w wodzie, na bazie modyfikowanej skrobi*, Zgłoszenie patentowe, nr 415075, Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. Wacława Dąbrowskiego, Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu.
  - Le Thanh-Blicharz, J., Lewandowicz, J., 2016, *Właściwości reologiczne oraz tekstura kisielu zagęszczonych skrobią woskową różnego pochodzenia botanicznego*, w: Baranowka, H.M., Piątek, M. (red.), *Nowoczesne technologie produkcji żywności*, Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Poznań, s. 100-108.

- Le Thanh-Blicharz, J., Lubiewski, Z., Voelkel, E., Lewandowicz, G., 2011, *Ocena właściwości reologicznych handlowych skrobi naturalnych*, ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość, nr 3 (76), s 53-65.
- Le Thanh-Blicharz, J., Walkowski, A., Voelkel, E., Bryła, A., Lewandowicz, J., 2014a, *Rheological properties of cross-linked E 1422 starches in high concentration sugars systems*, Towaroznawcze Problemy Jakości, vol. 40, iss. 3, s. 62-70.
- Le Thanh-Blicharz, J., Walkowski, A., Voelkel, E., Lewandowicz, J., 2014b, *Wpływ dodatku NaCl na właściwości reologiczne skrobi sieciowanych*, Postępy Nauki i Technologii Przemysłu Rolno-Spożywczego, vol. 69, nr. 1, s. 14-28.
- Lee, C.J., Kim, Y., Choi, S.J., Moon, T.W., 2012, *Slowly digestible starch from heat-moisture treated waxy potato starch: preparation, structural characteristics, and glucose response in mice*, Food Chemistry, vol. 133, iss. 4, s. 1222-1229.
- Lee, C.J., Moon, T.W., 2015, *Structural characteristics of slowly digestible starch and resistant starch isolated from heat-moisture treated waxy potato starch*, Carbohydrate Polymers, vol. 125, s. 200-205.
- Leszczyński, W., 2001, *Zróżnicowane właściwości skrobi*, Przemysł Spożywczy, nr 3, s 38-89.
- Leszczyński, W., 2004, *Skrobia - surowiec przemysłowy, budowa i właściwości*, Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych, nr 500, s. 69-99.
- Lewandowicz, G., Balcerek, W., Walkowski, A., 2008, *Produkcja i zastosowanie skrobi modyfikowanych*, w: Drożdż, W., Bernadek, J. (red.): *Ziemniak spożywczy i przemysłowy oraz jego przetwarzanie „Przetwórstwo ziemniaka czynnikiem wzrostu i racjonalizacji jego produkcji”*, Wydział Nauk o Żywności, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Wrocław, s. 97-105.
- Lewandowicz, G., Fornal, J., 2008, *Konkurencyjność skrobi ziemniaczanej w aspekcie bioróżnorodności*, w: Drożdż, W., Bernadek, J. (red.): *Ziemniak spożywczy i przemysłowy oraz jego przetwarzanie „Przetwórstwo ziemniaka czynnikiem wzrostu i racjonalizacji jego produkcji”*, Wydział Nauk o Żywności, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Wrocław, errata.
- Lewandowicz, G., Mączyński, M., 1990, *Chemiczna modyfikacja skrobi Cz. I. Modyfikacja skrobi ziemniaczanej*, Chemik, nr 1, s. 9-14.

- Lewandowicz, G., Mączyński, M., 1990, *Chemiczna modyfikacja skrobi. Cz. I. Modyfikacja skrobi ziemniaczanej*, Chemik, nr 1, s. 9-14.
- Lewandowicz, G., Prochaska, K., Grajek, W., Krzyżaniak, W., Majchrzak, A., Ciapa, T., 2005, *Właściwości użytkowe maltodekstryn w układach emulsyjnych*, Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, nr 1 (42), s. 35-47.
- Lewandowicz, G., Wronkowska, M., Sadowska, J., Soral-Śmietana, M., Błaszczak, W., Walkowski, A., 2003, *Influence of potato starch oxidation on texture and rheological behaviour of some sweet desserts*, Polish Journal of Food and Nutrition Sciences, vol. 12/53, no. 2, s. 31-36.
- Lewandowicz, J., 2012, *Ocena keczupów zagęszczonych skrobią fortyfikowaną mikroelementem*, praca inżynierska, Uniwersytet Ekonomiczny, Poznań, [maszynopis niepublikowany].
- Lewandowicz, J., 2013, *Ocena możliwości wykorzystania skrobi odpornej typu RS4 w produkcji żywności*, praca magisterska, Uniwersytet Ekonomiczny, Poznań, [maszynopis niepublikowany].
- Lewandowicz, J., 2015, *Charakterystyka i ocena możliwości wykorzystania skrobi woskowych różnego pochodzenia botanicznego*, w: Filipiak, M., Łuczak, J., Kluczyńska, K. (red.), *Sesja Sprawozdawcza Doktorantów UEP 2015*, Wydział Towaroznawstwa Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, Poznań, s. 76-79.
- Lewandowicz, J., Baranowska, H.M., Le Thanh-Blicharz, J., Makowska, A., 2015, *Water binding capacity in waxy and normal rice starch pastes*, w: Řápková, R., Čopíková, J., Šárka, E. (eds.), *Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Conference on Polysaccharides-Glycoscience*, Czech Chemical Society, Prague, s. 69-72.
- Lewandowicz, J., Baranowska, H.M., Szwengiel, A., Le Thanh-Blicharz, J., 2016, *Molecular structure vs. functional properties of waxy and normal corn starch*, w: Řápková, R., Čopíková, J., Šárka, E. (eds.), *Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Conference on Polysaccharides-Glycoscience*, Czech Chemical Society, Prague, s. 53-57.
- Lewandowicz, J., Le Thanh-Blicharz, J., 2016, *Właściwości reologiczne oraz tekstura budyni zagęszczonych skrobią woskową różnego pochodzenia botanicznego*, w: Baranowska, H.M., Piątek, M. (red.), *Nowoczesne technologie produkcji żywności*,

- Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Poznań, s. 109-117.
- Lewandowicz, J., Le Thanh-Blicharz, J., Jasiczak, J., 2014, *Ocena możliwości zastosowania skrobi woskowych jako zagęstników sosów typu keczup*, Biuletyn Instytutu Hodowli i Aklimatyzacji Roślin, nr 272, s. 81-91.
  - Lewandowicz, J., Le Thanh-Blicharz, J., Śmigielska, H., 2016, *The effect of sodium chloride on the rheological properties of natural waxy starches*, *Towaroznawcze Problemy Jakości*, vol. 49, iss. 4, s. 117-125.
  - Lewandowicz, J., Śmigielska, H., Le Thanh-Blicharz, J., 2014, *Effect of enrichment with Fe<sup>3+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions on properties of type 4 resistant starch* w: Cholewa-Wójcik, A., Kawecka, A. (eds.), *Commodity Science in Research and Practice - Innovations in product development and packaging*, Polskie Towarzystwo Towaroznawcze, Kraków, s. 43-53.
  - Lewandowicz, J., Śmigielska, H., Le Thanh-Blicharz, J., 2015, *Jakość majonezów niskotłuszczowych zagęszczonych skrobią oporną typu RS4*, w: Borusiak, B., Pająk, K. (red.), *Paradygmat zrównoważonego rozwoju lokalnego i regionalnego we współczesnej gospodarce*, CeDeWu Sp. z o.o., Warszawa, s. 313-325.
  - Li, J.H., Vasanthan, T., Hoover, R., Rossnagel, B.G., 2004a, *Starch from hull-less barley: V. Morphological and structural changes in waxy, normal and high-amylose starch granules during heating*, *Food Research International*, vol. 37, iss. 5, s. 417-428.
  - Li, J.H., Vasanthan, T., Hoover, R., Rossnagel, B.G., 2004b, *Starch from hull-less barley: V. In-vitro susceptibility of waxy, normal, and high-amylose starches towards hydrolysis by alpha-amylases and amyloglucosidase*, *Food Chemistry*, vol. 84, iss. 4, s. 621-632.
  - Lii, C.Y., Lai V.M.F., Liu, K.F., Chang, W.H., 1997, *Influences of polyols on thermal and dynamic viscoelastic properties of rice starches during gelatinization*, *Starch/Stärke*, vol. 49, iss. 9, s. 346-354.
  - Lindeboom, N., Chang, P.R., Tyler, R.T., 2004, *Analytical, biochemical and physicochemical aspects of starch granule size, with emphasis on small granule starches: A review*, *Starch/Stärke*, vol. 56, iss. 3-4, s. 89-99.

- López-Franco, Y.L., Valdez, M.A., Hernández, J., Calderón de la Barca, A.M., Rinaudo, M., Goycoolea, F.M., 2004, *Macromolecular Dimensions and Mechanical Properties of Monolayer Films of Sonorean Mesquite Gum*, *Macromolecular Bioscience*, vol. 4, iss. 9, s. 865-874.
- Luo, F.X., Huang, Q., Fu, X., Zhang, L.X., Yu, S.J., 2009, *Preparation and characterization of crosslinked waxy potato starch*, *Food Chemistry*, vol. 115, iss. 2, s. 563-568.
- Luo, Z., He, X., Fu, X., Luo., Gao, Q., 2006, *Effect of microwave radiation on the physicochemical properties of normal maize, waxy maize and amylo maize V starches*, *Starch/Stärke*, vol. 58, iss. 9, s. 468-474.
- Ma, Z., Boye, J.I., 2013, *Advances in the design and production of reduced-fat and reduced-cholesterol salad dressing and mayonnaise: A review*, *Food and Bioprocess Technology*, vol. 6, iss. 3, s. 648-670.
- Małyśzek, Z., Makowska, A., Smentek, J., Kubiak, P., Le Thanh-Blicharz, J., Lewandowicz, G., 2015, *Ocena czynników decydujących o prawidłowości pomiaru właściwości reologicznych skrobi modyfikowanych*, *ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość*, nr 3 (100), s 160-175.
- McCann, D., Barrett, A., Cooper, A., Crumpler, D, Dalen, L., Grimshaw, K., Kitchin, E., Porteous, L., Prince, E., Sonuga-Barke, E., O Warner, J., Stevenson, J., 2007, *Food additives and hyperactive behavior in 3-year-old and 8/9-year-old children in the community: a randomised, double-blinded, placebo-controlled trial*, *The Lancet*, vol. 307, iss. 9598, s. 1560-1567.
- McPherson, A.E., Jane, J., 1999, *Comparison of waxy potato with other root and tuber starches*, *Carbohydrate Polymers*, vol. 40, iss. 1, s. 57-70.
- 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*, vol. 15/56, no. 2, s. 161-168.
- Morrison, W.R., Laignet, B., 1983, *An improved colorimetric procedure for determining apparent and total amylase in cereal and other starches*, *Journal of Cereal Science*, vol. 1, iss. 1, s. 9-20.

- Najgebauer, D., Grega, T., Sady, M., Tomasik, P., 2004, *Polymeric complexes of corn-starch and waxy cornstarch phosphates with milk casein and their performance as biodegradable materials*, *Molecules*, vol. 9, iss. 7, s. 550–567.
- Nakamura, T., Yamamori, M., Hirano, H., Hidaka, S., Nagamine, T., 1995, *Production of waxy (amylose-free) wheats*, *Molecular and General Genetics*, vol. 248, iss. 3, s. 253-259.
- Nakamura, T., Yamamori, M., Hirano, H., Hidaka, S., Nagamine, T., 1995, *Production of waxy (amylose-free) wheats*, *Molecular Genetics and Genomics*, vol. 248, iss. 3, s. 253-259.
- Oh, S.M., Shin, M., 2015, *Physicochemical properties and molecular structures of Korean waxy rice starches*, *Food Science and Biotechnology*, vol. 24, iss. 3, s. 791-798.
- Oh, S.M., Shin, M., 2015, *Physicochemical properties and molecular structures of Korean waxy rice starches*, *Food Science and Biotechnology*, vol. 24, iss. 3, s. 791-798.
- Olsen, K.M., Purugganan, M.D., 2002, *Molecular evidence on the origin and evolution of glutinous rice*, *Genetics*, vol. 162, iss. 2, s. 941-950.
- Olszak, J., 2012, *Clean label nowy kierunek w znakowaniu żywności*, *Przemysł Spożywczy*, nr 5, s. 7-9.
- Oosten, B.J., 1984, *Effects of organic molecules on the gelatinization temperature of starch*, *Starch/Stärke*, vol. 36, iss. 1, s. 18-23.
- Parnell, F.R., 1921, *Note on the detection of segregation by examination of the pollen of rice*, *Journal of Genetics*, vol. 11, iss. 3, s. 209-212.
- Pérez, S., Bertoft, E., 2010, *The molecular structure of starch components and their contribution to the architecture of the starch granules: A comprehensive review*, *Starch/Stärke*, vol. 62, iss. 8, s. 389-420.
- Pietrzyk, S., Juszczak, L., Fortuna, T., Królikowska, K., 2013, *Wpływ kompleksowania skrobi utlenionych składnikami mineralnymi na ich właściwości reologiczne*, *ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość*, nr 3 (88), s. 125-139.

- Piwowarczyk, L., 2014, *Clean label – co to właściwie oznacza?*, *Widza i Jakość*, nr 2(35), s. 8-9.
- PN-A-74710:1993, *Przetwory ziemniaczane – Skrobia ziemniaczana*.
- PN-A-86950:1995, *Majonez*.
- PN-A-86951:2006, *Produkty warzywne, owocowe, warzywno-owocowe i warzywno-grzybowe – Sosy*.
- PN-EN ISO 1666:2000, *Skrobia – Oznaczanie wilgotności – Metoda suszarkowa*.
- PN-EN ISO 3188:2000, *Skrobia i produkty pochodne – Oznaczanie zawartości azotu metodą Kjeldahla – Metoda miareczkowa*.
- PN-EN ISO 3593:2000, *Skrobia – Oznaczanie popiołu*.
- Portal Spożywczy, 2015, *Trend „clean label” w strategiach producentów żywności w Polsce*, <http://www.portalspozywczy.pl/drukuj/122571.html> [dostęp: 01.12.2015].
- Prochaska, K., Kędziora, P., Le Thanh, J., Lewandowicz, G., 2007, *Surface activity of commercial food grade modified starches*, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 60, iss. 2, s. 187-194.
- Ptaszek, A., 2014, *Time-dependent phenomena as evidence for structure-forming properties of starches*, *Starch/Stärke*, vol. 66, iss. 3-4, s. 326-336.
- Radeloff, M.A., 2016, *Modifying starches – trends and developments*, w: Řápková, R., Čopíková, J., Šárka, E. (eds.), *Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Conference on Polysaccharides-Glycoscience*, Czech Chemical Society, Prague, s. 12-14.
- Radeloff, M.A., Beck R.H.F., “*Clean label*” – *Starches and their functional diversity*, *Sugar Industry*, vol. 141(66), no. 4, s. 209-215.
- Raemakers, K., Schreuder, M., Suurs, L., Furrer-Verhorst, H., Vincken, J.P., de Vetteb, N., Jacobsen, E., Visser, R.G.F., 2005, *Improved cassava starch by antisense inhibition of granule-bound starch synthase I*, *Molecular Breeding*, vol. 16, iss. 2, s. 163-172.
- Ratnayake, W.S., Hoover, R., Warkentin, T., 2002, *Pea starch: composition, structure and properties – a review*, *Starch/Stärke*, vol. 54, iss. 6, s. 217-234.

- Reddy, I., Seib, P.A., 2000, *Modified waxy wheat starch compared to waxy corn starch*, Journal of Cereal Science, vol. 31, iss. 1, s. 25-39.
- Rogols, S., 1964, *An Improved Method for the Determination of Lipid Materials Present in Starch*, Starch/Stärke, vol. 16, iss. 6, s. 186-188.
- Röper, H., Goossens, J., 1993, *Erythritol, a new raw material for food and non-food applications*, Starch/Stärke, vol. 45, iss. 1, s. 400-405.
- Rozporządzenie Komisji (UE) nr 1131/2011 z dnia 11 listopada 2011 r. zmieniające załącznik II do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1333/2008 w odniesieniu do glikozydów stewiolowych, Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej, L 295, s. 205-211.
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1169/2011 z dnia 25 października 2011 r. w sprawie przekazywania konsumentom informacji na temat żywności, zmiany rozporządzeń Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1924/2006 i (WE) nr 1925/2006 oraz uchylecia dyrektywy Komisji 87/250/EWG, dyrektywy Rady 90/496/EWG, dyrektywy Komisji 1999/10/WE, dyrektywy 200/13/WE Parlamentu Europejskiego i Rady, Dyrektyw Komisji 2002/67/WE i 2008/5/WE oraz rozporządzenia Komisji (WE) nr 608/2004, Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej, L 304, s. 18-63.
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1333/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie dodatków do żywności, Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej, L 354, s. 16-33.
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1333/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie dodatków do żywności, Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej, L 354, s. 16-33.
- Sánchez, T., Dufour, D., Moreno, I.X., Ceballos, H., 2010, *Comparison of pasting and gel stabilities of waxy and normal starches from potato, maize, and rice with those of a novel waxy cassava starch under thermal, chemical and mechanical stress*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, vol. 58, iss. 8, 5093-5099.
- Santipanichwong, R., Suphantharika, M., 2007, *Carotenoids as colorants in reduced-fat mayonnaise containing spent brewer's yeast  $\beta$ -glucan as a fat replacer*, Food Hydrocolloids, vol. 21, iss. 4, s 565-574

- Sargeant, J.G., 1982, *Determination of amylose: amylopectin ratios of starches*, Starch/Stärke, vol. 34, iss. 3, s. 89-92.
- Schirmer, M., Höchstötter A., Jekle, M., Arendt, E., Becker, T., 2013, *Physicochemical and morphological characterization of different starches with variable amylase/amylopectin ratio*, Food Hydrocolloids, vol. 32, iss. 1, s. 52-63.
- Schopmeyer, H.H., Felton, G.E., Ford, C.L., 1943, *Waxy cornstarch as a replacement for tapioca*, Industrial and Engineering Chemistry, vol. 35, iss. 11, s. 1168-1172.
- Schramm, G., 1998, *Reologia. Podstawy i zastosowania*, Ośrodek Wydawnictw Naukowych PAN, Poznań.
- Sharoba, A.M., Senge, B., El-Mansy, A., Bahlol, H.EIM., Blochwitz, R., 2005, *Chemical, sensory and rheological properties of some commercial German and Egyptian tomato ketchups*, European Food Research and Technology, vol. 220, iss. 2, s. 142-151.
- Shi, Y.C., Capitanim, T., Trzasko, P., Jeffcoat, R., 1988, *Molecular structure of a low-amylopectin starch and other high-amylose maize starches*, Journal of Cereal Science, vol. 27, iss. 3, s. 289-299.
- Shukri, R., Shi, Y.C., 2017, *Structure and pasting properties of alkaline-treated phosphorylated cross-linked waxy maize starches*, Food Chemistry, vol. 214, s. 90-95.
- Sikora, M., Adamczyk, G., Krystyjan, M., 2011, *Tiksotropia miarą niestabilności ciekłych produktów żywnościowych*, ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość, nr 1 (74), s 5-14.
- Sikora, M., Borczak, B., Tomasiak, P., Dobosz, A., 2015, *Postępy w badaniach skrobi w Polsce w latach 1998-2014*, Nauka Przyroda Technologie, vol. 9, iss. 4, s. #51.
- Sikora, M., Kowalski, S., 2003, *Interakcje skrobi różnego pochodzenia botanicznego z hydrokolooidami polisacharydowymi*, ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość, nr 1 (34) Supl., s 40-55.
- Sikora, M., Krystyjan, M., 2008, *Interakcje skrobi różnego pochodzenia botanicznego z nieskrobiowymi hydrokolooidami polisacharydowymi*, ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość, nr 1 (56), s 23-40.

- Singh, K., Singh, J., Kaur, L., Sodhi, N.S., Gill, B.S., 2003, *Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources*, Food Chemistry, vol. 81, iss. 2, s. 219-231.
- Śmigielska, H., 2005, *Wykorzystanie skrobi modyfikowanych jako nośnika wybranych składników mineralnych*, praca doktorska, Akademia Ekonomiczna, Poznań, [maszynopis niepublikowany].
- Śmigielska, H., 2016, *Innowacyjne produkty spożywcze na rynku żywności funkcjonalnej zawierające wzbogaconą skrobię*, Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, Poznań.
- Śmigielska, H., Białas, W., Lewandowicz, G., 2008, *Wpływ fortyfikacji skrobi jonami żelaza na właściwości sosów pomidorowych*, Towaroznawcze Problemy Jakości, vol. 17, iss. 4, s. 54-61.
- Śmigielska, H., Le Thanh-Blicharz, J., 2011, *Comparison of functional properties of potato and corn starch modified by oxidization and fortified with micronutrients*, w: Filipiak, M., Gwiazdowska, D., Śmigielska, H. (eds.), *Current Trends in Commodity Science: Quality and Safety of Food*, Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu 214, Poznań, s. 223-234.
- Śmigielska, H., Lewandowicz, G., 2007, *Właściwości funkcjonalne skrobi modyfikowanych wzbogaconych jonami miedzi*, ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość, nr 6 (55), s. 198-209.
- Śmigielska, H., Lewandowicz, G., Goslar, J., Hoffmann, S.K., 2005, *Binding of the Trace Elements: Cu(II) and Fe(III) to the Native and Modified Nutritive Potato Starches Studied by EPR*, Acta Physica Polonica A, vol. 108, no. 2, s. 303-310.
- Śmigielska, H., Lewandowicz, G., Walkowski, A., 2005, *Wpływ dodatku mikroelementów na właściwości użytkowe skrobi utlenionych*, Folia Universitatis Agriculturae Stetinensis: Scientia Alimentaria, nr 4 (246), s. 289-302.
- Śmigielska, H., Lewandowicz, J., 2013a, *Influence of oxidized potato starch enriched with  $Fe^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  ions on quality of tomato ketchup*, w: Gwiazdowska, D., Kluczyńska, K. (eds.), *Current trends in Commodity Science: Food Bioactive Compounds*, Poznań University of Economics, Faculty of Commodity Science, Poznań, s. 107-118.

- Śmigielska, H., Lewandowicz, J., 2013b, *Quality determinants of tomato ketchup available on polish market*, w: Błaszczuk, A. (ed.), *Current trends in Commodity Science: Innovations and product quality*, Poznań University of Economics, Faculty of Commodity Science, Poznań, s. 53-63.
- Śmigielska, H., Lewandowicz, J., Le Thanh-Blicharz, J., 2013, *Wpływ skrobi odpornej typu RS4 na barwę i właściwości reologiczne keczupu*, *ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość*, nr 2 (87), s. 137-149.
- Sołowiej, B., Gustaw, W., Mleko, S., Andruszczak, S., 2014, *Właściwości reologiczne mieszanin gumy ksantanowej i różnych rodzajów skrobi*, *ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość*, nr 3 (40) Supl., s. 184-195.
- Song, Y., Jane, J., 2000, *Characterization of barley starches of waxy, normal and high amylase varieties*, *Carbohydrate Polymers*, vol. 41, iss. 4, s. 365-377.
- Starch Europe, 2015, *The European starch industry 2013*, <http://www.starch.eu/european-starch-industry/> [dostęp: 23.04.2015].
- Starch Europe, 2016, *The European starch industry 2014*, <http://www.starch.eu/european-starch-industry/> [dostęp: 21.01.2016].
- Starch Europe, 2017, *The European starch industry 2015*, <http://www.starch.eu/european-starch-industry/> [dostęp: 23.01.2017].
- Surmacka-Szczesniak, A., 2002, *Texture is a sensory property*, *Food Quality and Preference*, vol. 13, iss. 4, s. 215-225.
- Świdorski, F. (red.), 2003, *Żywność wygodna i żywność funkcjonalna*, wyd. 3, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- Swinkels J.J.M., 1985, *Composition and properties of commercial native starches*, *Starch/Stärke*, vol. 37, iss. 1, s. 1-15.
- Taylor, N., Chavarriaga, P., Raemakers, K., Siritunga, D., Zhang P., 2004, *Development and application of transgenic technologies in cassava*, *Plant Molecular Biology*, vol. 56, iss. 4, s. 671-688.
- Tegge, G., 2010, *Skrobia i jej pochodne*, Polskie Towarzystwo Technologów Żywności Oddział Małopolski, Kraków.

- Titus, T.C., Wiancko, N.N., Barbour, H.F., Mickle, J.B., 1968, Emulsifier efficiency in model systems of milk fat or soybean oil and water, *Food Technology*, vol. 22, iss. 11, s. 1449-1451.
- U.S. Grains Council, 2006, *Value Enhanced Corn Report 2005/06*, Waszyngton, USA.
- Uldo, 2017, *Logo – czysta etykieta clean label*, [http://www.uldop.pl/data/media/82/8226\\_138x200\\_Czysta\\_etykieta\\_LOGO\\_LIFTING\\_TM.png](http://www.uldop.pl/data/media/82/8226_138x200_Czysta_etykieta_LOGO_LIFTING_TM.png) [dostęp: 17.02.2017].
- Varatharajan, V., Hoover, R., Li, J., Vasanthan, T., Nantanga, K.K.M., Seetharaman, K., Liu, Q., Donner, E., Jaiswal, S., Chibbar, R.N., 2011, *Impact of structural changes due to heat-moisture treatment at different temperatures on the susceptibility of normal and waxy potato starches towards hydrolysis by porcine pancreatic alpha amylase*, *Food Research International*, vol. 44, iss. 9, s. 2594-2606.
- Varatharajan, V., Hoover, R., Liu, Q., Seetharaman, K., 2010, *The impact of heat-moisture treatment on molecular structure and physicochemical properties of normal and waxy potato starches*, *Carbohydrate Polymers*, vol. 81, iss. 2, s. 466-475.
- Varzakas, T., Labropoulos, A., Anestis, S., (eds.), 2012, *Sweeteners: nutritional aspects, applications and production technology*, CRC Press, Boca Raton.
- Verbeken, D., Bael, K., Thas, O., Dewettinck, K., 2006, *Interactions between  $\kappa$ -carrageenan, milk proteins and modified starch in sterilized dairy desserts*, *International Dairy Journal*, vol. 15, iss. 5, s. 482-488.
- Vilaplana, F., Hasjim, J., Gilbert R.G., 2012, *Amylose content in starches: Toward optimal definition and validating experimental methods*, *Carbohydrate Polymers*, vol. 88, iss. 1, s. 103-111.
- Walkowski, A., Fornal, J., Lewandowicz, G., Sadowska, J., 1997, *Structure physicochemical properties and potential uses of amaranth starch*, *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, vol. 6/47, no. 2, s. 11-22.
- Walkowski, A., Lewandowicz, G., 2004, *Skrobie modyfikowane właściwości technologiczne i zakres stosowania*, *Przemysł Spożywczy*, nr 5, s. 49-51.
- Walkowski, A., Lewandowicz, G., Balcerek, W., Szymańska, G., Voelkel, E., Krzyżaniak, W., 2004, *Właściwości użytkowe wysokoamylopektynowej skrobi*

- ziemniaczanej oraz preparatów z niej wytworzonych*, Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych, nr 500, s. 513-524.
- Wang, W., Zhou, HX., Yang, H., Zhao, SM., Liu, YM., Liu, R., 2017, *Effect of salts on the gelatinization and retrogradation properties of maize starch and waxy maize starch*, Food Chemistry, vol. 214, s. 319-327.
  - Wang, Y.J., Wang, L., 2002, *Structure of four waxy rice starches in relation to thermal, pasting and textural properties*, Cereal Chemistry, vol. 79, no. 2, s. 252-256.
  - Wang, Y.J., Wang, L., 2002, *Structures of four waxy rice starches in relation to thermal, pasting and textural properties*, Cereal Chemistry, vol. 79, no. 2, s. 252-256.
  - Wani, I.A., Sogi, D.S., Hamdani, A.M., Gani, A., Baht, N.A., Shah, A., 2016, *Isolation, composition, and physicochemical properties of starch from legumes: A review*, Starch/Stärke, vol. 68, iss. 1-2, s. 1-12.
  - Waszkiewicz-Robak, B., 2014, *Co to jest „czysta etykieta” – clean label?*, Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny, nr 5, s. 28-29.
  - Waterschoot, J., Gomand, S.V., Fierens, E., Delcour, J.A., 2014, *Starch blends and their physicochemical properties*, Starch/Stärke, vol. 66, iss. 1-2, s. 1-13.
  - Waterschoot, J., Gomand, S.V., Fierens, E., Delcour, J.A., 2015, *Production, structure, physicochemical and functional properties of maize, cassava, wheat, potato and rice starches*, Starch/Stärke, vol. 67, iss. 1-2, s. 14-29.
  - Weatherwax, P., 1922, *A rare carbohydrate in waxy maize*, Genetics, vol. 7, iss. 6, s. 568-572.
  - Web of Science, 2017, *Wyszukiwarka - Core Collection*, <http://webofknowledge.com> [dostęp: 07.02.2017].
  - Węglarz, W.P., Harańczyk, H., 2000, *Two-dimensional analysis of the nuclear relaxation function in the time domain: the program CracSpin*, Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 33, no. 15, s. 1909-1920.
  - Wikimedia, 2016a, *Wzór strukturalny amylozy w projekcji Hawortha*, [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Poly-\(1-4\)-alpha-D-Glucose.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Poly-(1-4)-alpha-D-Glucose.svg) [dostęp: 14.11.2016].

- Wikimedia, 2016b, *Wzór strukturalny amylopektyny w projekcji Hawortha*, [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Amylopektin\\_Haworth.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Amylopektin_Haworth.svg) [dostęp: 14.11.2016].
- Williams, N., 2010, *One new potato*, *Current Biology*, vol. 20, iss. 7, s. 301.
- Włodarczyk-Stasiak, M., Mazurek, A., Kowalski, R., Pankiewicz, U., Jamroz, J., 2017, *Physicochemical properties of waxy corn starch after three-stage modification*, *Food Hydrocolloids*, vol. 62, s. 182-190.
- WYROK SĄDU (pierwsza izba w składzie powiększonym) z dnia 13 grudnia 2013 r. W sprawie T-240/10, ECLI:EU:2013:645.
- Xie, Y.Y., Hu, X.P., Jin, Z.Y., Xu, X.M., Chen, H.Q., 2014a, *Effect of temperature-cycled retrogradation on in vitro digestibility and structural characteristics of waxy potato starch*, *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 67, s. 79-84.
- Xie, Y.Y., Hu, X.P., Jin, Z.Y., Xu, X.M., Chen, H.Q., 2014b, *Effect of repeated retrogradation on structural characteristics and in vitro digestibility of waxy potato starch*, *Food Chemistry*, vol. 163,, s. 219-225.
- Yan, H., Yayuan, Z., Ling, Z., Zhengbiao, G., 2011, *Study on physicochemical characteristics of waxy potato starch in comparison with other waxy starches*, *Starch/Stärke*, vol. 63, iss. 12, s. 754-759.
- Yasui, T, Seguchi, M., Ishikawa, N., Fujita., 2002, *Starch properties of waxy mutant line of hull-less barley (*Hordeum vulgare L.*)*, *Starch/Stärke*, vol. 54, iss. 5, s. 179-184.
- Yasui, T., Seguchi, M., Ishikawa, N., Fujita, M., 2002, *Starch properties of a waxy mutant line of hull-less barley (*Hordeum vulgare L.*)*, *Starch/Stärke*, vol. 54, iss. 5, s. 179-184.
- Yoo, S.H., Jane, J., 2002, *Structural and physical characteristics of waxy and other wheat starches*, *Carbohydrate Polymers*, vol. 49, iss. 3, s. 297-305.
- Yun, S.H., Matheson, N.K., 1990, *Estimation of amylose content of starches after precipitation of amylopectin by concanavalin-A*, *Starch/Stärke*, vol. 42, iss. 8, s. 302-305.
- Zander, L., Zander, Z., Haponiuk, E., 2009, *Charakterystyki płynięcia deserów skrobiowych*, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, vol. 48, nr 1, s. 76-77.

- Zeelandia, 2017, *Logo – czysta etykieta produktu gotowego*, [http://www.zeelandia.pl/UploadedFiles/images/czysta\\_etykieta/czysta\\_etykieta\\_logo.jpg](http://www.zeelandia.pl/UploadedFiles/images/czysta_etykieta/czysta_etykieta_logo.jpg) [dostęp: 17.02.2017].
- Zhang, H., Zhang, W., Xu, C., Zhou, X., 2013, *Morphological features and physicochemical properties of waxy wheat starch*, *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 62, s. 304-309.
- Zhang, Y., Cremer, P.S., 2006, *Interactions between macromolecules and ions: the Hofmeister series*, *Current Opinion in Chemical Biology*, vol. 10, iss. 6, s. 658-663.
- Zhu, L.J., Liu, Q.Q., Sang, Y., Gu, M.H., Shi, Y.C., 2010, *Underlying reasons for waxy rice flours having different pasting properties*, *Food Chemistry*, vol. 120, iss. 1, s. 94-100.
- Zobel, H.F., 1988, *Molecules to granules: A comprehensive starch review*, *Starch/Stärke*, vol. 40, iss. 2, s. 44-50.

**9. Spis tabel i rysunków**

**9.1. Spis tabel**

Tabela 1. Temperatura kleikowania oraz lepkość kleików sporządzonych ze skrobi różnych odmian i gatunków roślin .....	15
Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne odmian zwykłych i woskowych skrobi pochodzących z różnych gatunków roślin .....	56
Tabela 3. Parametry rozkładu wielkości granulek skrobi natywnych .....	57
Tabela 4. Wartości parametrów hydrodynamicznych skrobi natywnych .....	61
Tabela 5. Parametry przebiegu kleikowania 5% zawiesin skrobi natywnych .....	64
Tabela 6. Wartości parametrów uniwersalnego profilu tekstury kleików skrobi natywnych. .	84
Tabela 7. Parametry barwy w przestrzeni CIE L*a*b* skrobi natywnych .....	85
Tabela 8. Wartości parametrów uniwersalnego profilu tekstury kleików skrobi natywnych z dodatkiem soli.....	95
Tabela 9. Wartości parametrów uniwersalnego profilu tekstury kleików skrobi natywnych z dodatkiem wybranych substancji słodzących.....	109
Tabela 10. Parametry barwy w przestrzeni CIE L*a*b* skrobi fortyfikowanych jonami metali dwuwartościowych .....	115
Tabela 11. Wartości parametrów uniwersalnego profilu tekstury kleików skrobi fortyfikowanych jonami metali dwuwartościowych.....	122
Tabela 12. Wartości parametrów uniwersalnego profilu tekstury keczupów zagęszczonych skrobią .....	131
Tabela 13. Parametry barwy w przestrzeni CIE L*a*b* keczupów zagęszczonych skrobią	132
Tabela 14. Wartości parametrów uniwersalnego profilu tekstury majonezów zagęszczonych skrobią .....	138
Tabela 15. Parametry barwy w przestrzeni CIE L*a*b* majonezów zagęszczonych skrobią .....	139
Tabela 16. Wartości parametrów uniwersalnego profilu tekstury kisielei zagęszczonych skrobią .....	145
Tabela 17. Wartości parametrów uniwersalnego profilu tekstury budyni zagęszczonych skrobią .....	151

**9.2. Spis rysunków**

Rysunek 1. Wzór strukturalny amylozy w projekcji Hawortha .....	10
Rysunek 2. Wzór strukturalny amylopektyny w projekcji Hawortha .....	10
Rysunek 3. Relacje pomiędzy cenami skrobi różnych gatunków i odmian roślin [%] .....	17
Rysunek 4. Liczba publikacji o zasięgu międzynarodowym na temat skrobi woskowych .....	18
Rysunek 5. Światowa wielkość produkcji skrobi [Mt] .....	21
Rysunek 6. Udział skrobi o różnym pochodzeniu botanicznym w światowej produkcji .....	22
Rysunek 7. Kierunki wykorzystania i przetwórstwa skrobi w 2000 roku .....	23
Rysunek 8. Wielkość produkcji skrobi na terenie Unii Europejskiej .....	25
Rysunek 9. Udział skrobi o różnym pochodzeniu botanicznym w produkcji na terenie Unii Europejskiej .....	26
Rysunek 10. Kierunki przetwórstwa skrobi na terenie Unii Europejskiej .....	27
Rysunek 11. Kierunki wykorzystania skrobi na terenie Unii Europejskiej .....	28
Rysunek 12. Przykładowe sposoby znakowania żywności z czystą etykietą .....	30
Rysunek 13. Podział skrobi modyfikowanych z uwzględnieniem znakowania .....	32
Rysunek 14. Mikrofotografia SEM skrobi ziemniaczanej zwykłej .....	58
Rysunek 15. Mikrofotografia SEM skrobi ziemniaczanej woskowej .....	58
Rysunek 16. Mikrofotografia SEM skrobi kukurydzianej zwykłej .....	58
Rysunek 17. Mikrofotografia SEM skrobi kukurydzianej woskowej .....	58
Rysunek 18. Mikrofotografia SEM skrobi ryżowej zwykłej .....	59
Rysunek 19. Mikrofotografia SEM skrobi ryżowej woskowej XS .....	59
Rysunek 20. Mikrofotografia SEM skrobi ryżowej woskowej AX-DR .....	59
Rysunek 21. Rozkład mas cząsteczkowych skrobi natywnych .....	61
Rysunek 22. Przebieg kleikowania 5% zawiesin skrobi natywnych .....	63
Rysunek 23. Zmiany czasów relaksacji spin-sieć zawiesin skrobi natywnych podczas ogrzewania i chłodzenia .....	65
Rysunek 24. Zmiany czasów relaksacji spin-spin zawiesin skrobi natywnych podczas ogrzewania i chłodzenia .....	66

Rysunek 25. Wartości energii aktywacji dla równania typu Arrhenius'a, opisującego zmiany czasów relaksacji spin-sieć i spin-spin.....	67
Rysunek 26. Wartości stałej materiałowej dla równania typu Arrhenius'a, opisującego zmiany czasów relaksacji spin-sieć i spin-spin.....	68
Rysunek 27. Przykładowe krzywe płynięcia kleików natywnych skrobi odmian zwykłych oraz woskowych .....	69
Rysunek 28. Wartości współczynnika konsystencji dla równania Ostwalda de Waele'a, opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia kleików skrobiowych .....	70
Rysunek 29. Wartości wskaźnika płynięcia dla równania Ostwalda de Waele'a opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia kleików skrobiowych.....	70
Rysunek 30. Powierzchnie pętli histerezy tiksotropii kleików skrobi natywnych .....	71
Rysunek 31. Zmiany lepkości pozornej w czasie ścinania kleików skrobi natywnych.....	72
Rysunek 32. Zmiany lepkości pozornej kleików skrobi natywnych w toku ogrzewania .....	73
Rysunek 33. Wartości stałej materiałowej dla równania Arrhenius'a, opisującego zarejestrowane krzywe zależności lepkości od temperatury .....	74
Rysunek 34. Wartości energii aktywacji płynięcia dla równania Arrhenius'a, opisującego zarejestrowane krzywe zależności lepkości od temperatury .....	75
Rysunek 35. Zależność lepkości zespolonej od szybkości kątovej kleików skrobi natywnych .....	76
Rysunek 36. Wartości współczynnika konsystencji dla równania Ostwalda de Waele'a opisującego zarejestrowane krzywe lepkości zespolonej kleików skrobiowych .....	77
Rysunek 37. Wartości wskaźnika płynięcia dla równania Ostwalda de Waele'a opisującego zarejestrowane krzywe lepkości zespolonej kleików skrobiowych.....	78
Rysunek 38. Zależność modułu sprężystości od szybkości kątovej kleików skrobi natywnych .....	79
Rysunek 39. Zależność modułu plastyczności od szybkości kątovej kleików skrobi natywnych .....	79
Rysunek 40. Wartości współczynnika K' równania potęgowego opisującego zmiany modułu sprężystości kleików skrobiowych .....	81
Rysunek 41. Wartości współczynnika K'' równania potęgowego opisującego zmiany modułu plastyczności kleików skrobiowych .....	81

Rysunek 42. Wartości współczynnika $n'$ równania potęgowego opisującego zmiany modułu sprężystości kleików skrobiowych .....	82
Rysunek 43. Wartości współczynnika $n''$ równania potęgowego opisującego zmiany modułu plastyczności kleików skrobiowych .....	82
Rysunek 44. Zmiany tangensa kąta przesunięcia fazowego kleików skrobi natywnych.....	83
Rysunek 45. Rzut przypadków w trójwymiarowej przestrzeni głównych składowych dla analizy właściwości skrobi natywnych .....	87
Rysunek 46. Rzut zmiennych w trójwymiarowej przestrzeni głównych składowych dla analizy właściwości skrobi natywnych .....	88
Rysunek 47. Przebieg kleikowania 5% zawiesin skrobi natywnych z 3% dodatkiem chlorku sodu .....	90
Rysunek 48. Przebieg kleikowania 5% zawiesin skrobi natywnych z 3% dodatkiem chlorku potasu .....	90
Rysunek 49. Wartości parametrów równania Ostwalda de Waele'a, opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia kleików skrobi ziemniaczanych z dodatkiem soli .....	92
Rysunek 50. Wartości parametrów równania Ostwalda de Waele'a, opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia kleików skrobi kukurydzianych z dodatkiem soli .....	93
Rysunek 51. Wartości parametrów równania Ostwalda de Waele'a, opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia kleików skrobi ryżowych z dodatkiem soli.....	93
Rysunek 52. Powierzchnie pętli histerezy tiksotropii kleików skrobi natywnych z dodatkiem soli.....	94
Rysunek 53. Rzut przypadków na płaszczyznę głównych składowych dla analizy kleików skrobiowych z dodatkiem soli spożywczych .....	97
Rysunek 54. Rzut zmiennych na płaszczyznę głównych składowych dla analizy kleików skrobiowych z dodatkiem soli spożywczych .....	97
Rysunek 55. Przebieg kleikowania 5% zawiesin skrobi natywnych z dodatkiem sacharozy..	99
Rysunek 56. Przebieg kleikowania 5% zawiesin skrobi natywnych z dodatkiem sorbitolu .	100
Rysunek 57. Przebieg kleikowania 5% zawiesin skrobi natywnych z dodatkiem ksylitolu ..	100
Rysunek 58. Przebieg kleikowania 5% zawiesin skrobi natywnych z dodatkiem erytrytolu	101
Rysunek 59. Przebieg kleikowania 5% zawiesin skrobi natywnych z dodatkiem glicerolu .	101

Rysunek 60. Wartości współczynnika konsystencji dla równania Ostwalda de Waele'a, opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia kleików skrobi ziemniaczanych z dodatkiem substancji słodzących.....	103
Rysunek 61. Wartości wskaźnika płynięcia dla równania Ostwalda de Waele'a opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia kleików skrobi ziemniaczanych z dodatkiem substancji słodzących .....	103
Rysunek 62. Wartości współczynnika konsystencji dla równania Ostwalda de Waele'a, opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia kleików skrobi kukurydzianych z dodatkiem substancji słodzących.....	104
Rysunek 63. Wartości wskaźnika płynięcia dla równania Ostwalda de Waele'a opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia kleików skrobi kukurydzianych z dodatkiem substancji słodzących .....	104
Rysunek 64. Wartości współczynnika konsystencji dla równania Ostwalda de Waele'a, opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia kleików skrobi ryżowych z dodatkiem substancji słodzących.....	105
Rysunek 65. Wartości wskaźnika płynięcia dla równania Ostwalda de Waele'a opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia kleików skrobi ryżowych z dodatkiem substancji słodzących .....	105
Rysunek 66. Powierzchnie pętli histerezy tiksotropii kleików skrobi ziemniaczanych z dodatkiem substancji słodzących.....	106
Rysunek 67. Powierzchnie pętli histerezy tiksotropii kleików skrobi kukurydzianych z dodatkiem substancji słodzących.....	107
Rysunek 68. Powierzchnie pętli histerezy tiksotropii kleików skrobi ryżowych z dodatkiem substancji słodzących.....	107
Rysunek 69. Rzut przypadków na płaszczyznę głównych składowych dla analizy kleików skrobiowych z dodatkiem substancji słodzących .....	110
Rysunek 70. Rzut zmiennych na płaszczyznę głównych składowych dla analizy kleików skrobiowych z dodatkiem substancji słodzących .....	111
Rysunek 71. Efektywność adsorpcji jonów metali dwuwartościowych na skrobiach natywnych .....	113
Rysunek 72. Przebieg kleikowania 5% zawiesin skrobi ziemniaczanych wzbogaconych jonami metali dwuwartościowych .....	116

Rysunek 73. Przebieg kleikowania 5% zawiesin skrobi kukurydzianych wzbogaconych jonami metali dwuwartościowych .....	117
Rysunek 74. Przebieg kleikowania 5% zawiesin skrobi ryżowych zwykłych wzbogaconych jonami metali dwuwartościowych .....	117
Rysunek 75. Przebieg kleikowania 5% zawiesin skrobi ryżowych woskowych wzbogaconych jonami metali dwuwartościowych .....	118
Rysunek 76. Wartości parametrów równania Ostwalda de Waele'a, opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia kleików skrobi ziemniaczanych fortyfikowanych jonami metali dwuwartościowych.....	119
Rysunek 77. Wartości parametrów równania Ostwalda de Waele'a, opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia kleików skrobi kukurydzianych fortyfikowanych jonami metali dwuwartościowych.....	120
Rysunek 78. Wartości parametrów równania Ostwalda de Waele'a, opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia kleików skrobi ryżowych fortyfikowanych jonami metali dwuwartościowych .....	120
Rysunek 79. Powierzchnie pętli histerezy tiksotropii kleików skrobi fortyfikowanych jonami metali dwuwartościowych.....	121
Rysunek 80. Rzut przypadków na płaszczyznę głównych składowych dla analizy kleików skrobi fortyfikowanych mikroelementami .....	124
Rysunek 81. Rzut zmiennych na płaszczyznę głównych składowych dla analizy kleików skrobi fortyfikowanych mikroelementami .....	124
Rysunek 82. Wartości współczynnika konsystencji dla równania Ostwalda de Waele'a, opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia keczupów zagęszczonych skrobią.....	126
Rysunek 83. Wartości wskaźnika płynięcia dla równania Ostwalda de Waele'a opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia keczupów zagęszczonych skrobią .....	127
Rysunek 84. Powierzchnie pętli histerezy tiksotropii keczupów zagęszczonych skrobią .....	128
Rysunek 85. Wartości stałej materiałowej dla równania Arrhenius'a, opisującego zarejestrowane krzywe zależności lepkości od temperatury keczupów zagęszczonych skrobią .....	129
Rysunek 86. Wartości energii aktywacji płynięcia dla równania Arrhenius'a, opisującego zarejestrowane krzywe zależności lepkości od temperatury keczupów zagęszczonych skrobią .....	130

Rysunek 87. Stabilność emulsji majonezowych zagęszczonych skrobią .....	133
Rysunek 88. Wartości współczynnika konsystencji dla równania Ostwalda de Waele'a, opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia majonezów zagęszczonych skrobią.....	134
Rysunek 89. Wartości wskaźnika płynięcia dla równania Ostwalda de Waele'a opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia majonezów zagęszczonych skrobią .....	135
Rysunek 90. Powierzchnie pętli histerezy tiksotropii majonezów zagęszczonych skrobią...	136
Rysunek 91. Wartości stałej materiałowej dla równania Arrhenius'a, opisującego zarejestrowane krzywe zależności lepkości od temperatury majonezów zagęszczonych skrobią .....	137
Rysunek 92. Wartości energii aktywacji płynięcia dla równania Arrhenius'a, opisującego zarejestrowane krzywe zależności lepkości od temperatury majonezów zagęszczonych skrobią .....	137
Rysunek 93. Wartości współczynnika konsystencji dla równania Ostwalda de Waele'a, opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia kisielu zagęszczonych skrobią .....	140
Rysunek 94. Wartości wskaźnika płynięcia dla równania Ostwalda de Waele'a opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia kisielu zagęszczonych skrobią .....	141
Rysunek 95. Powierzchnie pętli histerezy tiksotropii kisielu zagęszczonych skrobią .....	142
Rysunek 96. Wartości stałej materiałowej dla równania Arrhenius'a, opisującego zarejestrowane krzywe zależności lepkości od temperatury kisielu zagęszczonych skrobią .	143
Rysunek 97. Wartości energii aktywacji płynięcia dla równania Arrhenius'a, opisującego zarejestrowane krzywe zależności lepkości od temperatury keczupów zagęszczonych skrobią .....	144
Rysunek 98. Wartości współczynnika konsystencji dla równania Ostwalda de Waele'a, opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia budyni zagęszczonych skrobią.....	146
Rysunek 99. Wartości wskaźnika płynięcia dla równania Ostwalda de Waele'a opisującego zarejestrowane krzywe płynięcia budyni zagęszczonych skrobią .....	147
Rysunek 100. Powierzchnie pętli histerezy tiksotropii budyni zagęszczonych skrobią .....	148
Rysunek 101. Wartości stałej materiałowej dla równania Arrhenius'a, opisującego zarejestrowane krzywe zależności lepkości od temperatury budyni zagęszczonych skrobią	149
Rysunek 102. Wartości energii aktywacji płynięcia dla równania Arrhenius'a, opisującego zarejestrowane krzywe zależności lepkości od temperatury budyni zagęszczonych skrobią	150