

HANNA M. BARANOWSKA, MAREK SIKORA, MAGDALENA KRYSZYJAN,  
PIOTR TOMASIK, ANNA DOBOSZ, EDYTA M. KUTYŁA-KUPIDURA

## ZASTOSOWANIE METODY NMR DO ANALIZY WIĄZANIA WODY W KLEIKACH SKROBIOWYCH

### Streszczenie

W pracy analizowano wpływ temperatury kleikowania na wiązanie wody w kleikach skrobi ziemniaczanej normalnej i woskowej za pomocą niskopolowego NMR. Badania prowadzono na poziomie molekularnym w kleikach o stężeniach  $0,01 \div 0,05$  g/g. Zaproponowano empiryczny model rozkładu czasów korelacji określających dynamikę molekularną frakcji wody wolnej i związanej w żelach. Model ten poszerza, na poziomie molekularnym, wiedzę na temat oddziaływań polimer-polimer i polimer-rozpuszczalnik w układach skrobiowych. Skrobia woskowa ziemniaczana w porównaniu z normalną charakteryzowała się przewagą oddziaływań polimer-polimer nad oddziaływaniami polimer-woda. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że molekuly wody w kleikach skrobi normalnej, przygotowanej w temperaturze  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ , wykazywały korzystne powinowactwo do skrobi. Kleiki skrobi woskowej przygotowane w temperaturze  $121\text{ }^{\circ}\text{C}$  najsłabiej wiązały wodę.

**Słowa kluczowe:** czas korelacji, dynamika molekularna wody, niskopolowy NMR, skrobia ziemniaczana, szybkość relaksacji

### Wprowadzenie

Natywna skrobia ziemniaczana zawiera zarówno amylozę, jak i amylopektynę, o proporcjach determinowanych pochodzeniem botanicznym. Skrobia ziemniaczana normalna charakteryzuje się przeciętnym stosunkiem zawartości amylozy do amylopektyny, wynoszącym około 1 : 4 [16]. Znana jest również skrobia woskowa, uboga w amylozę.

---

*Dr hab. H.M. Baranowska, Katedra Fizyki, Wydz. Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 38/42, 60-637 Poznań, prof. dr hab. M. Sikora, dr inż. M. Krystyjan, mgr inż. A. Dobosz, dr inż. E.M. Kutyła-Kupidura, Katedra Technologii Węglowodanów, Wydz. Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, ul. Balicka 122, 30-149 Kraków, prof. dr hab. P. Tomasik, Krakowska Wyższa Szkoła Promocji Zdrowia, ul. Krowoderska 73, 31-158 Kraków.  
Kontakt: hmba@up.poznan.pl*

Skrobia jest nierozpuszczalna w zimnej wodzie. Pod wpływem podwyższonej temperatury wodne zawiesiny skrobi tworzą kleiki [1], które z czasem retrogradują [9], co wynika z rekrystalizacji amylopektyny i amylozy. Proces ten związany jest z istotnymi zmianami w wiązaniu wody w układzie [4]. Zmiany te można śledzić na poziomie molekularnym za pomocą niskopolowego magnetycznego rezonansu jądrowego.

Celem pracy było określenie wpływu temperatury przygotowania kleiku skrobiowego na wiązanie wody poprzez zaproponowanie modelu empirycznego rozkładu czasów korelacji, określających dynamikę molekuł wody w układzie.

### Material i metody badań

Do badań użyto skrobi ziemniaczanej normalnej, wyosobnionej z ziemniaków odmiany 'Tajfun', zakupionych w Stacji Oceny Odmian w Węgrzcach koło Krakowa. Skrobia zawierała 86,92 % suchej masy, 111,9 mg/100 g s.m. fosforu całkowitego, 0,13 % tłuszczu i 31,99 % amylozy. Przedmiotem badań były kleiki skrobiowe o stężeniach  $0,01 \div 0,05$  g/g.

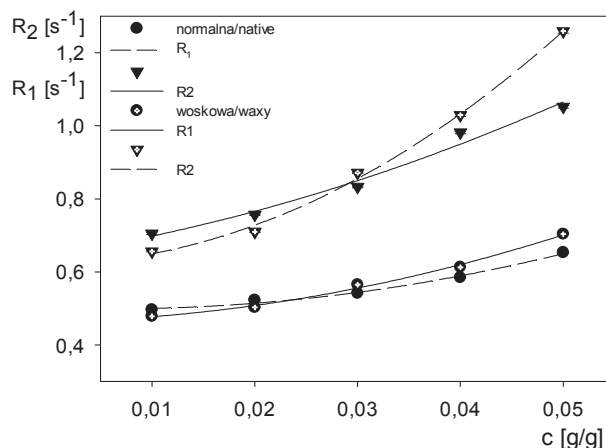
Zawiesiny skrobi o odpowiednim stężeniu umieszczano w zamkniętych próbkach pomiarowych i ogrzewano przez 30 min w temp. 80 lub 95 °C w łaźni wodnej. W czasie ogrzewania próbki wstrząsano do czasu uzyskania struktury kleiku. Próbki przygotowywane w autoklawie wstępnie ogrzewano w temp. 95 °C, wstrząsając do uzyskania struktury kleiku. Następnie umieszczane w autoklawie próbki ogrzewano przez 120 min w temp. 121 °C, przy ciśnieniu 0,1 MPa. Umożliwiło to uzyskanie jednorodnego kleiku. Przygotowane kleiki przechowywano w zamkniętych parafilmem próbkach w temp.  $20 \pm 2$  °C. Pomiarów czasów relaksacji wykonywano po około 20 h od chwili uzyskania przez kleiki temperatury otoczenia. Pozwoliło to na uzyskanie w badanych próbkach w miarę ustabilizowanej struktury sieci polimerowej. Jednocześnie układy nie podlegały jeszcze procesom długoterminowej retrogradacji łańcuchów amylopektyny [9].

Pomiary czasów relaksacji spin-sieć  $T_1$  i spin-spin  $T_2$  prowadzono przy użyciu impulsowego spektrometru NMR PS 15T (Ellab Poznań, Polska) pracującego przy częstotliwości 15 MHz. Do pomiarów czasów relaksacji spin-sieć wykorzystano sekwencję impulsów odwrócenia i odrostu [6]. Odległości między impulsami ( $TI$ ) zmieniano od 100 do 6500 ms, w zależności od stężenia skrobi w układzie. Czas repetycji  $TR$  wynosił 20 s. Sekwencja składała się z 32 powtórzeń. Do obliczeń zbierano 119 punktów pomiarowych z każdego z 32 sygnałów FID. Pomiarów czasów relaksacji spin-spin wykonywano stosując ciąg impulsów CPMG [6]. Odległość między impulsami  $\pi$  wynosiła od 10 do 15 ms w zależności od stężenia skrobi w układzie. Wykonano pięciokrotne powtórzenie każdego ciągu ech w czasie repetycji  $TR$  wynoszącym 15 s. Każda sekwencja składała się ze 100 ech spinowych. Pomiarów obu czasów relaksacji wykonano w kontrolowanej temp. 20 °C.

Wartości czasów relaksacji spin-sieć  $T_1$  obliczano, wykorzystując program CracSpin [18]. W programie tym metoda Marquardta umożliwia minimalizację przy dopasowaniu do wieloeksponencjalnego przebiegu krzywej odrostu magnetyzacji. Obliczenia czasów relaksacji spin-spin wykonano przy użyciu programu wyznaczającego parametry krzywych zaniku ech spinowych metodą najmniejszych kwadratów. Wykorzystanie programów pozwala na obliczenia czasów relaksacji i statystycznego opracowania każdej wartości czasu relaksacji. Wartości obu czasów relaksacji są obarczone błędami mniejszymi niż 2 %.

### Wyniki i dyskusja

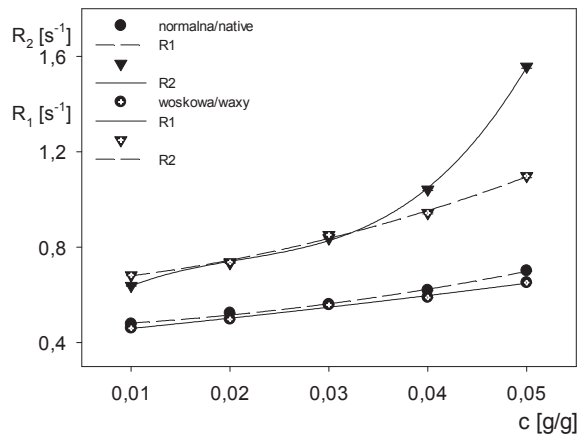
Szybkość relaksacji molekuł wody w układzie biologicznym odzwierciedla szybkość ruchów molekularnych determinowanych przez ich najbliższe otoczenie. Zależności szybkości relaksacji od stężenia skrobi w badanych kleikach przedstawiono na rys. 1 - 3.



Rys. 1. Zależności szybkości relaksacji spin-sieć  $R_1$  i spin-spin  $R_2$  w kleikach skrobi ziemniaczanej przygotowywanych w temperaturze 80 °C

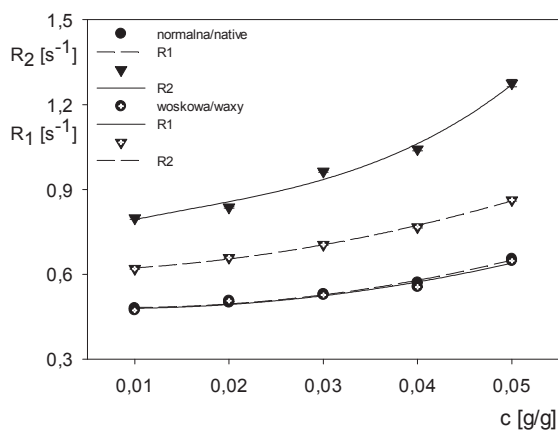
Fig. 1. Dependencies between  $R_1$  spin-lattice and  $R_2$  spin-spin relaxation rates in potato starch pastes prepared at 80 °C

Wraz ze wzrostem stężenia skrobi zwiększały się szybkości relaksacji spin-sieć  $R_1$  oraz spin-spin  $R_2$ . Podobne relacje stwierdzili Choi i wsp [7] oraz Raphaelides i wsp. [15]. Szybkości relaksacji spin-spin przyjmują większe wartości niż szybkości relaksacji spin-sieć. Przyczyną takich różnic jest wolniejszy transfer energii od wzbudzonych spinów do otoczenia niż do sąsiednich spinów. Świadczy to również o ograniczonej reorientacji cząsteczek wody stanowiących rozpuszczalnik dla sieci polimerowej [2, 3].



Rys. 2. Zależności szybkości relaksacji spin-sieć  $R_1$  i spin-spin  $R_2$  w kleikach skrobi ziemniaczanej przygotowywanych w temperaturze 95 °C

Fig.2. Dependencies between  $R_1$  spin-lattice and  $R_2$  spin-spin relaxation rates in the potato starch pastes prepared at 95 °C



Rys. 3. Zależności szybkości relaksacji spin-sieć  $R_1$  i spin-spin  $R_2$  w kleikach skrobi ziemniaczanej przygotowywanych w temperaturze 121 °C

Fig. 3. Dependencies between  $R_1$  spin-lattice and  $R_2$  spin-spin relaxation rates in the potato starch pastes prepared at 121 °C

Stężeniowe zależności szybkości relaksacji można opisać równaniem Zimmermana i Brittina [8]:

$$R_{1,2} = p_w R_{1,2w} + p_H R_{1,2H} \quad (1)$$

gdzie:  $R_w$  – szybkość relaksacji wody wolnej,  $R_H$  – szybkość relaksacji wody hydratacyjnej,  $p_w$ ,  $p_H$  – frakcje protonów w obu podukładach wody:  $p_w + p_H = 1$ .

Na podstawie uzyskanych wyników pomiarów czasów relaksacji, korzystając z powyższej formuły, określono szybkości relaksacji spin-sieć  $R_{1H}$  i spin-spin  $R_{2H}$  wody hydratacyjnej i wody wolnej w układzie (tab. 1).

Tabela 1. Szybkości relaksacji spin-sieć  $R_1$  i spin-spin  $R_2$  obu frakcji wody w kleikach skrobi ziemniaczanej normalnej i woskowej

Table 1.  $R_1$  spin-lattice and  $R_2$  spin-spin relaxation rates for both water fractions in native and waxy potato starch pastes

Skrobia Starch	Temperatura Temperature [°C]	Woda wolna Free water		Woda związana Bound water	
		Spin-sieć Spin-lattice $R_{1w}$ [s <sup>-1</sup> ]	Spin-spin Spin-spin $R_{2w}$ [s <sup>-1</sup> ]	Spin-sieć Spin-lattice $R_{1H}$ [s <sup>-1</sup> ]	Spin-spin Spin-spin $R_{2H}$ [s <sup>-1</sup> ]
Normalna Native	80	0,43 ± 0,01	0,59 ± 0,02	3,75 ± 0,24	9,20 ± 0,10
	95	0,41 ± 0,02	0,48 ± 0,02	5,42 ± 0,32	13,48 ± 0,10
	121	0,42 ± 0,01	0,64 ± 0,03	4,19 ± 0,11	11,60 ± 0,22
Woskowa Waxy	80	0,40 ± 0,02	0,45 ± 0,01	5,60 ± 0,20	15,27 ± 0,19
	95	0,41 ± 0,01	0,55 ± 0,01	4,74 ± 0,09	10,39 ± 0,10
	121	0,42 ± 0,02	0,50 ± 0,02	3,99 ± 0,11	7,14 ± 0,08

Szybkości relaksacji spin-sieć i spin-spin wody wolnej, w przypadku obu rodzajów skrobi, niezależnie od temperatury przygotowania przyjmują wartości około 0,4 s, co jest zgodne z danymi literaturowymi [3]. Wzrost szybkości relaksacji w porównaniu z wartościami czystej wody (około 0,33 s<sup>-1</sup>) świadczy o wzroście uporządkowania wynikającego z ograniczeń związanych z utworzoną siecią biopolimerową [17]. W przypadku molekuł wody hydratacyjnej szybkości relaksacji spin-spin są około 2,5 razy większe niż szybkości relaksacji spin-sieć. Oznacza to istotne ograniczenia mobilności wody. W układzie kleików skrobiowych wodę hydratacyjną tworzą molekuly związane rotacyjnie wiązaniem wodorowym lub jonowym z łańcuchami amylozy czy amylopektyny. Im większa jest szybkość relaksacji, tym krótszy jest jej czas. Uzyskane wyniki potwierdzają, że istotne różnice relaksacji molekuł wody w kleikach skrobi ziemniaczanych ujawniają się w oddziaływaniach spin-spin. Jest to skutkiem oddziaływań protonów wody z protonami grup hydroksylowych jednostek glukozy. W kleikach skrobi normalnej, przygotowanych w temp. 95 °C, molekuly wody hydratacyjnej charakteryzowały się największą szybkością relaksacji. Może to wskazywać na silne wiązanie wody i przewagę oddziaływań woda-polimer nad oddziaływaniami protonów obu frakcji wody. Częsteczki wody stanowią istotny składnik węzłów sieci polimerowej. Powyższe wyniki mogą stanowić uzupełnienie badań stosowanych standardowo

w analizie struktury polimerów w roztworze [13]. Zastosowanie metody niskopolewego NMR może stanowić istotny przyczynek do interpretacji wyników uzyskanych metodami analizującymi właściwości makroskopowe badanych układów [12].

W kleikach skrobi woskowej stwierdzono, że wraz ze wzrostem temperatury przygotowania następowało zmniejszenie wartości szybkości relaksacji. Może to świadczyć o tym, że im wyższa jest temperatura, w jakiej przygotowuje się kleik takiej skrobi, tym większą rolę odgrywają oddziaływania pomiędzy łańcuchami skrobi. Wymusza to tworzenie klastrów wody uwięzionych w sieci. Węzły sieci polimerowej tworzone są w dużej mierze bez udziału molekuł wody.

Zaobserwowane różnice relaksacji wody hydratacyjnej w skrobi normalnej i woskowej potwierdzają istotny wpływ amylozy na tworzenie sieci polimerowej. Amylopektyna, rozgałęziony polimer, tworzy w układzie zwarte struktury, które stanowią obszar hydrofobowy. We wnętrzu kłębków polimerowych oddziaływania woda-woda powodują wzrost uporządkowania wody wolnej.

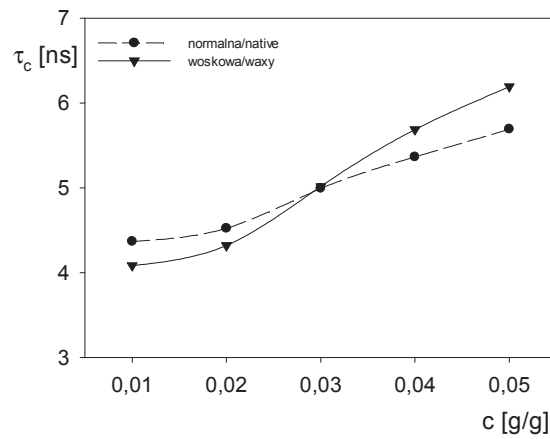
Czasy relaksacji są parametrami makroskopowymi. Na poziomie molekularnym, o ruchliwości molekuł wody w układzie można wnioskować na podstawie wartości średniego czasu korelacji  $\tau_c$ . Jest to parametr, który na poziomie mikroskopowym opisuje czas potrzebny do obrotu molekuly wody o jeden radian. Związek pomiędzy czasami relaksacji a średnim czasem korelacji opisują równania BPP [11] o postaci:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{6}{20} \frac{\mu_0^2}{16\pi^2} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r_0^6} \left[ \frac{\tau_c}{1+(\omega\tau_c)^2} + \frac{4\tau_c}{1+(2\omega\tau_c)^2} \right] \quad (2)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{20} \frac{\mu_0^2}{16\pi^2} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r_0^6} \left[ 3\tau_c + \frac{5\tau_c}{1+(\omega\tau_c)^2} + \frac{2\tau_c}{1+(2\omega\tau_c)^2} \right] \quad (3)$$

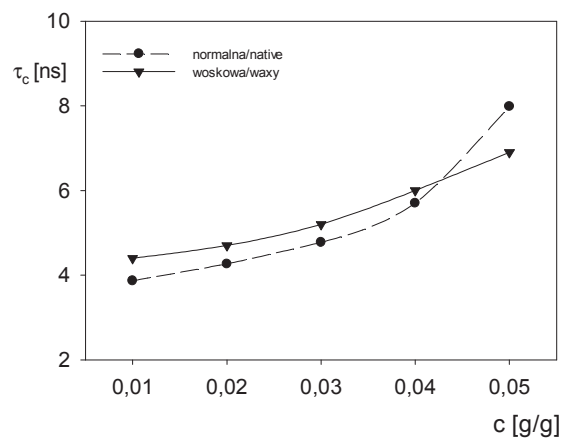
gdzie:  $\mu_0$  – przenikalność magnetyczna w próżni,  $\gamma$  – współczynnik giromagnetyczny,  $\hbar$  – stała Plancka dzielona przez  $2\pi$ ,  $r_0$  – odległość oddziałujących jąder,  $\omega$  – częstość rezonansowa.

Powyższe równania posłużyły do obliczenia średnich wartości czasów korelacji molekuł wody w badanych kleikach. Stężeniowe zależności tych parametrów przedstawiono na rys. 4 - 6.



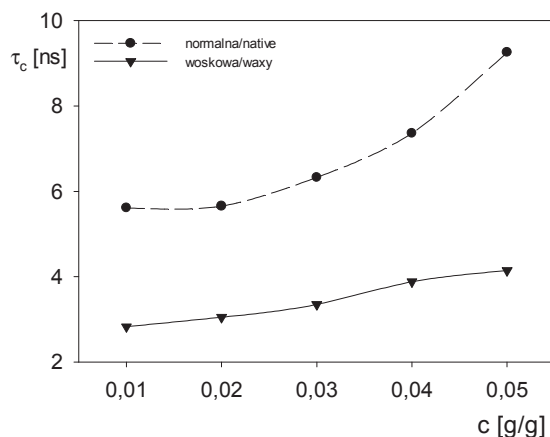
Rys. 4. Zmiany wartości średniego czasu korelacji  $\tau_c$  w funkcji zawartości skrobi w kleikach skrobi ziemniaczanej normalnej i woskowej, przygotowanych w temperaturze 80 °C

Fig. 4. Changes of the mean correlation times  $\tau_c$  as a function of the starch content in native and waxy potato starch pastes prepared at 80 °C



Rys. 5. Zmiany wartości średniego czasu korelacji  $\tau_c$  w funkcji zawartości skrobi w kleikach skrobi ziemniaczanej normalnej i woskowej, przygotowanych w temperaturze 95 °C

Fig. 5. Changes in  $\tau_c$  mean correlation times depending on starch content in native and waxy potato starch pastes prepared at 95 °C



Rys. 6. Zmiany wartości średniego czasu korelacji  $\tau_c$  w funkcji zawartości skrobi w kleikach skrobi ziemniaczanej normalnej i woskowej, przygotowanych w temperaturze 121 °C

Fig. 6. Changes in  $\tau_c$  mean correlation times depending on starch content in native and waxy potato starch pastes prepared at 121 °C

Na rysunkach można zauważyć, że wartości średnich czasów korelacji zmieniają się w zależności od zawartości skrobi w układzie. Nie jest to jednak prosta zależność liniowa. Uwzględniając obecność dwóch frakcji wody w układzie, zaproponowano empiryczny model rozkładu czasów korelacji. W założeniach tego modelu uwzględniono obecność sieci polimerowej rozproszonej w ciągłej fazie ciekłej. Molekuły wody ciekłej mają ograniczoną możliwość ruchów molekularnych, co potwierdziły wartości szybkości relaksacji spin-sieć i spin-spin, które obliczono z równania (1). Frakcja wody związanej w sieci polimerowej charakteryzuje się zdecydowanie większą szybkością relaksacji niż woda wolna. Zatem obie frakcje wody charakteryzują się różną dynamiką molekularną. Zaproponowano empiryczną formułę w postaci równania:

$$\tau_c = \tau_d + \frac{Hc^2}{1-c} (\tau_u - \tau_d) \quad (4)$$

gdzie:  $\tau_d$ ,  $\tau_u$  – dolna i górna granica widma czasów korelacji, H – parametr opisujący ilość wody związanej ze skrobią.

Podstawienie wyników doświadczalnych do równania (4) wykazało zgodność danych eksperymentalnych z modelem. Współczynniki korelacji zmieniały się w zakresie  $0,98 \div 0,92$ .

Równanie (4) pozwoliło określić rozkład czasów korelacji w badanych kleikach skrobiowych. Uzyskane na drodze obliczeń wartości parametrów określających górną i dolną granicę rozkładu czasów korelacji zamieszczono w tab. 2.



Tabela 2. Wartości dolnej  $\tau_d$  i górnej  $\tau_u$  granicy rozkładu korelacji w kleikach normalnej i woskowej skrobi ziemniaczanej

Table 2. Values of  $\tau_d$  lower and  $\tau_u$  upper limits of correlation time distribution in native and waxy starch pastes

Skrobia Starch	Temperatura Temperature [°C]	$\tau_d$ [s]	$\tau_u$ [s]
Normalna Native	80	$(4,372 \pm 0,026) 10^{-9}$	$(2,009 \pm 0,025) 10^{-7}$
	95	$(3,482 \pm 0,032) 10^{-9}$	$(1,657 \pm 0,043) 10^{-7}$
	121	$(5,151 \pm 0,023) 10^{-9}$	$(1,703 \pm 0,048) 10^{-7}$
Woskowa Waxy	80	$(4,063 \pm 0,033) 10^{-9}$	$(1,268 \pm 0,057) 10^{-7}$
	95	$(3,567 \pm 0,034) 10^{-9}$	$(0,911 \pm 0,019) 10^{-7}$
	121	$(3,203 \pm 0,025) 10^{-9}$	$(0,843 \pm 0,018) 10^{-7}$

Otrzymane wyniki wskazują, że  $\tau_d$  odzwierciedla dynamikę molekuł wody tworzących fazę ciągłą w żelu. O obecności tej frakcji wody świadczą wartości szybkości relaksacji  $R_{1w}$  i  $R_{2w}$ . Obecność sieci polimerowej powoduje lokalne uporządkowanie struktury wody wolnej. Stąd dolna granica widma czasów korelacji przyjmuje wartości rzędu  $10^{-9}$  s, odpowiadające ruchliwości molekuł wody wolnej w układach biologicznych [14]. Górna granica rozkładu czasów korelacji przyjmuje wartości mniejsze o dwa rzędy wielkości, co upoważnia do stwierdzenia, że odzwierciedla to mobilność molekuł wody związanej trwale z siecią polimerową. Przedstawione wyniki znajdują potwierdzenie w badaniach metodami optycznymi [5, 10]. W przypadku, gdy w procesie kleikowania nie uzyskuje się pełnego molekularnego rozproszenia skrobi, oddziaływanie polimer-polimer przeważają nad oddziaływaniami polimer-rozpuszczalnik. Kleikowanie w temperaturze powyżej 100 °C może poprawić rozproszenie molekularne skrobi. Jednocześnie obserwuje się jednak hydrolityczną degradację skrobi. Stąd zmniejszenie, w porównaniu z kleikowaniem w temp. 95 °C, szybkości relaksacji wody hydratacyjnej. W kleikach wytworzonych w procesie kleikowania obydwu skrobi poniżej 100 °C, dynamika wody jest podobna. Wskutek sterylizacji dynamika wody w kleikach skrobi woskowej jest mniejsza niż w kleikach skrobi normalnej. Zbliżone do idealnie molekularnego, rozproszenie cząsteczek amylopektyny silniej unieruchamia cząsteczki wody. Efekt ten wywołuje też zwiększenie stężenia kleików. Zaproponowany model rozkładu czasów korelacji i interpretacja uzyskanych parametrów bardziej szczegółowo opisują dynamikę cząsteczek wody w kleikach. W przypadku skrobi normalnej dynamika wody jest najniższa w kleikach sporządzanych w temp. 95 °C (z powodów opisanych już wyżej). W przypadku skrobi woskowej dynamika wody maleje wraz ze wzrostem temperatury sporządzania kleiku. Zwracają również uwagę znacząco niższe wartości dynamiki wody związanej skrobi woskowej, w porównaniu ze skrobią normalną. Oznacza to, że o zmniejszeniu dynamiki wody decyduje głównie obecność amylopektyny.

## Wnioski

1. Ze względu na dynamikę molekularną wody najkorzystniejszą temperaturą przygotowania kleików normalnej skrobi ziemniaczanej jest 95 °C. Molekuły wody w tych kleikach wykazują korzystne powinowactwo do skrobi.
2. Dynamika molekularna wody hydratacyjnej jest tym bardziej ograniczona, im wyższa jest temperatura przygotowania kleiku skrobi woskowej. Zarówno górna, jak i dolna granica czasów korelacji przyjmują mniejsze wartości wraz ze wzrostem temperatury przygotowania kleiku. Świadczy to o słabszym wiązaniu w nim wody. Można wnioskować, że skrobia woskowa ziemniaczana w porównaniu z normalną charakteryzuje się przewagą oddziaływań polimer-polimer nad oddziaływaniami polimer-woda.
3. Uzyskane wyniki wskazują, że kleiki ziemniaczanej skrobi woskowej przygotowane w warunkach bardzo wysokiej temperatury wiążą wodę najslabiej. Może to być spowodowane obecnością rozgałęzionych molekuł amylopektyny.
4. Zaproponowany w pracy model empiryczny rozkładu czasów korelacji poszerza, na poziomie molekularnym, wiedzę na temat oddziaływań polimer-polimer i polimer-rozpuszczalnik w układach skrobiowych.

*Projekt zrealizowano ze środków Narodowego Centrum Nauki, umowa nr UMO 2011/03/B/NZ9/00152.*

## Literatura

- [1] Almdal K., Dyre J., Hvidt S., Kramer O.: Towards a phenomenological definition of the term „gel”. *Polymer Gels and Networks*, 1993, **1**, 5-17.
- [2] Baranowska H.M., Sikora M., Krystyan M., Tomasik P.: Contribution to understanding gelatinization of granular starch. In: *Starch recent advances in biopolymer science and technology*. Ed by. M. Fiedorowicz, E Bertoff. Wyd. Oddział Małopolski PTTŻ, Kraków 2010.
- [3] Baranowska H.M.: Charakterystyka żeli skrobiowych określona metodą niskopolowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Wyd. UP w Poznaniu, Poznań 2012.
- [4] Baranowska H.M., Sikora M., Krystyan M., Tomasik P.: Evaluation of the time-dependent stability of starch - hydrocolloid binary gels involving nmr relaxation time measurements. *J. Food Eng.*, 2012, **109**, 685-69.
- [5] Blennow A., Mette Bay-Smidt A., Bauer R.: Amylopectin aggregation as a function of starch phosphate content studied by size exclusion chromatography and on-line refractive index and light scattering. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2001, **28**, 409-420.
- [6] Brosio E., Gianferri R.: Low-resolution NMR – An analytical tool in foods characterization and traceability. In: *Basic NMR in Foods Characterization*. Ed. by E. Brosio. Ed. Research Signpost, Karella, 2009.
- [7] Choi S.G., Kerr W.L.: <sup>1</sup>H NMR studies of molecular mobility in wheat starch. *Food Res. Int.*, 2003, **36**, 341-348.

- [8] Colsenet R., Mariette F., Cambert M.: NMR relaxation and water self-diffusion studies in whey protein solutions and gels. *J. Agric. Food Chem.*, 2005, **53**, 6784-6790.
- [9] Dobosz A., Sikora M., Krystyan M.: Retrogradacja skrobi z dodatkiem i bez dodatku nieskrobiowych hydrokoloidów polisacharydowych – metody pomiaru i ich zastosowanie. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2014, **5 (96)**, 5-20.
- [10] Gaborieau M., Castignolles P.: Size-exclusion chromatography (SEC) of branched polymers and polysaccharides. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2011, **399**, 1413-1423.
- [11] Hennel J.W.: *Wstęp do teorii magnetycznego rezonansu jądrowego*. Wyd. Inst. Fizyki Jądrowej, Kraków 1997.
- [12] Juna S., Damm M., Kappe C.O., Huber A.: Treatment of waxy corn starch dispersions in a microwave reactor and their hydrodynamic properties determined using asymmetrical flow field-flow fractionation. *Starch/Stärke*, 2012, **64**, 652-656.
- [13] Millard M.M., Wolf W.J., Dintzis F.R., Willett J. L.: The hydrodynamic characterization of waxy maize amylopectin in 90% dimethyl sulfoxide-water by analytical ultracentrifugation, dynamic, and static light scattering. *Carbohydr. Polym.*, 1999, **39**, 315-320.
- [14] Olszewski K.J.: Nuclear magnetic relaxation dispersion studies of water in protein solutions, denatured protein gels and tissues. *Roczniki AR w Poznaniu*, Poznań 1994.
- [15] Raphaelides S.N., Georgiadis N.: Effect of fatty acids on the rheological behaviour of maize starch dispersions during heating. *Carbohydr. Polym.*, 2006, **65**, 81-92.
- [16] Singh N., Singh J., Kaur L., Sodhi N.S., Gill B.S.: Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chem.*, 2003, **81**, 219-231.
- [17] Vorob'ew M.: Monitoring of water ordering in aqueous protein systems. *Food Hydrocoll.*, 2007, **21**, 309-312.
- [18] Węglarz W.P., Harańczyk H.: Two-dimensional analysis of the nuclear relaxation function in the time domain: The Crac-Spin program. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 2000, **33**, 1909-1920.

## APPLICATION OF NMR METHOD TO ANALYSE WATER BINDING IN STARCH PASTES

### S u m m a r y

In the research study, the effect was analysed of gelatinization temperature on water binding in native and waxy potato starch pastes using a low-field NMR field. The study was conducted at a molecular level in the pastes at concentrations between 0.01 and 0.05 g/g. An empirical distribution model was suggested of correlation times that determined the molecular dynamics of free and bound water fractions in pastes. That model broadens knowledge about the polymer-polymer and polymer-solvent interactions in starch systems. Compared to the native potato starch, the waxy potato starch was characterized by a clear lead of polymer-polymer interactions over the polymer-water interactions. Based on the results obtained, it was concluded that the water molecules had an advantageous affinity to the starch in the native starch pastes prepared at 95 °C. The pastes of waxy potato starch pasted at 121 °C bound the least water.

**Key words:** correlation time, molecular dynamics of water, low-field NMR, potato starch, relaxation rate

