

TERESA WITCZAK

## TEMPERATURA PRZEJŚCIA SZKLISTEGO I KRYTYCZNE PARAMETRY PRZECHOWYWANIA SKROBI ZIEMNIACZANEJ I JEJ POCHODNYCH

### Streszczenie

Celem niniejszej pracy była ocena wpływu utleniania, acetylacji oraz podwójnej modyfikacji (acetylacji i utleniania) na temperaturę przejścia szklanego ( $T_g$ ) i krytyczne parametry przechowywania skrobi ziemniaczanej. Utlenianie skrobi prowadzono z zastosowaniem chloranu(I) sodu, natomiast acetylację – z wykorzystaniem bezwodnika kwasu octowego. Próbkę o różnej aktywności wody ( $a_w$ ) uzyskano metodą statyczno-eksykatorową po umieszczeniu wysuszonej skrobi i jej modyfikatorów w środowisku o różnej wilgotności. Temperaturę przejścia szklanego wyznaczono przy użyciu skaningowej kalorymetrii różnicowej. Wszystkie modyfikacje prowadziły do zmiany wartości temperatury przejścia szklanego w stosunku do skrobi natywnej, przy czym najbardziej do niej zbliżona była skrobia utleniona. Zależność temperatury przejścia szklanego od równowagowej zawartości wilgoci opisano równaniem Gordona-Taylora i zmodyfikowanym równaniem Couchman-Karasza. Temperatura przejścia szklanego bezwodnego biopolimeru ( $T_{gs}$ ) zmieniła się w zakresie  $241,5 \div 306,8$  °C w zależności od rodzaju skrobi oraz przyjętej temperatury odniesienia (temperatury przejścia szklanego wody –  $T_{gw}$ ). Wartość  $T_g$  wszystkich próbek zmniejszała się ze wzrostem aktywności wody. Uzyskane wartości stałej  $k$  modelu Gordona-Taylora zawierały się w granicach  $4,94 \div 6,86$ , a zmiana pojemności cieplnej skrobi  $\Delta C_{ps}$ , wyznaczona z modelu Couchman-Karasza – w zakresie  $0,283 \div 0,393$  J·g<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>. Zmiana krytycznych parametrów przechowywania (aktywność wody i temperatura przejścia szklanego) wskazuje na wzrost trwałości uzyskanych preparatów. Za najbardziej trwałą uznano skrobię acetylowaną.

**Słowa kluczowe:** biopolimer, skrobia, modyfikacja chemiczna, pojemność cieplna, acetylacja, utlenianie, równanie Gordona-Taylora

## Wprowadzenie

Skrobia należy do polimerów najczęściej wykorzystywanych w przemyśle spożywczym. Skrobia naturalna występuje w postaci granul głównie w nasionach, korzeniach i bulwach, jak również w łodygach, liściach i owocach. Ziarna skrobi różnią się wielkością i kształtem głównie w zależności od pochodzenia botanicznego. Skrobia w ziarnach występuje w formie częściowo krystalicznej. Stopień krystaliczności zależy od pochodzenia botanicznego (stosunku amylozy do amylopektyny) [29] i w znaczącym stopniu wpływa na niektóre parametry charakterystyki skrobi. Pochodzenie botaniczne wpływa również w sposób istotny na dodatkowe substancje występujące w skrobi, które można określić jako towarzyszące. Ich rodzaj i ilość mają decydujące znaczenie dla jej właściwości fizykochemicznych i funkcjonalnych [23]. Naturalne skrobie mają niewielkie zastosowanie i często nie jest możliwe otrzymanie na ich bazie określonych cech produktów gotowych. Budowa skrobi umożliwia jednak łatwą zmianę jej cech. W zależności od pochodzenia, w dużej mierze warunkującego podatność na różne metody modyfikacji, uzyskuje się pochodne o odmiennych właściwościach i różnorodnym zastosowaniu zarówno w przemyśle spożywczym, jak i innych. Wynikiem tych procesów są pochodne skrobi (maltodekstryny, skrobie sieciowane, stabilizowane, syropy) o pożądanym właściwościach fizykochemicznych i reologicznych [24, 31, 35].

Stabilność skrobi i produktów skrobiowych silnie zależy od ich składu oraz parametrów charakteryzujących miejsce przechowywania (wilgotności względnej oraz temperatury) [3, 13, 22]. Do określenia właściwych ze względu na trwałość warunków charakteryzujących środowisko stosuje się dwa podstawowe sposoby. Pierwszy uwzględnia pojęcie aktywności wody, a następnie izotermy sorpcji [28]. Drugi bazuje na pojęciu temperatury krytycznej powiązanej z temperaturą przejścia szklistego – wielkości bardzo istotnej z uwagi na przemiany zachodzące w żywności. Jest ona miarą zmiany mobilności wody zawartej w produktach spożywczych i jest powiązana z oddziaływaniami pomiędzy molekułami wody a makromolekułami pozostałych składników żywności. Połączenie tych koncepcji – aktywności wody oraz temperatury zeszklenia – umożliwia przewidywanie przemian zachodzących w żywności i dobór właściwych warunków jej przechowywania. Sprawia to, że badania prowadzące do powiązania aktywności i zawartości wody z temperaturą zeszklenia są bardzo istotne w projektowaniu niektórych procesów przetwórstwa żywności oraz optymalizacji warunków jej przechowywania.

Celem niniejszej pracy była ocena wpływu modyfikacji chemicznej skrobi ziemniaczanej (utleniania, acetylacji oraz ich połączenia) na jej charakterystykę termiczną (temperaturę przejścia szklistego) i wartości krytycznych parametrów przechowywania.

### Material i metody badań

Badaniom poddano skrobię ziemniaczaną (PS) wyprodukowaną przez AVEBE (Holandia) oraz skrobię ziemniaczaną: utlenioną (PSo), acetylowaną (PSa) oraz poddaną podwójnej modyfikacji (PSao). Skrobie modyfikowane uzyskano metodą przedstawioną przez Witczak i wsp. [36]. Skrobię utleniało chloranem(I) sodu (chlorydooksygenian(I) sodu) w 40-procentowej zawieszynie wodnej skrobi zgodnie z metodą, którą podali Forrsell i wsp. [10], w temp.  $20 \pm 2$  °C. Zawiesinę mieszano w środowisku alkalicznym (pH 10,0) przez 50 min. Następnie mieszaninę reakcyjną neutralizowano 1 M roztworem  $H_2SO_4$  do pH 7,0. Ilość użytego NaOCl do utleniania była równoważna 20 g Cl/kg skrobi. Po neutralizacji skrobię przemywano, suszono w temp.  $20 \pm 2$  °C przez 48 h, rozdrabniano i przesiewano przez sita mechaniczne (średnica oczek 0,2 mm). Acetylację prowadzono metodą przedstawioną przez Mężyńskiego [17]. Do reaktora wprowadzano 200 g skrobi (w przeliczeniu na suchą masę) i uzupełniano wodą destylowaną do łącznej masy 560 g. Za pomocą 2-procentowego roztworu NaOH regulowano pH zawiesiny (pH  $8 \div 9$ ). Następnie dodawano (ciągle mieszając)  $15 \text{ cm}^3$  bezwodnika octowego w ilości  $1 \text{ cm}^3/\text{min}$  oraz 2-procentowy roztwór NaOH w celu uzyskania pH mieszaniny w zakresie  $8 \div 9$ . Po wprowadzeniu bezwodnika octowego zawiesinę mieszano przez 15 min, po czym zakwaszono 10-procentowym HCl do pH  $5,2 \div 5,6$ . Uzyskaną skrobię oddzielano na lejku ze spiekem, przepłukiwano wodą destylowaną w celu usunięcia resztek reagentów, suszono w temperaturze nieprzekraczającej 30 °C i przesiewano. Efektywność procesów utleniania oraz acetylacji prowadzono, oznaczając zawartość grup karboksylowych [14] oraz acetylowych [34]. W efekcie uzyskano preparaty zawierające 0,15 % grup karboksylowych (skrobia ziemniaczana utleniona) oraz 1,27 % (skrobia ziemniaczana acetylowana) i 1,47 % (skrobia ziemniaczana utleniona acetylowana) grup acetylowych.

Próbki o różnej aktywności wody otrzymywano metodą statyczno-eksykatorową, umieszczając wysuszoną skrobię i jej modyfikaty w środowisku o różnej wilgotności [36]. Skrobię oraz preparaty uzyskane w wyniku modyfikacji suszono sublimacyjnie w liofilizatorze (LAB CONCO Free Zone 6), po czym przechowywano przez dwa tygodnie nad  $P_2O_5$  w celu dosuszenia. Następnie odważone ilości preparatu (ok. 0,5 g) przechowywano nad nasyconymi roztworami soli o różnej aktywności wody w zakresie  $0,11 \div 0,91$  w temp. 25 °C aż do ustalenia się stanu równowagi wilgotnościowej. Badania wykonano w dwóch powtórzeniach. Uzyskany w ten sposób materiał posłużył do wyznaczenia izoterm sorpcji oraz temperatury przejścia szklistego.

Izotermy sorpcji opisano różnymi modelami matematycznymi [36]. Za najlepszy uznano model Pelega [21] i ten model zastosowano w algorytmie wyznaczenia krytycznych parametrów przechowywania [36].

Temperaturę przejścia szklistego analizowanych próbek wyznaczano z wykorzystaniem skaningowej kalorymetrii różnicowej przy użyciu aparatu DSC 204F1 Phoenix

(Netzsch, Niemcy). Analizowane próbki (ok. 15 mg) zamykano hermetycznie w naczynkach aluminiowych, a następnie ogrzewano wstępnie do temp. 140 °C, chłodzono do temp. ok. 50 °C poniżej przewidywanej wartości  $T_g$  i ogrzewano do temp. ok. 50 °C powyżej przewidywanej wartości  $T_g$ . Temperatury charakterystyczne przemiany ( $T_{onset}$ ,  $T_{mid}$  i  $T_{end}$ ) wyznaczano z wykorzystaniem oprogramowania Proteus Analysis (Netzsch, Niemcy). Do dalszej analizy jako temperaturę przejścia szklistego przyjęto temperaturę środkową przemiany  $T_{mid}$ , oznaczoną dalej jako  $T_g$ . Badania wykonano w dwóch powtórzeniach.

#### Modelowanie i analizy statystyczne

Do opisu zależności  $T_g$  od równowagowej zawartości wilgoci wykorzystano równanie Gordona-Taylora [11]:

$$T_g = \frac{X_s T_{gs} + k X_w T_{gw}}{X_s + k X_w} \quad (1)$$

oraz zmodyfikowane równanie Couchman-Karasza [8, 30]:

$$T_g = \frac{X_s T_{gs} + \frac{\Delta C_{pw}}{\Delta C_{ps}} X_w T_{gw}}{X_s + \frac{\Delta C_{pw}}{\Delta C_{ps}} X_w} \quad (2)$$

gdzie  $T_g$ ,  $T_{gs}$ ,  $T_{gw}$  są odpowiednio: temperaturami przejścia szklistego wilgotnej próbki, bezwodnej próbki i wody;  $X_w$  i  $X_s$  są ułamekami masowymi wody i suchej substancji,  $\Delta C_{pw}$  i  $\Delta C_{ps}$  określają zmianę pojemności cieplnej wody i suchej substancji w temperaturze przejścia szklistego, a  $k$  jest stałą modelu Gordona-Taylora.

Należy zauważyć, że odpowiednie przekształcenie zmodyfikowanego równania Couchman-Karasza (równanie 2), zgodnie z Katkov i Levine [15], prowadzi do równania o identycznej postaci, jak równanie Gordona-Taylora (równanie 1). Różnica polega na interpretacji stałej  $k$ , która w przypadku równania Couchman-Karasza jest stosunkiem zmian pojemności cieplnych wody i suchej substancji ( $\Delta C_{pw}/\Delta C_{ps} = k$ ). W niniejszej pracy przyjęto zatem jako bazowe równanie Gordona-Taylora, natomiast model Couchman-Karasza wykorzystano do wyznaczenia wartości zmiany pojemności cieplnej skrobi w temperaturze przejścia szklistego.

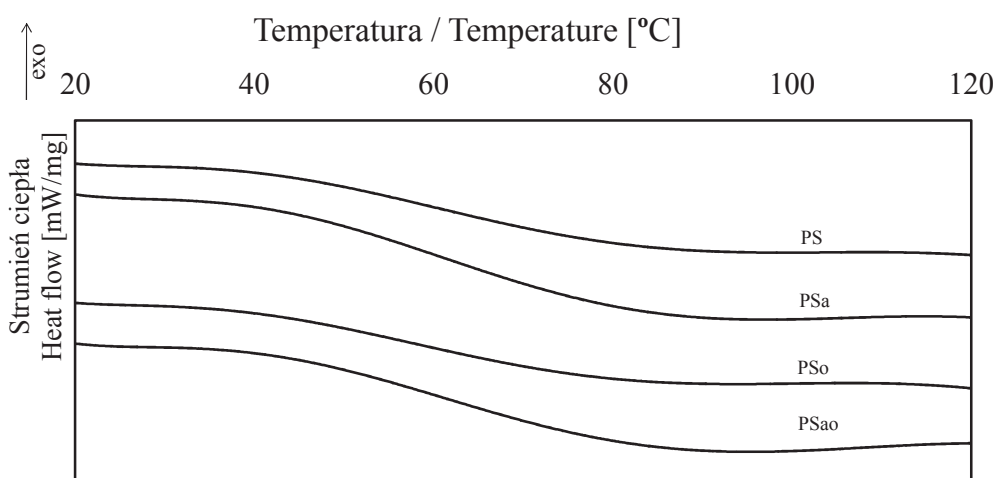
Wartości parametrów modelu Gordona-Taylora i zmodyfikowanego równania Couchman-Karasza wyznaczono z wykorzystaniem modułu estymacji nieliniowej (metoda Levenberga-Marquardta) programu Statistica 9.0. Jako kryterium oceny stosowano współczynnik determinacji  $R^2$  oraz średni błąd kwadratowy (RMS) [7].

#### Wyniki i dyskusja

Na rys. 1. przedstawiono przykładowe przejścia szkliste skrobi natywnej i jej pochodnych uzyskanych w wyniku przeprowadzonych modyfikacji.

Wartość  $T_g$  wszystkich próbek ulegała zmniejszeniu ze wzrostem aktywności wody. Wszystkie zastosowane w pracy modyfikacje prowadziły do zmiany wartości temperatury przejścia szklistego w stosunku do skrobi natywnej, przy czym wartości  $T_g$  najbardziej zbliżone do skrobi natywnej uzyskano w przypadku skrobi utlenionej.

Dane eksperymentalne przedstawiające zależności temperatury przejścia szklistego od zawartości wody posłużyły do wyznaczenia stałych modelu Gordona i Taylora [11] oraz zmodyfikowanego równania Couchman-Karasza [8, 15]. Uzyskane wartości RMS oraz  $R^2$  (tab. 1) wskazują, że modele te bardzo dobrze odzwierciedlają przebieg analizowanej zależności we wszystkich badanych próbkach.



Objaśnienia / Explanatory notes:

PS – skrobia ziemniaczana / potato starch; PSa – skrobia ziemniaczana acetylowana / acetylated potato starch; PSo – skrobia ziemniaczana utleniona / oxidised potato starch; PSao – skrobia ziemniaczana acetylowana i utleniona / acetylated and oxidised potato starch.

Rys. 1. Przejście szkliste skrobi przy  $a_w = 0,65$

Fig. 1. Glass transition at  $a_w = 0.65$

Równanie Gordona i Taylora [11] wynika z założenia, że badany produkt jest mieszaniną dwuskładnikową wody i substancji stałej. Uproszczenie to pozwoliło na szerokie wykorzystanie wspomnianego modelu do opisu uplastyczniającego wpływu wody w różnych artykułach spożywczych [2, 4, 9, 12, 26, 32].

Porównanie wyników uzyskanych z modelu Gordona i Taylora z danymi eksperymentalnymi w badanych skrobiach przedstawiono na rys. 2 - 5, a stałe modelu zestawiono w tab. 1. Modyfikacja chemiczna skrobi spowodowała zmniejszenie wartości temperatury przejścia szklistego. Największe obniżenie wartości  $T_g$  uzyskano w przypadku skrobi podwójnie modyfikowanej, a najmniejsze – gdy skrobię poddano utlenianiu. Zauważyć należy jednak, że skrobia utleniona miała co prawda niższą wartość  $T_g$

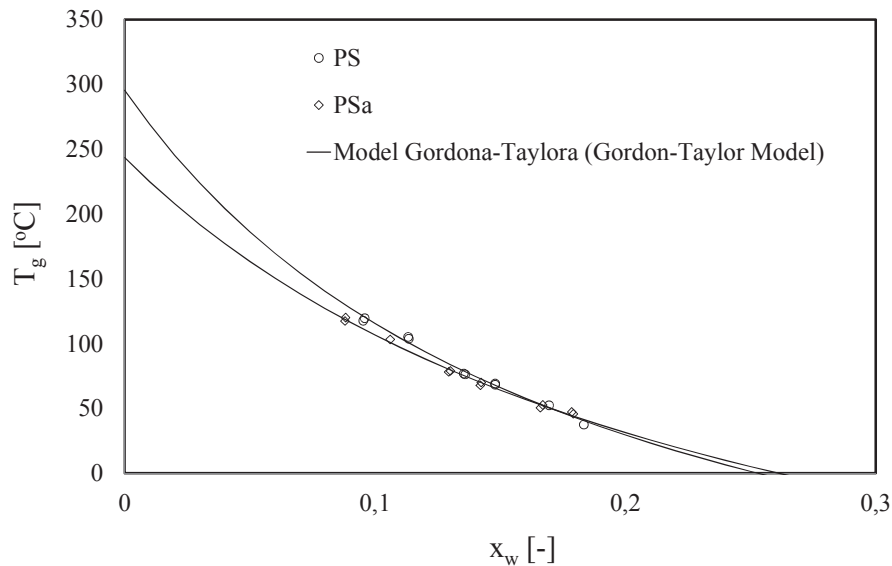
w stosunku do skrobi natywnej, ale taki sam charakter przebiegu zależności, co może sugerować, że spowodowane to było obniżeniem średniej masy cząsteczkowej. Podobną zależność stwierdzili Avaltroni i wsp. [1], którzy w przypadku maltodekstryn o różnej wartości DE wykazali obniżenie wartości  $T_g$  ze zmniejszeniem średniej masy cząsteczkowej. W przypadku acetylacji doszło nie tylko do zmiany wartości  $T_g$ , ale także kształtu krzywej (przecięcie się linii skrobi acetylowanej i natywnej przy dużych wartościach  $X_w$ ). Wskazuje to, że w tym przypadku doszło nie tylko do zmniejszenia ilości adsorbowanej pary wodnej, ale także do częściowej zmiany mechanizmu wiązania wody. W obu przypadkach uwzględnić należy jednak możliwość zmiany zawartości substancji dodatkowych, wpływających na właściwości skrobi, również na mechanizm i ilość adsorbowanej pary wodnej.

Tabela 1. Parametry modelu Gordona-Taylora i Couchman-Karasza (przy różnych wartościach  $T_{gw}$ )  
Table 1. Parameters of Gordon-Taylor and Couchman-Karasza models (for different  $T_{gw}$  values)

$T_{gw}$	Parametr Parameter	Jednostka Unit	Skrobia / Starch			
			PS	PSa	PSo	PSao
-135 °C	$k$	-	6,47	5,11	6,86	6,33
	$T_{gs}$	[°C]	295,6	243,6	306,8	279,8
	$\Delta C_{ps}$	[J·g <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	0,300	0,380	0,283	0,306
	$R^2$	-	0,991	0,995	0,996	0,993
	$RMS$	[%]	3,55	3,04	3,56	3,39
-139 °C	$k$	-	6,25	4,94	6,60	6,11
	$T_{gs}$	[°C]	292,1	241,5	302,6	276,6
	$\Delta C_{ps}$	[J·g <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	0,310	0,393	0,294	0,318
	$R^2$	-	0,991	0,995	0,995	0,993
	$RMS$	[%]	4,86	3,78	4,03	4,38

Objaśnienia / Explanatory notes:

$k$  – stała modelu Gordona i Taylora / constant of the Gordon and Taylor model;  $T_{gs}$  – temperatura przejścia szklistego bezwodnej próbki / glass transition temperature of anhydrous sample;  $\Delta C_{ps}$  – zmiana pojemności cieplnej suchej substancji w temperaturze przejścia szklistego / change in the heat capacity of dry substance at the glass transition temperature; Pozostałe objaśnienia jak pod rys. 1. / Other explanatory notes as in Fig. 1.

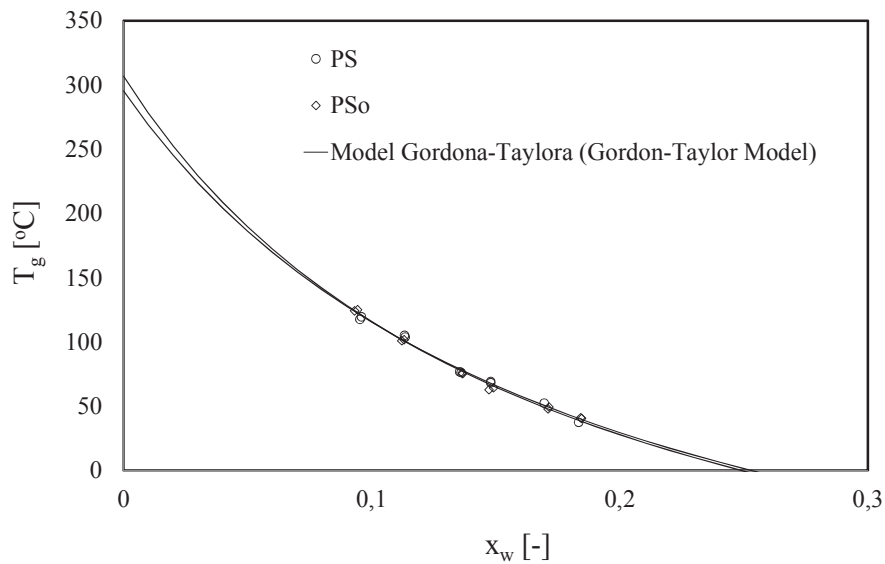


Objaśnienia / Explanatory notes:

$T_g$  – temperatura przejścia szklistego / glass transition temperature;  $x_w$  – ułamek masowy wody / mass fraction of water; Pozostałe objaśnienia jak pod rys. 1. / Other explanatory notes as in Fig. 1.

Rys. 2. Zależność temperatury przejścia szklistego od zawartości wody w skrobi

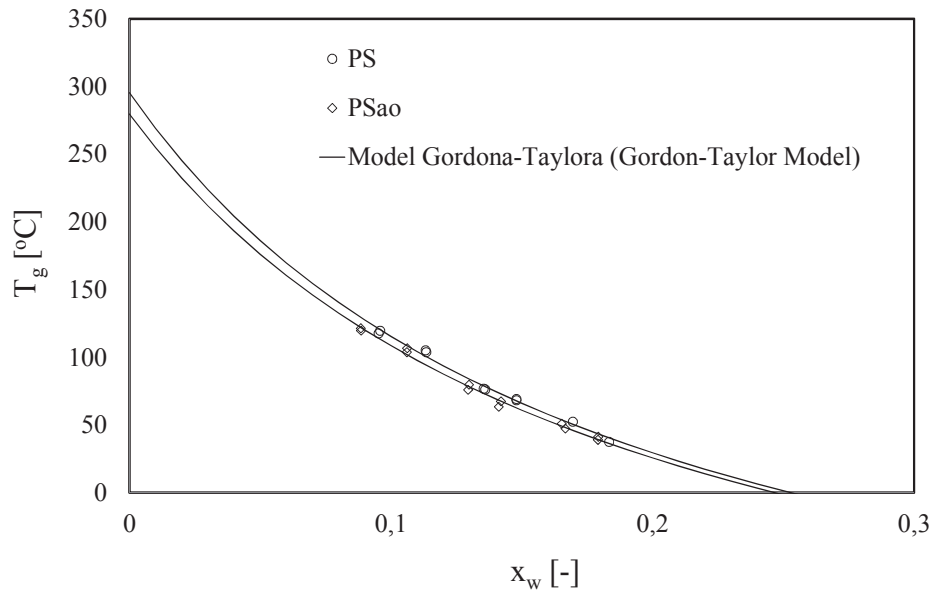
Fig. 2. Glass transition temperature as a function of water content



Objaśnienia jak pod rys. 2. / Explanatory notes as in Fig. 2.

Rys. 3. Zależność temperatury przejścia szklistego od zawartości wody w skrobi

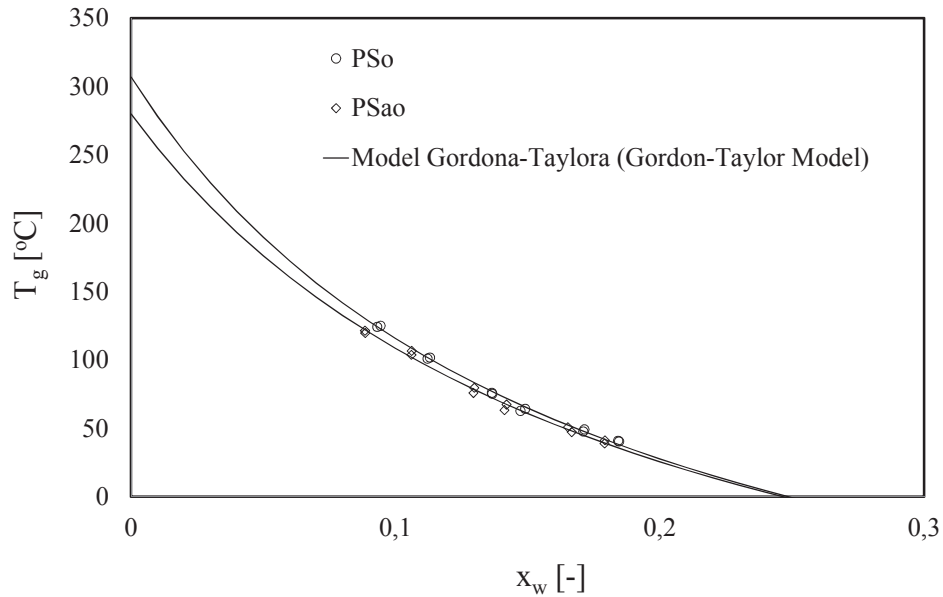
Fig. 3. Glass transition temperature as a function of water content



Objaśnienia jak pod rys. 2. / Explanatory notes as in Fig. 2.

Rys. 4. Zależność temperatury przejścia szklistego od zawartości wody w skrobi

Fig. 4. Glass transition temperature as function of water content



Objaśnienia jak pod rys. 2. / Explanatory notes as in Fig. 2.

Rys. 5. Zależność temperatury przejścia szklistego od zawartości wody w skrobi

Fig. 5. Glass transition temperature as function of water content



Równanie Gordona i Taylora zawiera dwie stałe  $T_{gs}$  oraz  $k$ . W przedstawionych badaniach pierwsza z nich określa wartość temperatury przejścia szklanego suchej substancji skrobi i jej pochodnych. Nie można jej wyznaczyć eksperymentalnie, ponieważ jej wartość jest powyżej temperatury, w której dochodzi do termicznego rozkładu skrobi. Możliwa jest jednak estymacja jej wartości na bazie modeli opisujących zależność  $T_g$  od zawartości wody w materiale. W analizach takich stosowano dotychczas równania Couchman-Karasz i Fox i Flory [6, 16, 19, 27]. Wyznaczone w ten sposób wartości  $T_{gs}$  zawierają się w bardzo szerokim zakresie od 227 do nawet 330 °C w zależności od metody estymacji i rodzaju badanej skrobi. W skład skrobi wchodzi dwa polimery – liniowa amyloza oraz rozgałęziona amylopektyna. W pracy Nakamury i Tobolsky'ego [18] zastosowano ekstrapolację i w efekcie uzyskano wartość  $T_{gs}$  suchej amylozy wynoszącą 330 °C. Stosunkowo niską wartość temperatury obu biopolimerów, wynoszącą 227 °C, uzyskali z kolei Orford i wsp. [19]. Analizy polegały na ekstrapolacji temperatury przejścia szklanego maltooligosacharydów o różnym stopniu polimeryzacji. W przypadku skrobi wartości te najczęściej oscylują koło 300 °C. Whittam i wsp. [33] uzyskali 297 °C, Roos i Karel [27] – 243 °C, a Chung i wsp. [6] – 296 °C. Chung i wsp. [6] stwierdzili również zmniejszenie wartości  $T_g$  skrobi ryżowej poddanej kleikowaniu. Lourdin i wsp. [16] podają z kolei wartość  $T_{gs}$  skrobi ziemniaczanej na poziomie 589 K (316 °C). Należy jednak zwrócić uwagę, że na końcową wartość  $T_{gs}$  wpływa przyjęta wartość  $T_{gw}$ . Lourdin i wsp. [16] podają wartość 134 K (-139 °C), podobnie jak Chung i wsp. [6]. Wzrost zakładanej temperatury przejścia szklanego czystej wody powoduje z reguły zmniejszenie  $T_{gs}$  suchych składników, z kolei jej zmniejszenie powoduje wzrost tej wartości. Jak podają Katkov i Levine [15], temperatura przejścia szklanego wody zawiera się w przedziale -134 ÷ -138 °C, czyli różnica wynosi 4 °C. W niniejszej pracy przyjęto zatem dwie temperatury odniesienia: -139 °C (podawana w literaturze przy wyznaczaniu  $T_{gs}$  skrobi) oraz -135 °C (najczęściej podawana w literaturze) [6, 16, 20].

Uzyskane wartości  $T_{gs}$  zmieniały się w zakresie 241,5 ÷ 306,8 °C (tab. 1) w zależności od rodzaju skrobi oraz temperatury odniesienia ( $T_{gw}$ ), z tym że przy niższej wartości  $T_{gw}$  uzyskano niższe wartości  $T_{gs}$ . Modyfikacje chemiczne skrobi wpływały na tę wielkość w sposób zróżnicowany. Acetylacja powodowała jej istotne zmniejszenie, utlenianie – niewielki wzrost, a podwójna modyfikacja obniżała wartości  $T_{gs}$ , ale w mniejszym stopniu niż sama acetylacja. Uzyskane wartości stałej  $k$  modelu Gordona i Taylora zmieniały się od 4,94 do 6,86 (tab. 1) i były zbliżone do wartości (5,52), które podali Katkov i Levine [15] w przypadku układu skrobia-woda i wartości (6,81) obliczonej na podstawie wartości  $\Delta C_p$  dla wody i skrobi ( $k = \Delta C_{pw} / \Delta C_{ps}$ ) podanych przez Chunga i wsp. [6].

W modelu Couchman-Karasz [8, 15, 30] stała  $k$  (model Gordona-Taylora) jest interpretowana jako stosunek zmian pojemności cieplnej suchej substancji i wody

w temperaturze przejścia szklistego. Interpretacja ta pozwala obliczyć wartość  $\Delta C_p$  skrobi na podstawie wartości  $\Delta C_p$  wody ( $1,94 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) lub wartości  $k$  na podstawie znajomości  $\Delta C_p$  składników układu. Zgodnie z tym wartość  $\Delta C_p$  analizowanych skrobi (tab. 1) zmieniała się od 0,283 do 0,393  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  i była zbliżona do uzyskanej przez Chunga i wsp. [6], a obliczonej z równania Couchman-Karasza – wyznaczona wartość  $\Delta C_p$  skrobi ryżowej wynosiła 0,285  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

Tabela 2. Parametry krytyczne przechowywania skrobi i jej pochodnych  
Table 2. Critical storage parameters of starch and its derivatives

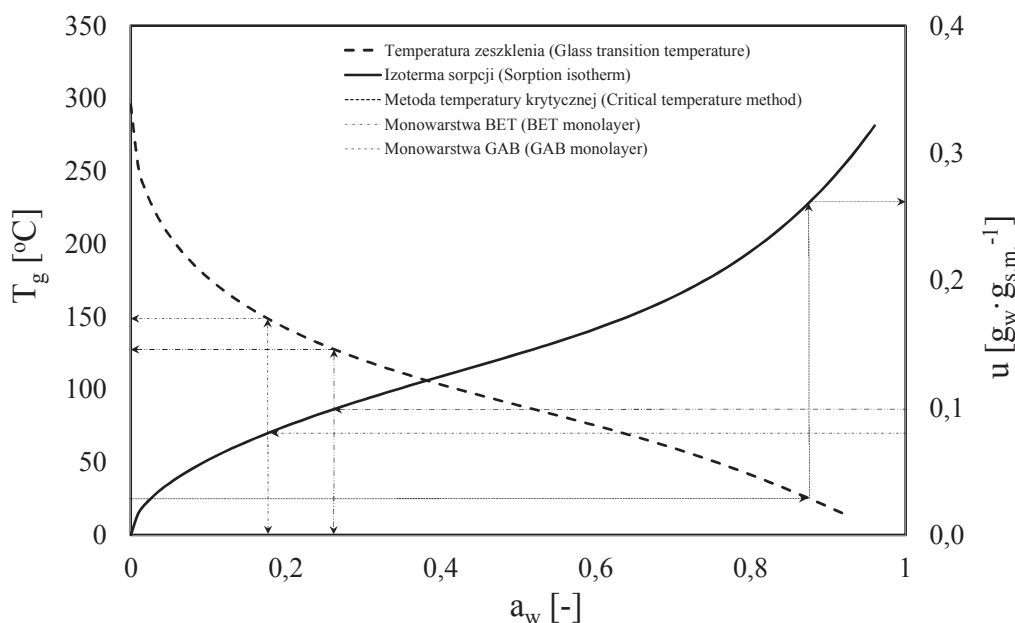
Koncepcja / Concept	Parametr Parameter	Jednostka Unit	Skrobia / Starch			
			PS	PSa	PSo	PSao
Monowarstwa BET BET monolayer	T	[°C]	25 °C	25 °C	25 °C	25 °C
	$u_0$	[g <sub>w</sub> /g <sub>s.m.</sub> ]	0,0801	0,0740	0,0789	0,0738
	$^1a_w$	-	0,177	0,180	0,176	0,174
	$^1T_g$	[°C]	148,6	139,8	151,7	147,8
Monowarstwa GAB GAB monolayer	T	[°C]	25 °C	25 °C	25 °C	25 °C
	$u_0$	g <sub>w</sub> /g <sub>s.m.</sub>	0,0987	0,0960	0,1010	0,0962
	$^1a_w$	-	0,262	0,293	0,280	0,291
	$^1T_g$	[°C]	127,8	119,1	126,0	122,9
Temperatura krytyczna Critical temperature	T	[°C]	25 °C	25 °C	25 °C	25 °C
	$a_{wk}$	-	0,876	0,907	0,870	0,882
	$X_{wk}$	[g <sub>w</sub> /g]	0,207	0,211	0,204	0,201
	$u_k$	[g <sub>w</sub> /g <sub>s.m.</sub> ]	0,261	0,268	0,257	0,252

Objaśnienia / Explanatory notes:

Objaśnienia symboli jak pod rys. 1. / Explanation of symbols as in Fig. 1;  $u_0$  – zawartość wody w monowarstwie / water content in monolayer;  $a_{wk}$  – krytyczna aktywność wody / critical water activity;  $X_{wk}$ ,  $u_k$  – krytyczna zawartość wody / critical water content; 1 – dla zawartości wody w monowarstwie / for water content in monolayer. Pozostałe objaśnienia jak pod rys. 2. / Other explanatory notes as in Fig. 2.

W literaturze przedmiotu przedstawia się dwie koncepcje określania właściwych warunków przechowywania produktów spożywczych. Pierwsza związana jest z aktywnością wody i zakłada, że produkt jest najbardziej stabilny przy wilgotności równej zawartości wilgoci w monowarstwie BET i odpowiadającej jej aktywności wody. Trwałość produktu maleje zarówno przy wzroście tych wielkości, jak i przy ich zmniejszaniu [25]. Dostępne są także analizy bazujące na monowarstwie GAB [4, 5]. Wartości krytyczne uzyskane na podstawie tej koncepcji przedstawiono w tab. 2. Druga koncepcja związana jest z pojęciem temperatury krytycznej i zakłada w uproszczeniu, że produkt jest stabilny poniżej temperatury przejścia szklistego, a niestabilny powyżej tej temperatury. Na podstawie tej koncepcji można określić wilgotność oraz aktywność wody, przy której produkt jest trwały fizycznie. Wykorzystuje się w tym

celu odpowiednie zależności  $T_g$  i  $u$  (równowagowa zawartość wilgoci) od  $a_w$  w postaci wykresu lub równań określanych z wykorzystaniem izotermy sorpcji i modelu Gordona i Taylora oraz ich połączenia. Wyniki obliczeń uzyskane na podstawie tej koncepcji przedstawiono w tab. 2. W celu wyznaczenia tych wielkości sporządzono wykresy zależności  $T_g$  od  $a_w$  oraz izotermy sorpcji opisaną modelem Pelega (rys. 6 - 9). Wyznaczone wartości krytycznej zawartości wilgoci oraz aktywności wody zawierały się odpowiednio w zakresie  $[g_w \cdot g_{s.m}^{-1}]$ : od 0,252 (skrobia podwójnie modyfikowana) do 0,268 (skrobia acetylowana) oraz od 0,870 (skrobia utleniona) do 0,907 (skrobia acetylowana). Wyniki te wskazują na wzrost stabilności przechowalniczej skrobi w wyniku modyfikacji chemicznej pomimo zmniejszenia wartości  $T_g$ . Przy czym najwyższą trwałością charakteryzowała się skrobia acetylowana.

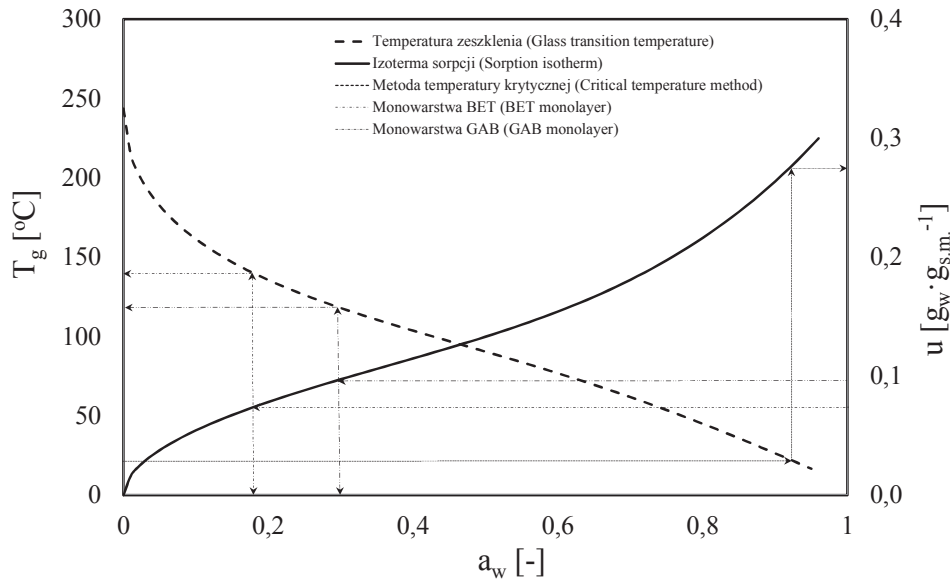


Objaśnienia / Explanatory notes:

$a_w$  – aktywność wody / water activity;  $u$  – równowagowa zawartość wody / equilibrium water content; Pozostałe objaśnienia jak pod rys. 2. / Other explanatory notes as in Fig. 2.

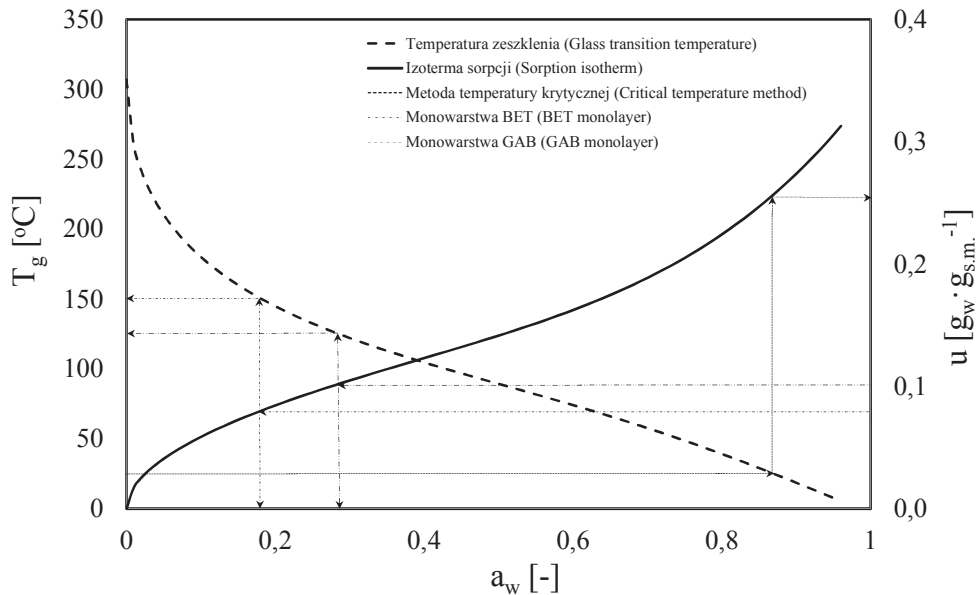
Rys. 6. Wyznaczanie parametrów krytycznych skrobi ziemniaczanej natywnej

Fig. 6. Determination of critical parameters for native potato starch



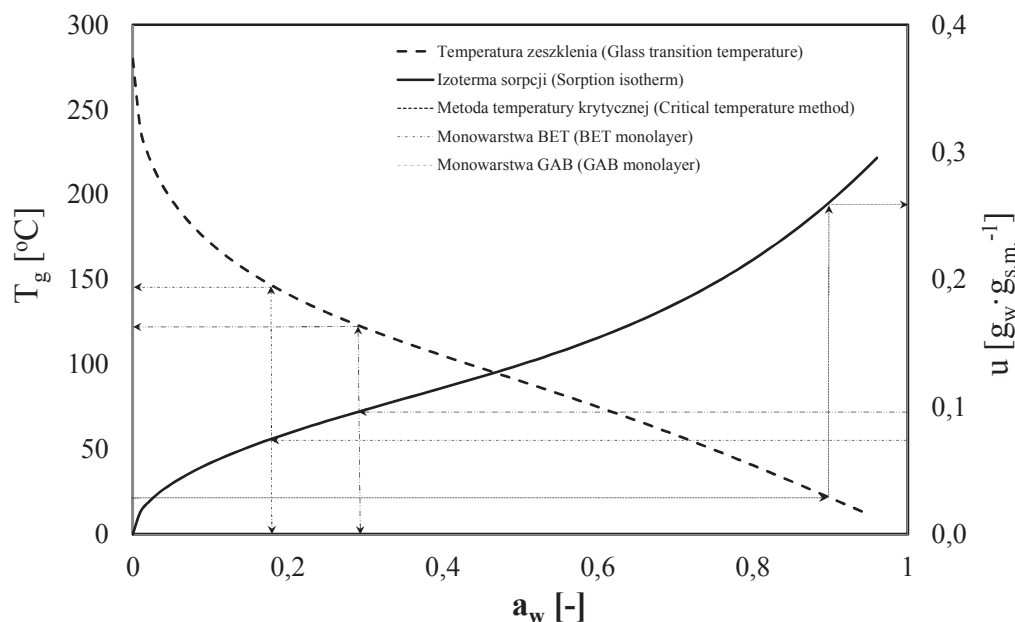
Objaśnienia jak pod rys. 6. / Explanatory notes as in Fig. 6.

Rys. 7. Wyznaczanie parametrów krytycznych skrobi ziemniaczanej acetylowanej  
Fig. 7. Determination of critical parameters for acetylated potato starch



Objaśnienia jak pod rys. 6. / Explanatory notes as in Fig. 6.

Rys. 8. Wyznaczanie parametrów krytycznych skrobi ziemniaczanej utlenionej  
Fig. 8. Determination of critical parameters for oxidised potato starch



Objaśnienia jak pod rys. 6. / Explanatory notes as in Fig. 6.

Rys. 9. Wyznaczanie parametrów krytycznych skrobi ziemniaczanej acetylowanej i utlenionej

Fig. 9. Determination of critical parameters for acetylated and oxidised potato starch

## Wnioski

1. Model Gordona i Taylora dobrze opisuje zależność pomiędzy temperaturą przejścia szklanego i zawartością wody skrobi natywnej i skrobi modyfikowanych.
2. Modyfikacja skrobi powoduje zmianę wartości temperatury przejścia szklanego  $T_{gs}$  wyznaczonej na podstawie modelu Gordona i Taylora zarówno w przypadku utleniania, jak i acetylacji oraz zmienia zależność  $T_g$  od zawartości wody. Acetylacja powoduje zmniejszenie wartości  $T_{gs}$ , natomiast utlenianie – jej niewielkie zwiększenie.
3. Uzyskane wartości  $T_{gs}$  skrobi ziemniaczanej i modyfikowanych zawierają się w zakresach przedstawianych w literaturze przedmiotu w odniesieniu do skrobi różnego pochodzenia botanicznego.
4. Modyfikacja skrobi (utlenianie, acetylacja oraz podwójna modyfikacja) powodowały wzrost stabilności uzyskanych preparatów. Za najbardziej stabilną uznano skrobię acetylowaną.

*Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2013/09/B/NZ9/01781.*

### Literatura

- [1] Avaltroni F., Bouquerand P.E., Normand V.: Maltodextrin molecular weight distribution influence on the glass transition temperature and viscosity in aqueous solutions. *Carbohydr. Polym.*, 2004, 58, 323-334.
- [2] Bai Y., Rahman M.S., Perera C.O., Smith B., Melton L.D.: State diagram of apple slices: Glass transition and freezing curves. *Food Res. Int.*, 2001, 34, 89-95.
- [3] Bertuzzi M.A., Armada M., Gottifredi J.C.: Thermodynamic analysis of water vapour sorption of edible starch based films. *Food Sci. Technol. Int.*, 2003, 9 (2), 115-121.
- [4] Červenka L., Kubínová J., Juszcak L., Witczak M.: Moisture sorption isotherms and glass transition temperature of elecampe (*Inula helenium* L.) and burdock (*Arctium lappa* L.) roots at 25°C. *Food Sci. Technol. Int.*, 2012, 18, 81-91.
- [5] Červenka L., Kubínová J., Juszcak L., Witczak T.: Study of moisture adsorption process in comfrey (*Symphytum officinale* L.) roots at 25 Celsius degree. *Scientific Papers of the University of Pardubice. Series A*, 2010, 16, 5-18.
- [6] Chung H.J., Lee E.J., Lim S.T.: Comparison in glass transition and enthalpy relaxation between native and gelatinized rice starches. *Carbohydr. Polym.*, 2002, 48, 287-298.
- [7] Ciurzyńska A., Lenart A.: Rehydration and sorption properties of osmotically pretreated freeze-dried strawberries. *J. Food Eng.*, 2010, 97, 267-274.
- [8] Couchman P.R., Karasz F.E.: A Classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass-transition temperatures. *Macromolecules*, 1978, 11, 117-119.
- [9] Díaz P., Lopez D., Matiacevich S., Osorio F., Enrione J.: State diagram of salmon (*Salmo salar*) gelatin films. *J. Sci. Food Agric.*, 2011, 91, 2558-2565.
- [10] Forsell P., Hamunen A., Autio K., Suorti T., Poutanen K.: Hypochlorite oxidation of barley and potato starch. *Starch/Stärke*, 1995, 47, 371-377.
- [11] Gordon M., Taylor J.S.: Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. I. Non-crystalline copolymers. *J. Appl. Chem.*, 1952, 2 (9), 493-500.
- [12] Guizani N., Al-Saidi G.S., Rahman M.S., Bornaz S., Al-Alawi A.A.: State diagram of dates: Glass transition, freezing curve and maximal-freeze-concentration condition. *J. Food Eng.*, 2010, 99, 92-97.
- [13] Haque M.K., Roos Y.H.: Water sorption and plasticization behavior of spray-dried lactose/protein mixtures. *J. Food Sci.*, 2004, 69 (8), E384-E391.
- [14] ISO 11214:1996. Modified starch. Determination of carboxyl group content of oxidized starch.
- [15] Katkov I.I., Levine F.: Prediction of the glass transition temperature of water solutions: Comparison of different models. *Cryobiology*, 2004, 49, 62-82.
- [16] Lourdin D., Coignard L., Bizot H., Colonna P.: Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Polymer*, 1997, 38, 5401-5406.
- [17] Mężyński L.: Acetylowanie skrobi. *Przem. Chem.*, 1972, 51, 5, 289-290.
- [18] Nakamura S., Tobolsky A.V.: Viscoelastic properties of plasticized amylose films. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1967, 11, 1371-1386.
- [19] Orford P.D., Parker R., Ring S.G., Smith A.C.: Effect of water as a diluent on the glass transition behaviour of malto-oligosaccharides, amylose and amylopectin. *Int. J. Biol. Macromol.*, 1989, 11, 91-96.
- [20] Pałacha Z., Sitkiewicz I.: Temperatura przemiany szklistej – parametr stabilności żywności. *Przem. Spoż.*, 2008, 62 (9), 32-37.
- [21] Peleg M.: Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. *J. Food Process Eng.*, 1993, 16, 21-37.
- [22] Perdomo J., Cova A., Sandoval A.J., García L., Laredo E., Müller A.J.: Glass transition temperatures and water sorption isotherms of cassava starch. *Carbohydr. Polym.*, 2009, 76 (2), 305-313.

- [23] Pérez S., Bertoft E.: The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. *Starch-Stärke*, 2010, 62, 389-420.
- [24] Pietrzyk S., Juszczak L., Fortuna T., Królikowska K.: Wpływ kompleksowania skrobi utlenionych składnikami mineralnymi na ich właściwości reologiczne. *Żywność. Nauka Technologia. Jakość*, 2013, 3 (88), 125-139.
- [25] Rahman M.S.: Food stability determination by macro–micro region concept in the state diagram and by defining a critical temperature. *J. Food Eng.*, 2010, 99, 402-416.
- [26] Rahman M.S., Sablani S.S., Al-Habsi N., Al-Maskri S., Al-Belushi R.: State diagram of freeze-dried garlic powder by Differential Scanning Calorimetry and cooling curve methods. *J. Food Sci.*, 2005, 70, E135-E141.
- [27] Roos Y., Karel M.: Plasticizing effect of water on thermal behaviour and crystallization of amorphous food models. *J. Food Sci.*, 1991, 56, 38-43.
- [28] Sablani S.S., Kasapis S., Rahman M.S., Al-Jabri A., Al-Habsi N.: Sorption isotherms and the state diagram for evaluating stability criteria of abalone. *Food Res. Int.*, 2004, 37, 915-924.
- [29] 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.
- [30] Steendam R., Frijlink H.W., Lerk C.F.: Plasticisation of amylopectin by moisture. Consequences for compaction behaviour and tablet properties. *Eur. J. Pharm. Sci.*, 2001, 14 (3), 245-254.
- [31] Tharanathan R.N.: Starch – value addition by modification. *Crit. Rev. Food Sci.*, 2005, 45, 371-384.
- [32] Velázquez-Gutiérrez S.K., Figueira A.C., Rodríguez-Huezo M.E., Román-Guerrero A., Carrillo-Navas H., Pérez-Alonso C.: Sorption isotherms, thermodynamic properties and glass transition temperature of mucilage extracted from chia seeds (*Salvia hispanica* L.). *Carbohyd. Polym.*, 2015, 121, 411-419.
- [33] Whittam M.A., Noel T.R., Ring S.G.: Melting behaviour of A-and B-type crystalline starch. *Int. J. Biol. Macromol.*, 1990, 12, 359-362.
- [34] Wurzburg O.B.: Acetylation. In: *Method in Carbohydrate Chemistry*. Ed. R.L. Whistler, R.J. Smith, J.N. BeMiller, M.L. Wolfrom. Academic Press Inc., New York 1964, pp. 286-288.
- [35] Witczak M., Ziobro R., Juszczak L., Korus J.: Starch and starch derivatives in gluten-free systems – A review. *J. Cereal Sci.*, 2016, 67, 46-57.
- [36] Witczak T., Stępień A., Witczak M., Pietrzyk S., Bednarz A., Florkiewicz A.: Sorption properties of modified potato starch. *Nauka Przyr. Technol.*, 2016, 10 (4), #48, DOI: 10.17306/J.NPT.2016.4.48.

#### GLASS TRANSITION TEMPERATURE AND CRITICAL STORAGE PARAMETERS FOR POTATO STARCH AND ITS DERIVATIVES

##### S u m m a r y

The objective of the research study was to assess the effect of oxidation, acetylation, and double modification (acetylation and oxidation) on the glass transition temperature ( $T_g$ ) and critical storage parameters of potato starch. The starch oxidation was carried out using sodium chlorate(I) and acetylation with acetic anhydride. The samples with different water activity were obtained by a static-desiccator method applied after the dried starch and its derivatives had been placed in an environment with different humidity. The glass transition temperature was determined using the differential scanning calorimetry. All the modifications led to a change in the glass transition temperature compared to the native starch whereas the  $T_g$  of the oxidized starch was as close as possible to that of the native starch. The dependence of the glass transition temperature on the equilibrium moisture content was described by the Gordon-Taylor equation and by the modified Couchman-Karasch equation. The glass transition temperature of the anhydrous biopolymer varied from 241.5 °C to 306.8 °C, depending on the type of starch and the assumed reference temperature (glass transition temperature for water). As for all the analyzed samples, the  $T_g$  value decreased with the increasing water activity. The obtained values of  $k$  constant of the Gordon-Taylor model were within the

range between 4.94 and 6.86 while the change in the heat capacity of the analyzed samples, determined from the Couchman–Karasz model, was within the range from 0.283 to 0.393 J·g<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>. The change in the critical storage parameters (water activity, glass transition temperature) shows an increasing stability of the formulations produced. The acetylated starch was considered to be the most durable.

**Key words:** biopolymer, starch, chemical modification, heat capacity, acetylation, oxidation, Gordon-Taylor equation ☒