

TERESA WITCZAK, KAROLINA PYCIA, AGNIESZKA WIKIERA,
MARIUSZ WITCZAK

**WYKRESY FAZOWE HYDROLIZATÓW O RÓŻNYM STOPNIU
DEPOLIMERYZACJI OTRZYMANYCH NA BAZIE SKROBI
MODYFIKOWANYCH CHEMICZNIE**

Streszczenie

Wprowadzenie. Jednym z najlepszych sposobów zaprezentowania zależności pomiędzy przemianami fazowymi a stabilnością produktów spożywczych związaną z zawartością wody oraz zmianą temperatury jest wykres fazowy. Celem prezentowanych badań było opracowanie wykresów fazowych dla maltodekstryn uzyskanych ze skrobi ziemniaczanej natywnej oraz skrobi ziemniaczanej acetylowanej i fosforanu diskrobiowego. W tym celu wyznaczone zostały krzywe przemian szklistych oraz krzywe zamarzania z wykorzystaniem skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). W ramach badań podjęto również próbę oceny wpływu modyfikacji materiału pierwotnego oraz stopnia jego scukrzenia (DE) na parametry, które decydują o stabilności przechowalniczej. Próbkę o różnej aktywności wody uzyskano przez umieszczenie wysuszonych maltodekstryn w środowisku o różnej wilgotności. Temperaturę przejścia szklistego oraz temperaturę zamarzania wyznaczono przy użyciu DSC. Wyniki opisano z wykorzystaniem równania Gordona i Taylora oraz równania Chena, a następnie sporządzono wykresy fazowe.

Wyniki i wnioski. Temperatura przejścia szklistego bezwodnych maltodekstryn zmieniała się w zakresie $131,4 \div 172,5$ °C w zależności od rodzaju modyfikacji skrobi bazowej oraz DE. Wartość temperatury przejścia szklistego wszystkich próbek zmniejszała się ze wzrostem aktywności wody. Uzyskane wartości stałej k modelu Gordona-Taylora zawierały się w granicach $4,81 \div 5,70$, a parametry modelu Chena zmieniały się w przedziale od $-0,334$ do $-0,123$ (B) oraz od $0,074$ do $0,117$ (E). Wyznaczone z wykorzystaniem wykresu fazowego zawartości wody niewymrażanej (od $0,218$ do $0,218$ kg wody/kg próbki) oraz temperatury T_m' (od $-18,6$ do $-14,9$ °C) i T_g' (od $-42,1$ do $-22,4$ °C) były uzależnione od DE oraz rodzaju modyfikacji skrobi bazowych. Wykonane badania pozwalają stwierdzić, że hydrolizaty skrobi natywnej oraz modyfikowanej charakteryzowały się zróżnicowanymi właściwościami termicznymi, co daje szerokie możliwości ich wykorzystania w procesach przemysłowych.

Dr hab. inż. prof. URK T. Wiczak OCID: 0000-0002-4860-9718, *Katedra Inżynierii i Aparatury Przemysłu Spożywczego, Wydział Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, ul. Balicka 122,30-149 Kraków*; *dr inż. K. Pycia* ORCID: 0000-0001-7337-0860; *Zakład Ogólnej Technologii Żywności i Żywnienia Człowieka, Instytut Technologii Żywności i Żywnienia, Uniwersytet Rzeszowski*; *dr hab., prof. UJ A. Wikiera* ORCID: 0000-0002-5736-8469 *Zakład Fizjologii Medycznej, Wydział Nauk o Zdrowiu, Uniwersytet Jagielloński - Collegium Medicum*; *prof dr hab. inż. M. Wiczak*; ORCID: 000-0003-2942-8396, *Katedra Inżynierii i Aparatury Przemysłu Spożywczego, Wydział Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, ul. Balicka 122,30-149 Kraków*;
Kontakt e-mail: teresa.wiczak@urk.edu.pl

Słowa kluczowe: maltodekstryny, temperatura przejścia szklistego, temperatura zamarzania, skrobie modyfikowane

Wprowadzenie

Dostępność oraz unikalne właściwości skrobi sprawiły, że jest ona jednym z podstawowych surowców roślinnych, znajdującym bardzo szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym. Jednak ze względu na ograniczone właściwości funkcjonalne formy natywnej skrobi, poddaje się ją licznym procesom fizycznym, chemicznym oraz enzymatycznym, które prowadzą do zmiany właściwości surowca wyjściowego lub nadania mu nowych cech. Wykorzystanie skrobi modyfikowanych w procesach technologicznych pozwala na zwiększenie efektywności produkcji żywności, poprawę jakości uzyskanych materiałów oraz zapobiega niekorzystnym przemianom w trakcie ich przechowywania. Właściwości skrobi modyfikowanych zależą głównie od czynnika modyfikującego, natomiast wpływ na cechy finalnego produktu może mieć również stopień podstawienia grupami funkcyjnymi, masa cząsteczkowa i pochodzenie botaniczne [1, 11].

Hydroliza enzymatyczna skrobi w zależności od warunków prowadzenia procesu oraz wykorzystanych enzymów pozwala na otrzymanie szeregu produktów znacznie różniących się właściwościami [8] (glukoza, syropy glukozowe, maltozowe, dekstryny, cyklodekstryny). Jednym z produktów częściowej enzymatycznej hydrolizy skrobi są maltodekstryny. Do maltodekstryn zalicza się hydrolizaty skrobiowe o równoważniku glukozowym DE mniejszym od 20 [25]. Stanowią one mieszaninę glukanów o różnym stopniu polimeryzacji i nawet przy takiej samej wartości równoważnika glukozowego mogą wykazywać znaczne różnice w składzie i właściwościach [25]. Przemysłowe maltodekstryny są wykorzystywane jako środki teksturotwórcze i stabilizujące, naturalne wypełniacze oraz zamienniki tłuszczu. W literaturze przedmiotu dostępny jest obszerny materiał dotyczący właściwości maltodekstryn oraz możliwości ich zastosowania w licznym procesach technologicznych [8,9,42]. Przeważająca część tych prac poświęcona jest maltodekstrynom otrzymanym ze skrobi natywnej różnego pochodzenia botanicznego [8, 9, 42]. Szerokie aplikacje przemysłowe oraz stosunkowo niskie koszty uzyskania i nietoksyczność sprawiają, że zainteresowanie maltodekstrynami stale wzrasta. W ramach prowadzonych prac naukowych podejmowane są nieustające próby poprawy ich właściwości. W zakresie tych badań wyróżnić można dwa podejścia. Pierwsze z nich to bezpośrednia modyfikacja maltodekstryn o różnym stopniu scukrzenia, np. jak w pracach Udomrati i Gohtami poprzez estryfikację kwasami tłuszczowymi [35, 36]. Drugie natomiast polega na wykorzystaniu skrobi modyfikowanej jako surowca wyjściowego w procesie hydrolizy, co znalazło odzwierciedlenie choćby w pracach Zheng i wsp. [44], Konował i wsp. [12] oraz Pyci i wsp. [16,17]. W ramach

tych badań ustalono, że modyfikacje maltodekstryn wpłynęły na aktywność powierzchniową, hydrofobowość, właściwości reologiczne i właściwości emulgujące. Uzasadnia to potrzebę kontynuowania badań prowadzących do dokonania pełnej charakterystyki maltodekstryn o zmienionych właściwościach użytkowych, co pozwoli poszerzyć możliwość ich stosowania m.in. w produkcji żywności.

Do takich ciągle słabo poznanych właściwości modyfikowanych maltodekstryn należy choćby znajomość zachodzących w nich przemian fazowych. Jedną z nich jest przemiana szklista, podczas której amorficzne składniki występujące w stanie szklistym przechodzą w stan gumiasty. W materiałach występujących w stanie szklistym, ze względu na bardzo dużą lepkość matrycy, istotnie ograniczona zostaje ruchliwość cząstek. Wpływa to na redukcję szybkości przemian fizykochemicznych, dlatego uznaje się, że produkty przechowywane poniżej temperatury przejścia szklistego zachowują znacznie wydłużoną trwałość przechowalniczą [29]. Maltodekstryny, jako związki wielkocząsteczkowe, charakteryzują się wysokimi wartościami temperatury przemiany szklistej. W zależności od DE wielkość ta waha się dla nich w granicach od 140 do 180 °C [22], dlatego stosuje się je jako środki pomocnicze w suszeniu rozpyłowym produktów o dużej zawartości cukrów niskocząsteczkowych oraz kwasów organicznych w celu podwyższenia temperatury przejścia szklistego suszonego materiału. Ze względu na tworzenie szklistych barierowych powłok, maltodekstryny okazały się również bardzo dobrym materiałem nośnikowym w mikrokapsułkowaniu. Ich zastosowanie pozwala na dużą retencję związków bioaktywnych oraz zapewnia dobrą rozpuszczalność w wodzie produktu końcowego [15, 28]. Natomiast w przypadku zamrażania produktów spożywczych obecność związków o dużej masie cząsteczkowej powoduje zwiększenie temperatury przemiany szklistej odpowiadającej maksymalnemu zagełszczeniu przez wymrożenie wody (T_g') [29].

Jednym z najlepszych sposobów przedstawienia zależności pomiędzy przemianami fazowymi a stabilnością produktów spożywczych związaną z zawartością wody oraz zmianą temperatury jest wykres fazowy. Diagramy takie pozwalają na dobranie odpowiednich wartości parametrów procesowych oraz przewidywanie przemian, w tym takich, których konsekwencją jest pogorszenie jakości produktu w trakcie przechowywania (zbrylanie, zlepianie, krystalizacja) [21]. Celem prezentowanej pracy było wyznaczenie wykresów fazowych dla maltodekstryn uzyskanych ze skrobi ziemniaczanej natywnej oraz skrobi ziemniaczanej acetylowanej i sieciowanej trimetafosforanem. Wykorzystując skaningową kalorymetrię różnicową wyznaczono krzywe przemian szklistych oraz krzywe zamarzania, które następnie posłużyły do opracowania wykresów fazowych. W ramach badań podjęto próbę oceny wpływu modyfikacji materiału pierwotnego oraz stopnia scukrzenia na parametry, które wpływają na stabilność przechowalniczą - temperatury przemiany szklistej odpowiadającej maksymalnemu

zagęszczeniu przez wymrożenie wody (T_g'), temperatury końcowego punktu zamarzania (T_m') oraz zawartości wody niewymrażalnej (X_w').

Materialy i metody badań

Material

W badaniach wykorzystane zostały maltodekstryny uzyskane z handlowej skrobi ziemniaczanej natywnej (SZ), acetylowanej (E1420) oraz fosforanu diskrobiowego (E1412) (WPPZ S.A., Luboń, Poland). W wyniku hydrolizy skrobi przeprowadzonej w obecności preparatu bakteryjnej α -amylazy - BAN 480L (Novozymes, Denmark) otrzymano maltodekstryny o trzech różnych wartościach równoważników glukozowych DE: 6, 11 i 16. Dokładny opis metodyki otrzymania maltodekstryn przedstawiono w pracach Pyci i wsp. [16, 17]. Produkty hydrolizy wysuszono sublimacyjnie (ALPHA 1-2 LD plus freeze dryer, Martin Christ GmbH, Germany), a następnie rozdrobiono w młynku, przesiano przez sita o średnicy 200 μm i przechowywano przez dwa tygodnie w ekzykatorze nad P_2O_5 w celu dosuszenia. Uzyskany materiał został następnie użyty do sporządzenia próbek o różnej zawartości wody.

Przygotowanie próbek

Do przygotowania próbek o niskiej zawartości wody (poniżej 0,3 kg wody/kg próbki) wykorzystane zostały wysuszone maltodekstryny, które przechowywano w ekzykatorach w środowisku o wilgotności względnej od 0,11 do 0,90 w temperaturze 25 °C, do ustalenia się równowagi wilgotnościowej (około 6 tygodni). Jako czynników higroskopijnych użyto nasyconych roztworów soli (LiCl , CH_3COOK , MgCl_2 , K_2CO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, NaBr , NaNO_2 , NaCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KCl , BaCl_2). Zawartość wody w materiale oznaczono wagowo na podstawie przyrostu masy próbki po okresie przechowywania [41].

Próbki o wysokiej zawartości wody (od 0,3 do 0,8 kg wody/ kg próbki) uzyskano przez bezpośrednie dodanie destylowanej wody do zliofilizowanych maltodekstryn umieszczonych w naczynkach DSC. Następnie szczelnie zamknięte próbki były przechowywane w temperaturze 5 °C przez 24 godziny przed dalszymi badaniami.

Badania DSC

Przemiany fazowe zachodzące w maltodekstrynach, związane z zawartością wody, wyznaczono z wykorzystaniem skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). W badaniach stosowano różnicowy kalorymetr skaningowy DSC 204F1 Phoenix (Netzsch, Germany). Kalorymetr został skalibrowany z użyciem metody wielopunktowej (Hg , In , Sn , Bi , Zn , CsCl). Puste naczynko aluminiowe stosowano jako próbkę referencyjną. Wyniki analizowano z wykorzystaniem oprogramowania Proteus Analysis (Netzsch, Germany).

Przemiana szklista

Temperaturę przejścia w stan szklisty (T_g) analizowanych próbek z niską zawartością wody (do 0,3 kg wody/kg próbki) wyznaczono w oparciu o metodykę przedstawioną w pracach Witczak i wsp. [39, 40]. Próbki (około 15 mg) zamykano hermetycznie w naczynkach aluminiowych, a następnie ogrzewano do temperatury 140 °C, chłodzono do temperatury ok. 50 °C niższej od przewidywanej wartości T_g i ogrzewano do temperatury ok. 50 °C powyżej przewidywanej wartości T_g . Wyznaczono temperatury początku (T_{onset}), środka (T_{mid}) i końca przemiany (T_{end}) oraz zmianę ciepła (ΔC_p). Jako temperaturę przejścia w stan szklisty, do dalszej analizy, przyjęto temperaturę środkową przemiany T_{mid} oznaczoną dalej jako T_g . Badania wykonano w dwóch powtórzeniach.

Do opisu wpływu udziału wody w badanym materiale na temperaturę przemiany szklistej T_g wykorzystany został model Gordona i Taylora w postaci [38]:

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

gdzie: T_{gs} , T_{gw} , T_g są temperaturami zeszklenia odpowiednio ciała stałego, wody i ich mieszaniny, X_w to ułamek masowy wody, X_s jest ułamkiem masowym ciała stałego, k jest parametrem modelu Gordona i Taylora.

Równanie to pozwala na określenie zmiany wartości T_g w całym zakresie udziału wody w próbce, czyli od -135 °C (dla czystej wody) do T_{gs} odpowiadającej maksymalnej koncentracji materiału w postaci amorficznej. Dla wieloskładnikowych układów żywnościowych równanie Gordona i Taylora jest najczęściej wykorzystywane do przewidywania uplastyczniającego wpływu wody dla produktów o niskiej i wysokiej zawartości wilgoci.

Temperatura zamarzania

Początkowy i końcowy punkt zamarzania, entalpię topnienia lodu oraz temperatury przemiany szklistej odpowiadającej maksymalnemu zagęszczeniu przez wymrożenie wody wyznaczono stosując metodykę przedstawioną przez Rahmana [20]. Próbki zawierające wodę wymrażalną (od 0,3 do 0,8 kg wody/ kg próbki) chłodzono do -80 °C (20 °C/min), a następnie ogrzewano do 20 °C (5 °C/min). Następnie wyznaczano pozorną wartość T_m' i ponownie skanowano, przetrzymując próbki przy tej wartości przez 15 lub 30 min. W kolejnym etapie procedurę powtórzono dwukrotnie z przetrzymywaniem próbek przy temperaturze $T_m'-1$. Jeżeli wartości T_m' trzeciego i czwartego skanowania były identyczne, przyjmowano wartości jako końcowe. W przeciwnym wypadku $T_m'-1$ przyjmowano jako pozorne T_m' i procedurę powtarzano. Badania wykonano w dwóch powtórzeniach.

Do opisu zależności temperatury zamarzania od udziału substancji rozpuszczonej zastosowano równanie Clapeyron-Clausius zmodyfikowane przez Chena [39], poprzez wprowadzenie parametru B , uwzględniającego wodę niewymrażalną w żywności. Równanie to wyrażone jest w postaci:

$$T_f = T_w + \frac{\beta}{\lambda_w} \ln \left(\frac{1 - X_s - BX_s}{1 - BX_s + EX_s} \right) \quad (2)$$

gdzie: T_f to temperatura zamarzania próbki ($^{\circ}\text{C}$), T_w to temperatura zamarzania wody, β jest molową stałą temperatury zamarzania wody ($1860 \text{ kg}\cdot\text{K}/\text{kg}\cdot\text{mol}$), λ_w to masa cząsteczkowa wody, X_s oznacza ułamek masowy substancji stałych (kg suchej masy/ kg próbki) E oznacza stosunek masy cząsteczkowej wody do masy cząsteczkowej ciała stałego (λ_w/λ_s), a B to niezamarzająca woda na jednostkę suchej masy (kg wody/ kg suchej masy).

Dyfrakcja rentgenowska (XRD)

Badanie krystaliczności wykonano aparatem Philips PW1050/70 (Holandia), przy $16 \text{ mA}/35 \text{ kV}$, lampie Cu/Ni i pomiarze w zakresie $5\text{-}60^{\circ}2\theta$, z wielkością kroku równą $0,05$ i czasem zliczania wynoszącym 3 sekundy na pozycję. Do analizy wykorzystano oprogramowanie X'Pert HighScore z bazą danych PDF2. Ocenę stopnia krystaliczności wykonano poprzez przyrównanie powierzchni dyfraktogramu pod (część amorficzna) i nad (część krystaliczna) linią wzorcową – dyfraktogramem skrobi amorfizowanej w agatowym młynku kulowym. Jako poziom zerowy pomiaru przyjęto uśrednione tło wzorcowych próbek krystalicznych (Al_2O_3 , KCl , Si). Powierzchnię ustalano metodą stereologiczną - przez zliczenie punktów tworzących wybrane pole zarejestrowanego obrazu dyfrakcyjnego.

Analiza danych

Obliczenia wykonano z użyciem modułu estymacji nieliniowej programu Statistica 11.0. (Statsoft, Inc., USA) z wykorzystaniem algorytmu Levenberga- Marquardta. Jako kryterium wyboru najlepszego dopasowania zastosowano współczynnik determinacji (R^2).

Wyniki i dyskusja

Przejście szkliste

Proszki spożywcze mogą występować w stanie częściowo krystalicznym lub amorficznym, metastabilnym, który jest bardzo wrażliwy na zmiany temperatury i zawartości wilgoci. Ta amorficzna matryca może występować albo w stanie o wysokiej lepkości, określanym jako stan „szklisty”, albo w stanie bardziej płynnym, określanym jako „gumiasty”. Zmiana ze stanu „szklistego” do „gumiastego” następuje

w temperaturze zeszklenia (T_g), która jest specyficzna dla każdego materiału, choć w wielu wypadkach wykazano, że zależy także od zmiennych eksperymentalnych [23, 34]. Powyżej T_g ruchliwość cząsteczek jest znacznie zwiększona i wiele związków amorficznych krystalizuje. Dlatego początek krystalizacji może nastąpić, jeśli wzrośnie temperatura lub zawartość wilgoci [23]. Dane eksperymentalne dotyczące wpływu wilgotności na T_g badanych maltodekstryn przedstawiono na rysunku 1. Wyniki zostały opisane równaniem Gordona i Taylora [38], a uzyskane parametry równania zestawiono w Tabeli 1.

We wszystkich analizowanych przypadkach wartość T_g maltodekstryn ulegała obniżeniu wraz ze wzrostem aktywności wody. Jest to typowe zjawisko związane z plastyfikującym wpływem wody na amorficzne struktury materiału, potwierdzone w licznych pracach [2, 4, 6, 13, 22, 23, 27, 34]. We wszystkich przypadkach stwierdzono spadek wartości T_g wraz ze wzrostem wartości DE, co jest zgodne z wynikami prezentowanymi przez innych autorów [2, 6, 22, 23]. Wpływ na wartość T_g miał również rodzaj skrobi bazowej. Maltodekstryny o DE 6 i 11 uzyskane ze skrobi natywnej wykazały wyższą wartość T_g w stosunku do maltodekstryn ze skrobi modyfikowanej, natomiast maltodekstryny o DE 16 ze skrobi natywnej charakteryzowały się niższą wartością T_g . Dla maltodekstryn otrzymanych w wyniku hydrolizy skrobi natywnej stwierdzono największe zróżnicowanie wartości T_g w zależności od DE (rycina 1). W przypadku maltodekstryn pozyskanych ze skrobi modyfikowanych zmiany te były mniejsze, co sugeruje, że przy każdym DE maltodekstryny te charakteryzowały się większą polidispersyjnością masy (M_w/M_n). Wniosek ten znajduje potwierdzenie w pracy Pyci i wsp. 2017 [16] i upoważnia do stwierdzenia, że modyfikacja skrobi na drodze acetylacji i sieciowania przez mostki fosfodiestrowe wpływa istotnie na jej podatność na hydrolizę α -amylazą bakteryjną.

Zgodnie z założeniami modelu Gordona i Taylora [38] opisywany produkt jest dwuskładnikową mieszaniną wody i substancji stałej. Takie podejście umożliwia wykorzystanie równania do opisu uplastyczniającego wpływu wody na właściwości surowców i produktów spożywczych [7, 4, 6, 13, 27, 34]. Równanie Gordona i Taylora opisujące zależność pomiędzy temperaturą przejścia szklistego oraz udziałem wody i substancji stałej zawiera dwie stałe. Pierwsza z nich, T_{gs} , jest interpretowana jako temperatura przejścia szklistego dla suchej substancji [38], w analizowanym przypadku suchej maltodekstryny, a druga, k – określa ilościowo szybkość uplastyczniania materiału pod wpływem wody [5].

Tabela 1. Wartości stałych i parametrów zastosowanych równań oraz odczytanych z wykresów fazowych
 Table 1 Values of constants and parameters determined from the equations used and from the phase diagrams

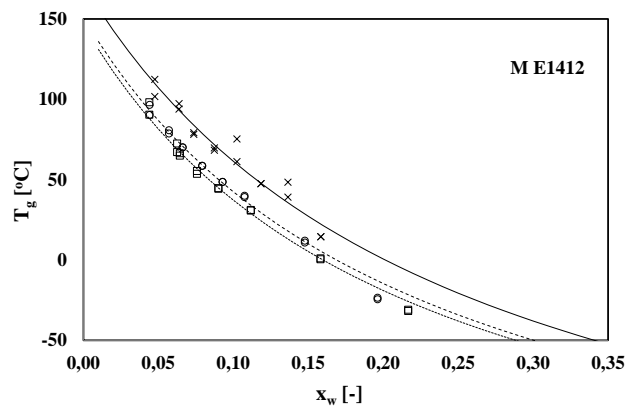
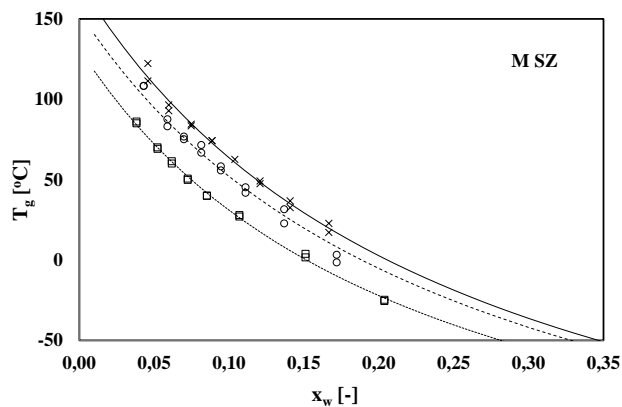
Równanie / wykres fazowy Equation / phase diagram	Stała/parametr Constant/parameters	Jednostka / Unit	Oznaczenie próbki / Sample marking								
			M SZ			M E1412			M E1420		
	DE	-	5,98	10,98	15,99	5,96	10,95	16,02	5,98	10,98	16,02
Gordon i Taylor / Gordon and Taylor	k	-	4,93	4,91	5,45	5,03	5,51	5,70	4,81	5,11	4,93
	T_{gs}	°C	172,5	154,0	131,4	171,3	151,0	146,3	165,6	157,8	139,2
	R^2	-	0,989	0,990	0,998	0,965	0,990	0,994	0,985	0,996	0,993
Chen	E	-	0,074	0,090	0,090	0,087	0,115	0,117	0,100	0,107	0,103
	B	-	-0,123	-0,211	-0,170	-0,201	-0,329	-0,334	-0,266	-0,311	-0,226
	aM	g·mol ⁻¹	244,2	200,4	200,8	206,3	156,7	153,4	180,2	167,9	175,5
	bX_w	kg wody/ kg próbki	0,109	0,174	0,146	0,167	0,248	0,251	0,210	0,237	0,184
	R^2	-	0,983	0,987	0,981	0,990	0,997	0,984	0,994	0,993	0,992
$\Delta H_m=f(X_w)$	a	kJ/ kg wody	412,2	407,3	430,7	440,4	408,9	447,2	420,1	429,4	414,0
	b	kJ/ kg próbki	82,1	79,3	92,0	93,4	82,2	101,2	86,6	89,1	86,4
	R^2	-	0,994	0,991	0,995	0,999	0,994	0,986	0,997	0,995	0,983
	X_w	kg wody/ kg próbki	0,199	0,195	0,214	0,212	0,201	0,224	0,206	0,208	0,209

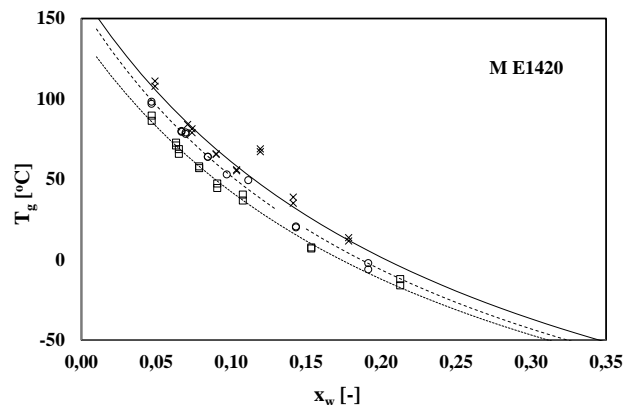
Wykres fazowy / Phase diagram	T_m'	°C	-14,9	-15,8	-18,6	-15,7	-17,7	-18,1	-15,4	-15,6	-15,8
	T_g'	°C	-22,4	-25,1	-30,4	-19,9	-24,1	-26,4	-23,8	-29,1	-42,1
	X_w'	kg wody/ kg próbki	0,260	0,249	0,221	0,248	0,223	0,218	0,261	0,257	0,284
	X_s'	kg wody/ kg próbki	0,740	0,751	0,779	0,752	0,777	0,782	0,739	0,743	0,716

^awyznaczone na podstawie parametru *B*, ^bwyznaczone na podstawie parametru *E*, ^cwartość średnia, M SZ – maltodekstryna uzyskana ze skrobi ziemniaczanej natywnej, M E1412 - maltodekstryna uzyskana ze skrobi ziemniaczanej modyfikowanej E1412 (fosforan diskrobiowy), M E1420 - maltodekstryna uzyskana ze skrobi ziemniaczanej modyfikowanej E1420 (skrobia acetylowana).

^adetermined from the *E* parameter, ^bdetermined from the *B* parameter, ^cmean value, M SZ – maltodextrin based on native potato starch, M E1412 - maltodextrin based on modified potato starch E1412 (distarch phosphate), M E1420 - maltodextrin based on modified potato starch E1420 (acetylated starch).

Wartości T_{gs} dla analizowanych maltodekstryn zmieniały się od 172,5 do 131,4 i we wszystkich badanych przypadkach obniżała się ze wzrostem wartości DE. Przy czym najsilniejszy spadek wartości tego parametru zanotowano w przypadku maltodekstryn uzyskanych na bazie skrobi natywnej. Otrzymane wartości są zbliżone do wielkości literaturowych. W pracy Roos i Karel [23] wyznaczono eksperymentalnie wartości T_{gs} od 188 °C (DE5) do 141 °C (DE20). Z kolei Avaltroni i wsp. [2] uzyskali zmianę T_{gs} , obliczoną na bazie równania Couchmana i Karasza, od 180 °C (DE2) do 109 °C (DE19). W obu przypadkach analizowano maltodekstryny wytworzone na bazie skrobi kukurydzianej. Jak wskazują przytoczone przykłady, wartość temperatury przemiany szklistej zależy od masy cząsteczkowej, przy czym, jak wykazano w pracach [2, 23], najlepiej koreluje z odwrotnością masy cząsteczkowej i daje zależność liniową.





Rycina 1. Zależność temperatury przejścia szklistego od zawartości wody dla maltodekstryn uzyskanych na bazie: M SZ – skrobi ziemniaczanej natywnej, M E1412 – skrobi modyfikowanej E 1412, M E1420 – skrobi modyfikowanej E 1420; symbole – wartości eksperymentalne (\times - DE 6, \circ - DE 11, \square - DE 16); linie – model Gordona-Taylora. Pozostałe objaśnienia pod tabelą 1.

Figure 1. Dependence of the glass transition temperature on the water content for maltodextrins obtained on the basis of: M SZ – potato starch, M E1412 – modified starch E 1412, M E1420 – modified starch E 1420; symbols – experimental values (\times - DE 6, \circ - DE 11, \square - DE 16); lines – Gordon and Taylor model. Other explanations under table 1.

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{a}{M} \quad (3)$$

gdzie: $T_{g\infty}$ jest wartością T_g przy nieskończenie dużej masie cząsteczkowej.

W analizowanym przypadku uzyskano silną zależność liniową pomiędzy T_{gs} a odwrotnością masy cząsteczkowej [16] dla maltodekstryn na bazie skrobi natywnej ($R^2=0,9998$). W przypadku maltodekstryn otrzymanych ze skrobi modyfikowanych zależność ta nie była już tak silna ($R^2=0,9453$ i $R^2=0,7262$), co sugeruje istotny wpływ modyfikacji skrobi na właściwości maltodekstryn. Szczególną uwagę zwraca tu dużo większa zmienność długości łańcuchów maltodekstryn uzyskanych na bazie skrobi modyfikowanych [16]. Odnotowane wartości $T_{g\infty}$ zawierały się w przedziale od 440,6 do 453,1 K i były istotnie niższe od zakresu 500 K do 520 K uzyskanego z estymacji dla różnych rodzajów skrobi [2].

Wartości stałej k zmieniały się od 4,91 do 5,70, jednak zmienność tego parametru w zależności od DE i masy cząsteczkowej nie była już tak jednoznaczna. Dla maltodekstryn pochodzących ze skrobi natywnej, przy braku początkowej zmienności ($k = 4,93$ i $k = 4,91$, odpowiednio dla DE 6 i DE 11) uzyskano istotny wzrost dla DE 16 ($k = 5,45$). Maltodekstryny otrzymane z fosforanu diskrobiowego (E1412) wykazywały stopniowy wzrost parametru k , natomiast uzyskane ze skrobi acetylowanej (E1420) – minimum przy DE 11. Wyniki te wskazują na dużą zmienność uplastyczniającego wpływu wody w zależności od rodzaju materiału bazowego. Plastyfikujący

wpływ wody wynika z kilku czynników. Pierwszym z nich jest powinowactwo wody do związków wysokocząsteczkowych i jej interakcje z grupami obdarzonymi ładunkiem i polarnymi. Drugim czynnikiem jest wzrost odległości między makrocząsteczkami w wyniku rozcieńczenia układu wodą. Mobilność molekularna wody jako rozpuszczalnika o niskiej lepkości zmniejsza T_g , czyniąc materiał bardziej miękkim. Te mechanizmy uplastyczniające, w połączeniu z takimi czynnikami jak bardzo niska masa cząsteczkowa wody w porównaniu z większością składników żywności, jej mała gęstość, wysoka wartość stałej dielektrycznej, zdolność do tworzenia wiązań wodorowych i niska wartość T_g , czynią wodę najskuteczniejszym plastyfikatorem struktur wysokocząsteczkowych żywności i najlepszym rozpuszczalnikiem dla polarnych i naładowanych biopolimerów [13, 33]. Zgodnie z obserwacjami Fabry i wsp. [5] wzrost wartości k dla mieszaniny pulpy owoców z morwy indyjskiej z maltodekstryną wskazał, że dodatek maltodekstryny efektywnie obniża uplastycznienie wodą przy niskiej zawartości wilgoci, natomiast powyżej 10% zawartości wody efekt ten zanika, co wskazuje, że dodatek maltodekstryny wpływał na uplastycznienie próbki, jeżeli znajdowała się w niej woda związana. Pojawienie się wody wolnej sprawiło, że maltodekstryna nie podnosiła wartości T_g w mieszaninie. Uwzględniając prezentowane wyniki, można pójść dalej i skonkludować, że siła uplastyczniającego działania maltodekstryn zależy nie tylko od ich DE i aktywności wody (a_w) próbki, ale także od typu skrobi, z której uzyskano te maltodekstryny, a więc od ich charakteru chemicznego. Sugeruje to, że uzyskane maltodekstryny mają zróżnicowany mechanizm wiązania wody w zależności od skrobi bazowej. Wyznaczone dla analizowanych maltodekstryn wartości k znajdują się w zakresach prezentowanych dla układów binarnych biopolimer-woda. Podawane w literaturze wartości k zawierają się w przedziale od 1,3 (kazeinian sodu) do 7,7 (maltodekstryny) [10, 21, 27, 30], ale dla układów złożonych zwykle mieszczą się w zakresie od 2,2 do 7,17 [13, 27, 38].

Krystaliczność

Właściwości fizyczne skrobi i jej pochodnych w dużej mierze związane są z tworzeniem w obrębie ziaren skrobiowych struktur amorficznych i krystalicznych. Badania krystaliczności maltodekstryn powstałych ze skrobi ziemniaczanej natywnej i zmodyfikowanej oraz krystaliczności samej skrobi wyjściowej wykazały stosunkowo niskie stopnie krystaliczności w badanych próbkach. Dla materiału wyjściowego stopień krystaliczności wynosił odpowiednio SZ (22,5%), E1412 (23,1 %), E1420 (22,5%). W każdym przypadku w pełni widoczne były tu liczne piki (5-7) charakterystyczne według literatury dla struktury polimorficznej skrobi typu B [3]. Struktura taka jest typowa dla skrobi ziemniaczanej i na dyfraktogramie wyróżnia ją m.in. obecność refleksu przy około 5° (d 15,6A), zastąpienie pojedynczego pikę przy 22° podwójnym (d 4,0A oraz 3,7A) oraz kształt dyfraktogramów zbieżny z dyfraktogramem dla skrobi

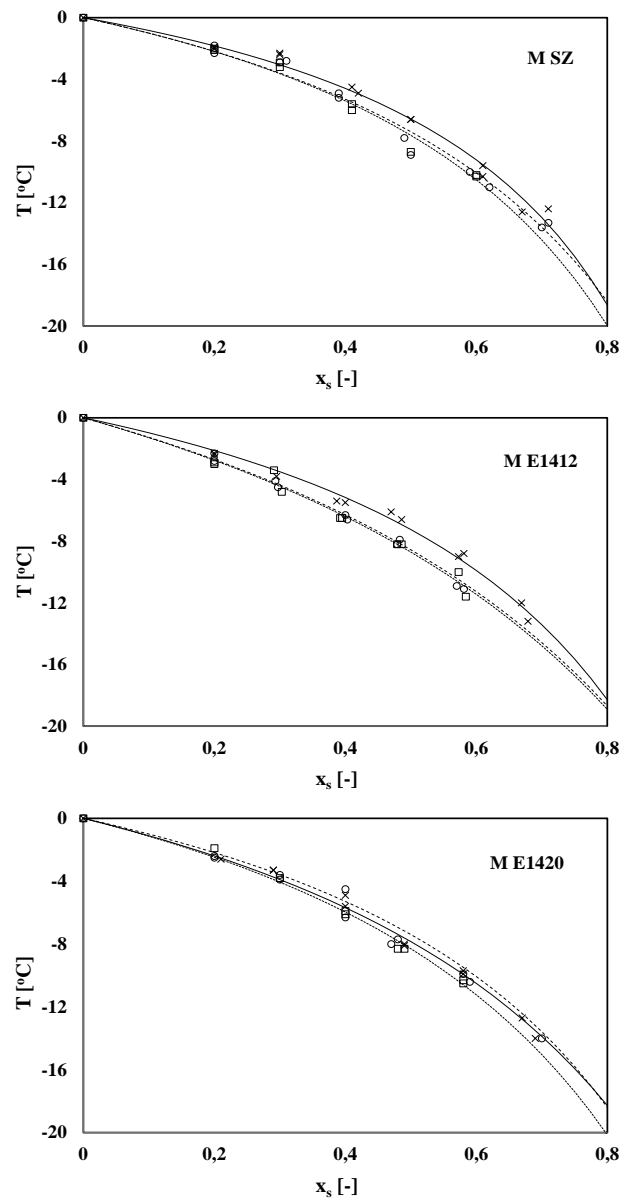
o zawartości amylozy równej 25% [14]. W obrębie ziarna skrobiowego tworzy ona układy pseudoheksagonalne składające się z dość luźno ułożonych podwójnych helis o długości $13 \div 18$ reszt glukozowych wiążących znaczne ilości wody (36 dipoli na 12 reszt glukozy). Analizowane skrobie bazowe: SZ, E1412 i E1420 na podstawie dyfraktogramów określono jako jakościowo nierozróżnialne. W przypadku maltodekstryn obecność struktury krystalicznej stwierdzono jedynie dla próbek o DE 6, przy czym przy w maltodekstrynach na bazie skrobi natywnej i skrobi E1412 zauważono wyraźną pozostałość fazy krystalicznej surowca wyjściowego (SZ 11,4% i E1412 11,2%), choć analogicznie jak w przypadku skrobi wyjściowej próbki na dyfraktogramie pozostały jakościowo nierozróżnialne. Natomiast dla maltodekstryn otrzymanych ze skrobi E1420 zaobserwowano jedynie pozostałości uporządkowania dalekiego zasięgu (5,8 %). Dla próbek o wyższej wartości DE (11 i 16), a więc z dalej posuniętą hydrolizą skrobi, nie stwierdzono występowania struktur krystalicznych.

Temperatura zamarzania

Wyniki uzyskane na podstawie termogramów DSC dla próbek zawierających wysoką zawartość wody posłużyły do wyznaczenia dla badanego materiału temperatury zamarzania (T_f), końcowej temperatury zamarzania (T_m') oraz entalpii topnienia kryształów lodu (ΔH_m), w zależności od udziału fazy stałej.

Wraz ze wzrostem udziału ciała stałego w próbce odnotowano spadek wartości temperatury zamarzania (T_f), przy czym depresje temperaturowe dla poszczególnych maltodekstryn były porównywalne ze sobą. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 2. Do opisu zależności temperatury zamarzania od udziału frakcji ciała stałego zastosowano również Chena [39]. Parametry zastosowanego modelu przedstawiono w tabeli 1. Na podstawie wyznaczonych wartości stałej E i B ustalono że przeciętna efektywna masa molowa uzyskanych maltodekstryn zmieniała się w zakresie od 153,4 do 244,2 g/mol, natomiast ilości wody niewymrażanej od 0,109 do 0,251 kg wody/ kg próbki. Biorąc pod uwagę skład materiału, są to wartości niższe niż by można oczekiwać. Zaniżone wartości masy molowej uzyskali także Ruiz-Cabrera i wsp. [24] – dla mieszanin cukrów o niskiej masie cząsteczkowej, Rahman [18] – dla daktyli oraz Witczak i wsp. [39] – dla kandyzowanej skórki pomarańczowej.

Podobnie jak w pracach Rahmana i wsp. [19] i Witczak i wsp. [39] otrzymano ujemne wartości parametru B , co sugeruje, że część substancji stałych zachowuje się jak rozpuszczalnik. Z kolei wartość wody niewymrażalnej jest stosunkowo niska, a produkty spożywcze z reguły charakteryzują się wyższymi wartościami [26]. Pomimo tego, że analizowane równanie dobrze odzwierciedla dane eksperymentalne (wysoka wartość R^2 w zakresie 0,981 do 0,994), uzyskane wartości parametrów nie odzwierciedlają ich sensu fizycznego, co prowadzi również prawdopodobnie do problemów



Rycina 2. Temperatura zamarzania wyznaczona z termogramów DSC dla maltodekstryn uzyskanych na bazie: M SZ – skrobi ziemniaczanej, M E1412 – skrobi modyfikowanej E 1412, M E1420 – skrobi modyfikowanej E 1420; symbole – wartości eksperymentalne (× - DE 6, ○ - DE 11, □ - DE 16); linie – model Chena. Pozostałe objaśnienia pod tabelą 1.

Figure 2. Freezing temperature determined from DSC thermograms for maltodextrins obtained on the basis of: M SZ – potato starch, M E1412 – modified starch E 1412, M E1420 – modified starch E 1420; symbols – experimental values (× - DE 6, ○ - DE 11, □ - DE 16); lines – Chen model. Other explanations under table 1.

z szacowaniem zawartości wody niewymrażalnej. Anologiczne wyniki niedoszacowania zawartości wody niewymrażalnej uzyskiwano wcześniej [18, 19, 37, 39]. Według Rahmana [18] wynika to z problemów obliczeniowych związanych z dużą zmiennością parametru B , przy którym model daje dobre odzwierciedlenie danych eksperymentalnych.

Woda niewymrażalna

Ilość wody niezamarzającej została również wyznaczona z termogramów DSC na podstawie zmiany powierzchni endotermicznego pików, odpowiadającej entalpii topnienia kryształów lodu (ΔH_m). Wraz ze wzrostem udziału cząstek ciała stałego w materiale zaobserwowano spadek wartości ΔH_m . Na podstawie otrzymanych liniowych zależności $\Delta H_m = f(X_w)$ (rycina 3) wyznaczono ilość wody niewymrażalnej (X_w') z wykorzystaniem ekstrapolacji uzyskanych wielkości do $\Delta H_m = 0$ (tabela 1).

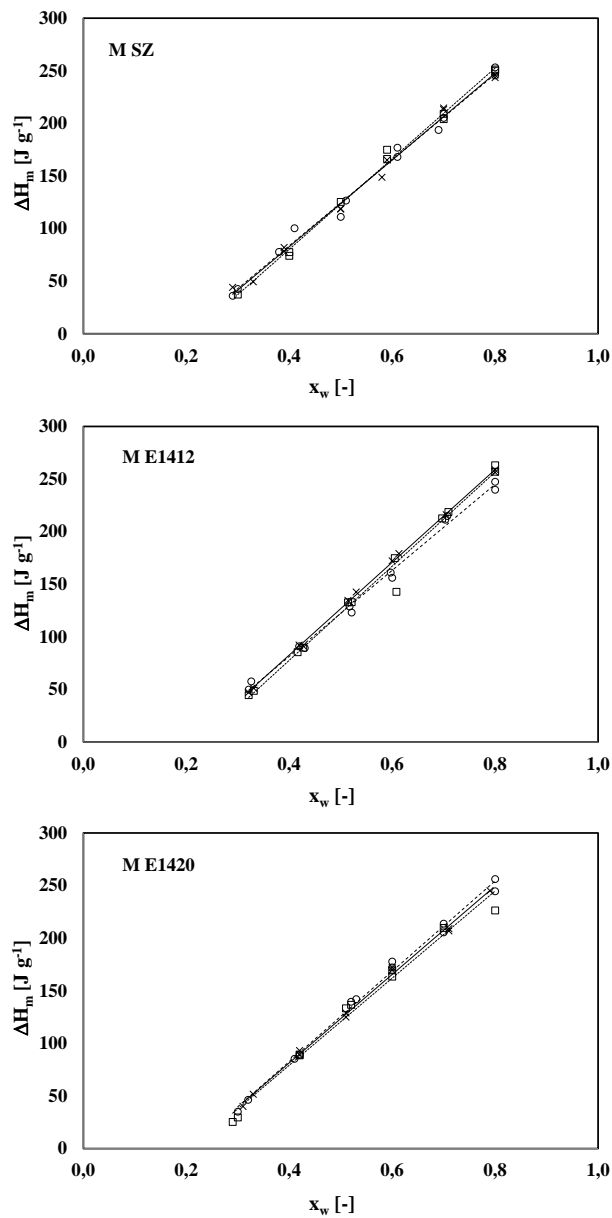
$$\Delta H_m = a \cdot X_w - b \quad (4)$$

Uzyskano porównywalne wartości X_w' dla poszczególnych próbek maltodekstryn, a wartości te zmieniały się w zakresie od 0,199 do 0,224 kg wody/kg próbki. Przy czym najwyższe ilości wody niewymrażalnej stwierdzono dla maltodekstryn o najwyższym DE. Wartości te znajdują się w zakresach (0.16 ÷ 0.33) uzyskiwanych przez innych autorów dla produktów spożywczych [7, 32, 37, 398, 40, 43].

Wykres fazowy

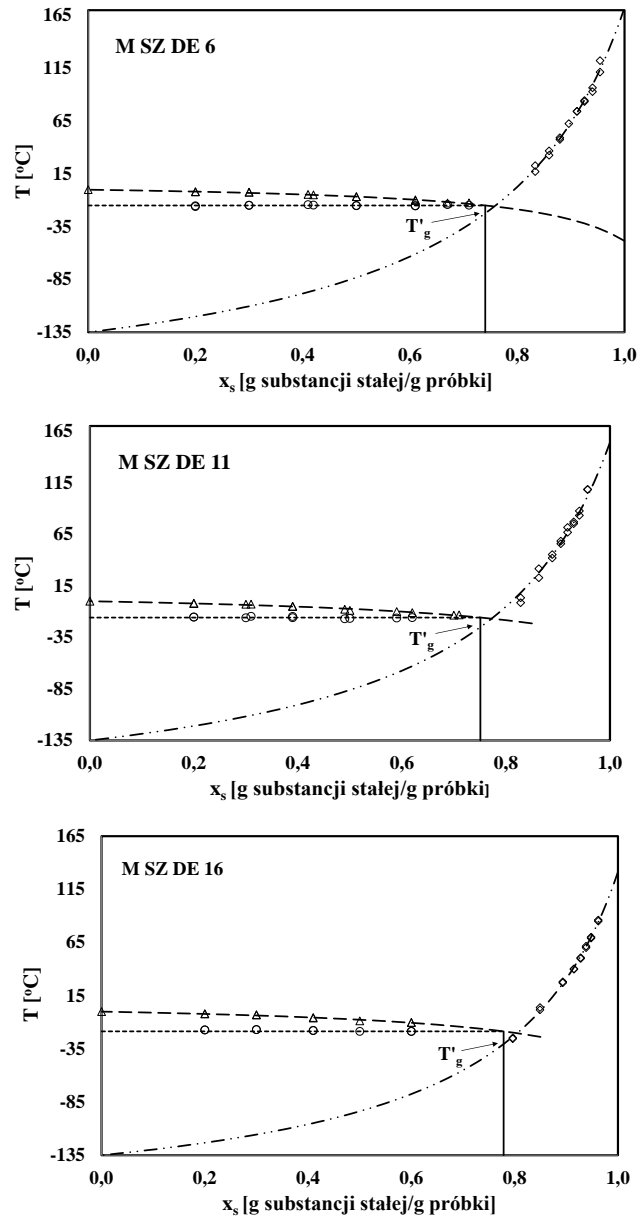
Diagram fazowy wykorzystywany jest do opisu stanu fizycznego oraz przemian fazowych zachodzących w żywności w zależności od zawartości wody lub ciała stałego i temperatury. Na podstawie tych informacji możliwe jest przewidywanie skomplikowanych przemian zachodzących w produktach spożywczych i optymalizacja warunków ich wytwarzania oraz przechowywania [19, 26]. Diagramy fazowe badanych maltodekstryn zaprezentowane na rysunkach 4 ÷ 6, przedstawiają krzywą zamarzania, która została wyznaczona z wykorzystaniem równania Chena (równanie 2), krzywą temperatury zaszklania wyznaczoną z równania Gordon i Taylor (równanie 1) oraz wartości T_m' , T_g' , X_s' .

Temperatura końcowego punktu zamarzania (T_m') jest wielkością charakterystyczną dla danej substancji i uznaje się, że zależy jedynie od masy molowej składników części stałych [7]. Jednak wyniki wielu badań wskazują, że wartości T_m' wyznaczone w warunkach odpowiadających maksymalnemu stężeniu substancji [7, 19] ulegają zmianie przy wzroście udziału fazy stałej. Wyznaczone doświadczalnie wartości T_m' wykazały niewielki spadek T_m' ze wzrostem udziału fazy stałej. Z punktu przecięcia linii T_m' z krzywą zamarzania wykreślona została linia pionowa. W miejscu jej



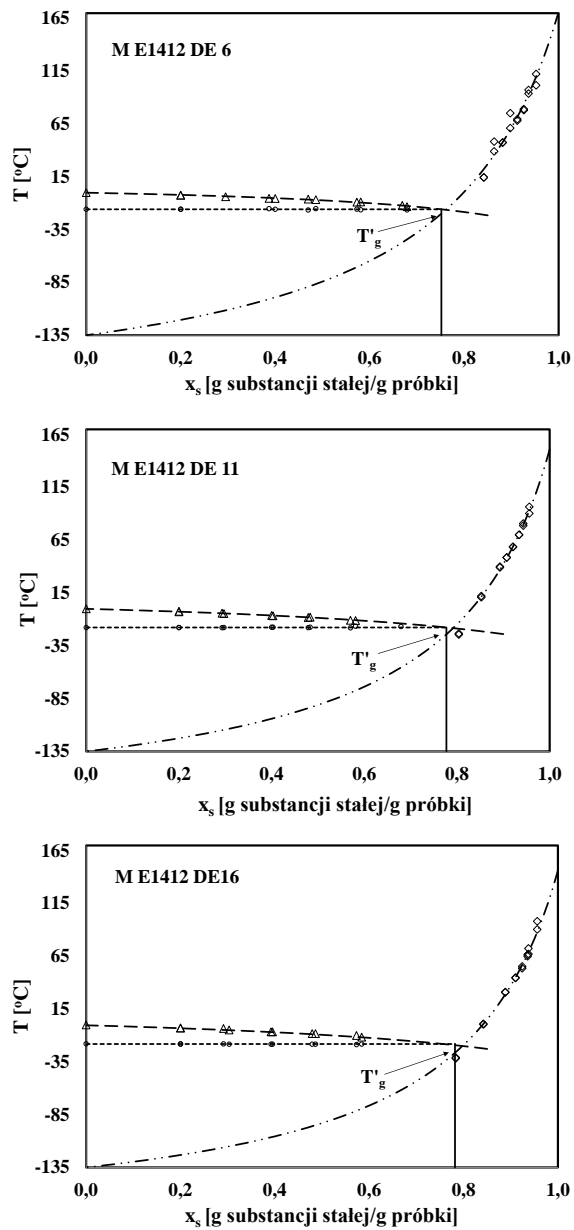
Rycina 3. Entalpia topnienia w funkcji zawartości wody wyznaczona z termogramów DSC dla malto-dekstryn uzyskanych na bazie: M SZ – skrobi ziemniaczanej, M E1412 – skrobi modyfikowanej E 1412, M E1420 – skrobi modyfikowanej E 1420; symbole – wartości eksperymentalne (\times - DE 6, \circ - DE 11, \square - DE 16); linie – model Chena. Pozostałe objaśnienia pod tabelą 1.

Figure 3. Melting enthalpy as a function of water content determined from DSC thermograms for maltodextrins obtained on the basis of: M SZ – potato starch, M E1412 – modified starch E 1412, M E1420 – modified starch E 1420; symbols – experimental values (\times - DE 6, \circ - DE 11, \square - DE 16); lines – linear model. Other explanations under table 1.



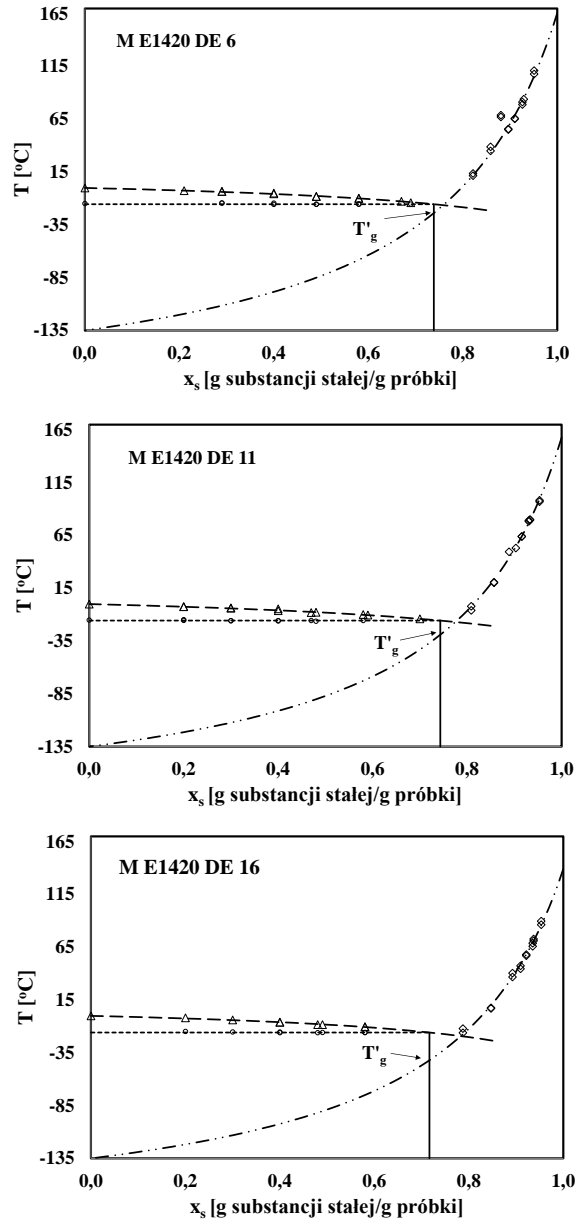
Rycina 4. Wykres fazowy dla maltodekstryn uzyskanych na bazie skrobi ziemniaczanej: symbole – wartości eksperymentalne (Δ - T_m , \circ - T'_m , \diamond - T_g); --- – model Chena, -.-.- – model Gordona i Taylora, ---- – wartości średnie T'_m , — – x'_s . Pozostałe objaśnienia pod tabelą 1.

Figure 4. Phase diagram for maltodextrins obtained on the basis of native potato starch: symbols – experimental values (Δ - T_m , \circ - T'_m , \diamond - T_g); --- – Chen model, -.-.- – Gordon and Taylor model, ---- – mean values T'_m , — – x'_s . Other explanations under table 1.



Rycina 5. Wykres fazowy dla maltodekstryn uzyskanych na bazie skrobi ziemniaczanej modyfikowanej E1412: symbole – wartości eksperymentalne (Δ - T_m , \circ - T'_m , \diamond - T_g); --- – model Chena, -.-.- – model Gordona i Taylora, wartości średnie T'_m , — – $x's$. Pozostałe objaśnienia pod tabelą 1.

Figure 5. Phase diagram for maltodextrins obtained on the basis of modified potato starch E1412: symbols – experimental values (Δ - T_m , \circ - T'_m , \diamond - T_g); --- – Chen model, -.-.- – Gordon and Taylor model, – mean values T'_m , — – $x's$. Other explanations under table 1.



Rycina 6. Wykres fazowy dla maltodekstryn uzyskanych na bazie skrobi ziemniaczanej modyfikowanej E1420: symbole – wartości eksperymentalne (Δ - T_m , \circ - T'_m , \diamond - T_g); --- – model Chena, -.-.- – model Gordona i Taylora, ----- wartości średnie T'_m , — – x 's. Pozostałe objaśnienia pod tabelą 1.

Figure 6. Phase diagram for maltodextrins obtained on the basis of modified potato starch E1420: symbols – experimental values (Δ - T_m , \circ - T'_m , \diamond - T_g); --- – Chen model, -.-.- – Gordon and Taylor model, ----- – mean values T'_m , — – x 's. Other explanations under table 1.

przecięcia z krzywą zeszklenia odczytane zostały wartości T_g' , natomiast w miejscu przecięcia z osią X – maksymalne stężenie substancji rozpuszczonej X_s' . Posłużyło ono do wyznaczenia ilości wody niewymrażalnej X_w' . W przypadku wartości temperatury T_m' zaobserwowano jej spadek wraz ze spadkiem wartości DE oraz masy molowej. Podobną zależność uzyskali Ruiz-Cabrera i wsp. [24] dla mieszanin węglowodanów o niskiej masie cząsteczkowej oraz Witczak i wsp. [39] dla kandyzowanej skórki pomarańczowej. Analogiczną zależność stwierdzono dla T_g' dla poszczególnych próbek, przy czym największą zmiennością w tym przypadku charakteryzowały się maltodekstryny uzyskane na bazie E1420, dla których też uzyskano najniższe wartości tego parametru. Uzyskane wartości T_m' oraz T_g' są dużo wyższe niż uzyskiwane dla typowych układów spożywczych, dla których wartość T_m' z reguły zawiera się od $-50,3$ °C do -30 °C, a T_g' od $-67,3$ °C do -41 °C [31, 32]. Związane jest to z obecnością związków wysokocząsteczkowych, dla których wartości te są wyższe. Dodatek związku wysokocząsteczkowego do wytlóków z aronii podniósł wartość T_m' od $-21,5$ °C do $-19,9$ °C, a wartość T_g' z kolei od $-57,8$ °C do $-47,9$ °C [40]. Najwyraźniej jednak wpływ ten wykazano w pracy Stępień i wsp. [30], gdzie w zależności od udziału maltodekstryny wartość T_m' rosła od -40 °C (dynia liofilizowana) do $-12,2$ °C (maltodekstryna), a wartość T_g' od $-83,7$ °C (dynia liofilizowana) do $-14,2$ °C dla maltodekstryny.

Ilość wody niewymrażalnej w badanych materiałach wyznaczona z wykresów fazowych przyjmuje wartości w granicach od 0,218 do 0,284 kg wody/kg próbki. Należy zauważyć, że dla wszystkich próbek, odczytane z wykresu fazowego ilości wody niewymrażalnej, są wyższe od tych oszacowanych na podstawie równania Chena oraz wyznaczonych na podstawie entalpii topnienia kryształów lodu w funkcji zawartości ciała stałego. Odnosząc się do sposobu prowadzenia badań, w trakcie których całkowita zawartość wody wymrażalnej przechodzi w lód i w układzie osiągalne są warunki ostatecznej maksymalnej kriokoncentracji, metoda ta pozwala najdokładniej oszacować zawartość wody niewymrażalnej. W dwóch przypadkach uzyskano spadek ilości wody niewymrażalnej wraz ze wzrostem DE (SZ i E1412). Natomiast dla skrobi E1420 uzyskano istotny wzrost zawartości wody niewymrażalnej przy najwyższym DE. Wskazuje to na inny mechanizm wiązania wody przez maltodekstryny uzyskane na bazie skrobi natywnej oraz skrobi modyfikowanych. Podobne wartości dla maltodekstryny uzyskano w pracy Stępień i wsp. [30] (0,26 kg wody/kg próbki), natomiast spadek udziału maltodekstryny powodował wzrost ilości wody niewymrażalnej do 0,32 kg wody/kg próbki (dynia liofilizowana). Zawartość wody niewymrażalnej waha się w układach spożywczych w dość szerokim zakresie od 0,16 do 0,34 kg wody/kg próbki [31].

Wnioski

1. Model Gordona i Taylora dobrze opisuje zależność pomiędzy temperaturą przejścia szklistego i zawartością wody dla maltodekstryn uzyskanych otrzymanych ze skrobi ziemniaczanej natywnej, jak i skrobi modyfikowanych.
2. Maltodekstryny, w zależności od modyfikacji skrobi z której powstały, charakteryzują się zróżnicowaną wartością temperatury przejścia szklistego oraz zmiennymi wartościami parametrów modelu Gordona-Taylora.
3. Równanie Chena dobrze opisuje zależność temperatury zamrażania od udziału substancji rozpuszczonej dla maltodekstryn, jednak uzyskane parametry nie mają sensownej interpretacji fizycznej.
4. Za najlepszy sposób określenia zawartości wody niewymrażalnej w maltodekstrynach uznano wykres fazowy.
5. Stwierdzono istotny wpływ wartości DE i rodzaju modyfikacji skrobi bazowej na parametry charakteryzujące maltodekstryny: temperaturę przemiany szklistej odpowiadającej maksymalnemu zagęszczeniu przez wymrożenie wody (T_g') oraz temperaturę końcowego punktu zamrażania (T_m').
6. Maltodekstryny uzyskane ze skrobi ziemniaczanej, niezależnie od sposobu jej modyfikacji, charakteryzowały się porównywalną zawartością wody niewymrażalnej.
7. Wyniki przeprowadzonych badań pozwalają stwierdzić, że uzyskane maltodekstryny charakteryzują się zróżnicowanymi właściwościami termicznymi, co daje szerokie możliwości ich wykorzystania w procesach przemysłowych.

Praca została sfinansowana z dotacji Ministra Edukacji i Nauki dla Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie.

Literatura

- [1] Bangar S. P., Ashogbon A. O., Singh A., Chaudhary V., Whiteside W. S.: Enzymatic modification of starch: A green approach for starch applications. *Carbohydr. Polym.*, 2022, 287, #119265.
- [2] 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 (3), 323-334.
- [3] Cheetham N. W., Tao L.: Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: an X-ray powder diffraction study. *Carbohydr. Polym.*, 1998, 36(4), 277-284.
- [4] Espinosa-Andrews H., Urias-Silvas J.E. Thermal properties of agave fructans (Agave tequilana Weber var. Azul). *Carbohydr. Polym.*, 2012, 87(4), 2671-2676.
- [5] Fabra M. J., Márquez E., Castro D., Chiralt A.: Effect of maltodextrins in the water-content–water activity–glass transition relationships of noni (*Morinda citrifolia* L.) pulp powder. *J. Food Eng.*, 2011, 103(1), 47-51.
- [6] Ghorab M. K., Marrs K., Taylo, L. S., Mauer L. J.: Water–solid interactions between amorphous maltodextrins and crystalline sodium chloride. *Food Chem.*, 2014, 144, 26-35.

- [7] 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.
- [8] Hobbs L.: Sweeteners from Starch: Production, Properties and Uses. In.: *Food Science and Technology, Starch (Third Edition)*. Eds. BeMiller, J., Whistler, R. Academic Press, Amsterdam 2009, pp. 797-832.
- [9] Hofman D.L.; Van Buul V.J.; Brouns F.J.P.H.: Nutrition, health, and regulatory aspects of digestible maltodextrins. *Crit. Rev. Food Sci.*, 2016, 56(12), 2091-2100.
- [10] Kalichevsky M. T., Blanshard J. M., Tokarczuk P. F.: Effect of water content and sugars on the glass transition of casein and sodium caseinate. *Int. J. Food Sci. Tech.*, 1993, 28(2), 139–151.
- [11] Shlush E., Davidovich-Pinhas M.: Bioplastics for food packaging. *Trends Food Sci. Tech.*, 2022, 125, 66-80.
- [12] Konował E., Lewandowicz G., Le Thanh-Blicharz J., Prochaska K.: Physicochemical characterisation of enzymatically hydrolysed derivatives of acetylated starch. *Carbohydr. Polym.*, 2012, 87(2), 1333-1341.
- [13] Lazou A., Krokida, M.: Thermal characterisation of corn–lentil extruded snacks. *Food Chem.*, 2011, 127(4), 1625-1633.
- [14] Matveev Y. I., Van Soest J. J. G., Nieman C., Wasserman L. A., Protserov V. A., Ezernitskaja M., Yuryev V. P.: The relationship between thermodynamic and structural properties of low and high amylose maize starches. *Carbohydr. Polym.*, 2001, 44(2), 151-160.
- [15] Przybysz M. A., Dlużewska E., Korszen M.: Wpływ rodzaju nośnika na trwałość przechowalniczą naturalnego beta-karotenu mikrokapsułkowanego metodą suszenia rozpyłowego. *Żywność Nauka Technologia Jakość*, 2012, 5 (84), 84-98.
- [16] Pycia K., Juszcak L., Gałkowska D., Socha R., Jaworska G.: Maltodextrins from chemically modified starches. Production and characteristics. *Starch- Stärke*, 2017, 69(5-6), 1600199.
- [17] Pycia K., Juszcak L., Gałkowska D., Witczak M., Jaworska G.: Maltodextrins from chemically modified starches. Selected physicochemical properties. *Carbohydr. Polym.*, 2016, 146, 301-309.
- [18] Rahman M. S.: State diagram of date flesh using differential scanning calorimetry (DSC). *Int. J. Food Prop.*, 2004, 7(3), 407-428.
- [19] 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(2), E135-E141.
- [20] Rahman M. S.: State diagram of foods: Its potential use in food processing and product stability. *Trends Food Sci. Tech.*, 2006, 17(3), 129-141.
- [21] 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(4), 402-416
- [22] Roos Y., Karel M.: Phase transitions of mixtures of amorphous polysaccharides and sugars. *Bio-technol. Progr.*, 1991a, 7(1), 49-53.
- [23] Roos Y. H., Karel M.: Plasticizing effect of water on thermal-behavior and crystallization of amorphous food models. *J. Food Sci.*, 1991b, 56(1), 38-43.
- [24] Ruiz-Cabrera M. A., Rivera-Bautista C., Grajales-Lagunes A., González-García R., Schmidt S. J.: State diagrams for mixtures of low molecular weight carbohydrates. *J. Food Eng.*, 2016, 171, 185-193.
- [25] Saavedra-Leos Z., Leyva-Porras C., Araujo-Díaz S. B., Toxqui-Terán A., Borrás-Enríquez A. J.: Technological Application of Maltodextrins According to the Degree of Polymerization. *Molecules*, 2015, 20(12), 21067-21081.
- [26] Sablani S. S., Syamaladevi R. M., Swanson B. G.: A review of methods, data and applications of state diagrams of food systems. *Food Eng. Rev.*, 2010, 2(3), 168-203.

- [27] Sandoval A. J., Nuñez M., Müller A. J., Della Valle G., Lourdin D.: Glass transition temperatures of a ready to eat breakfast cereal formulation and its main components determined by DSC and DMTA. *Carbohydr. Polym.*, 2009, 76(4), 528-534.
- [28] González E., Gómez-Caravaca A. M., Giménez B., Cebrián R., Maqueda M., Parada J Martínez-Férez A., Segura-Carretero A., Robert P.: Role of maltodextrin and inulin as encapsulating agents on the protection of oleuropein during in vitro gastrointestinal digestion. *Food Chem.*, 2020, 310, #125976.
- [29] Slade L., Levine H.: A food polymer science approach to structure-property relationships in aqueous food systems: non-equilibrium behavior of carbohydrate-water systems. In.: *Water Relationships in Foods: Advances in the 1980s and Trends for the 1990s*. Eds. Slade L., Levine H. Springer Science & Business Media, 1991, pp. 29-101.
- [30] Stępień A., Witczak M., Witczak T.: Sorption properties, glass transition and state diagrams for pumpkin powders containing maltodextrins. *LWT-Food Sci. Technol.*, 2020, 134, #110192.
- [31] Sviech F., Ubbink J., Prata, A. S.: Potential for the processing of Brazilian fruits-A review of approaches based on the state diagram. *LWT-Food Sci. Technol.*, 2022, 156, #113013.
- [32] Syamaladevi R. M., Sablani S. S., Tang J., Powers J., Swanson, B. G.: State diagram and water adsorption isotherm of raspberry (*Rubus idaeus*). *J. Food Eng.*, 2009, 91(3), 460-467.
- [33] Tolstoguzov V. B.: The importance of glassy biopolymer components in food. *Nahrung*, 2000, 44(2), 76-84.
- [34] Torres D. P., Bastos M., Maria do Pilar F. G., Teixeira J. A., Rodrigues L. R.: Water sorption and plasticization of an amorphous galacto-oligosaccharide mixture. *Carbohydr. Polym.*, 2011, 83(2), 831-835.
- [35] Udomrati S., Gohtani S.: Enzymatic esterification of tapioca maltodextrin fatty acid ester. *Carbohydr. Polym.*, 2014, 99, 379-384.
- [36] Udomrati S., Gohtani, S.: Tapioca maltodextrin fatty acid ester as a potential stabilizer for Tween 80-stabilized oil-in-water emulsions. *Food Hydrocol.*, 2015, 44, 23-31.
- [37] Vásquez C., Díaz-Calderón, P., Enrione J., Matiacevich S.: State diagram, sorption isotherm and color of blueberries as a function of water content. *Thermochi. Acta*, 2013, 570, 8-15.
- [38] Witczak T.: Temperatura przejścia szklistego i krytyczne parametry przechowywania skrobi ziemniaczanej i jej pochodnych. *Żywność Nauka Technologia Jakość*, 2017, 2 (111), 51-66.
- [39] Witczak T., Witczak M., Stępień A., Bednarz A., Grzesik M.: State diagrams of candied orange peel obtained using different hypertonic solutions. *J. Food Eng.*, 2017, 212, 234-241.
- [40] Witczak T., Stępień A., Gumul D., Witczak M., Fiutak G., Zięba, T.: The influence of the extrusion process on the nutritional composition, physical properties and storage stability of black chokeberry pomaces. *Food Chem.*, 2021, 334, #127548.
- [41] Witczak T., Stępień A., Pycia K., Witczak M., Bednarz A., Grzesik M.: Wpływ modyfikacji chemicznej skrobi i stopnia hydrolizy na izotermy sorpcji pary wodnej hydrolizatów. *Żywność Nauka Technologia Jakość*, 2017, 1 (110), 78-88.
- [42] Xiao Z., Xia J., Zhao Q., Niu Y., Zhao D: Maltodextrin as wall material for microcapsules: A review. *Carbohydr. Polym.*, 2022, 298, #120113.
- [43] Zhao J. H., Liu F., Wen X., Xiao H. W., Ni Y. Y.: State diagram for freeze-dried mango: Freezing curve, glass transition line and maximal-freeze-concentration condition. *J. Food Eng.*, 2015, 157, 49-56.
- [44] Zheng M., Jin Z., Zhang Y.: Effect of cross-linking and esterification on hygroscopicity and surface activity of cassava maltodextrins. *Food Chem.*, 2007, 103(4), 1375-1379.

PHASE DIAGRAMS OF HYDROLYSATES WITH DIFFERENT DEGREE OF DEPOLYMERIZATION OBTAINED BASED ON CHEMICALLY MODIFIED STARCHES

S u m m a r y

Background. One of the best ways to present the relationship between phase changes and the stability of food products related to water content and temperature change is a phase diagram. The aim of the presented research was to develop phase diagrams for maltodextrins obtained from native potato starch and acetylated potato starch (E14120) and distarch phosphate (E1412). For this purpose, glass transition curves and freezing curves were determined using the DSC (differential scanning calorimetry) method. As part of the research, an attempt was also made to assess the impact of modification of the original material and the degree of saccharification on the parameters that determine storage stability. Samples with different water activity were obtained by placing dried maltodextrins in an environment with different humidity. The glass transition temperature and freezing temperature were determined using DSC. The results were described using the Gordon and Taylor equation and the Chen equation, and phase diagrams were prepared.

Results and conclusions. The glass transition temperature of anhydrous maltodextrins (T_{gs}) varied in the range of $131.4 \div 172.5$ °C depending on the type of modification of base starch and DE. The glass transition temperature (T_g) of all samples decreased with increasing water activity. The obtained values of the k constant of the Gordon-Taylor model ranged from 4.81 to 5.70, and the parameters of the Chen model varied from -0.334 to -0.123 (parameter B) and from 0.074 to 0.117 (parameter E). The values of unfreezable water X_w' (from 0.218 to 0.218 kg of water/kg of sample) and temperature T_m' (from -18.6 to -14.9 °C) and T_g' (from -42.1 to -22.4 °C) determined using a phase diagram for individual maltodextrin samples depended on DE and the type of modification of base starches. The research performed allows us to conclude that native and modified starch hydrolysates were characterized by different thermal properties, which provides wide possibilities of their use in industrial processes.

Key words: maltodextrins, glass transition temperature, freezing temperature, modified starches 