

ANNA STĘPIEŃ, TERESA WITCZAK, MARIUSZ WITCZAK, MIROSŁAW GRZESIK, ŁUKASZ HAMRYSZAK

WŁAŚCIWOŚCI SKROBIOWYCH ESTRÓW KWASÓW TŁUSZCZOWYCH

Streszczenie

Celem niniejszej pracy było omówienie wpływu podstawienia skrobi resztami kwasów alifatycznych jedno- i dwukarboksylowych na podstawowe właściwości skrobi, istotne w technologii żywności. Poddano dyskusji wpływ stopnia podstawienia oraz długości łańcucha reszty kwasowej na właściwości uzyskiwanych preparatów. Omówiono wpływ modyfikacji skrobi na jej rozpuszczalność w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych, wodochłonność i odporność termiczną w postaci nieprzetworzonej (proszek), jak również na lepkość, aktywność powierzchniową, odporność termiczną, podatność na działanie enzymów i zdolność do tworzenia powłok (zawiesina, kleik lub żel). Przedyskutowano ponadto możliwość zastosowania estrów skrobi w przemyśle spożywczym i pokrewnych. Na podstawie literatury wykazano, że przyłączenie do cząsteczki skrobi reszty kwasu tłuszczowego skutkuje powstaniem związku o charakterze amfifilowym, co pozwala znacząco zwiększyć spektrum wykorzystania polimeru w różnych dziedzinach przemysłu. Z punktu widzenia technologii żywności nowe zastosowanie estrów skrobi i kwasów tłuszczowych jako stabilizatorów i zagęstników związane jest głównie ze zwiększoną lepkością ich roztworów, zmienioną wodochłonnością oraz rozpuszczalnością. Ze względu na amfifilowy charakter estry mogą być również stosowane jako emulgatory oraz nośniki w mikrokapsułkach. Plastyfikujący efekt przyłączonych kwasów zwiększa stabilność termiczną i wpływa na poprawę właściwości mechanicznych skrobi modyfikowanej, co sprawia, że może ona pełnić funkcję biodegradowalnej powłoki opakowaniowej.

Słowa kluczowe: estry skrobi, kwasy tłuszczowe, skrobia modyfikowana, nowe zastosowania skrobi

Wprowadzenie

Skrobia, jako odnawialny i powszechnie dostępny surowiec, znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym. Ze względu na zdolność do wiązania wody

Mgr inż. A. Stępień, dr inż. T. Witczak, dr hab. inż. M. Witczak, prof. dr hab. inż. M. Grzesik, Katedra Inżynierii i Aparatury Przemysłu Spożywczego, Wydz. Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, ul. Balicka 122, 30-149 Kraków, mgr inż. Ł. Hamryszak, Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Bałtycka 5, 441-100 Gliwice. Kontakt: a.stepien@ur.krakow.pl

i tworzenia żeli natywna forma biopolimeru stosowana jest głównie jako zagęstnik w koncentratkach i produktach typu instant [19]. Nowoczesne technologie produkcji uwzględniające szereg operacji mechanicznych, takich jak dynamiczne mieszanie i przepompowywanie, znacznie ograniczają możliwość bezpośredniego stosowania skrobi naturalnych, głównie ze względu na niską stabilność reologiczną i termiczną kleików i żeli [32]. Pożądane cechy funkcjonalne i użytkowe zwiększające zakres wykorzystania polimeru w przemyśle spożywczym mogą być w znacznym stopniu kształtowane w wyniku działania czynników fizycznych, chemicznych i enzymatycznych. Obróbka fizyczna polega na wykorzystaniu efektów termicznych, podwyższonego ciśnienia, oddziaływań mechanicznych, hydrotermicznych, ultradźwięków oraz napromieniowania. Skrobie natywne poddane działaniu powyższych czynników traktowane są jako środki spożywcze i nie są zaliczane do dodatków do żywności, w przeciwieństwie do skrobi modyfikowanych chemicznie oznaczonych symbolami E1400 - E1451 [19].

Modyfikacje skrobi umożliwia jej specyficzna budowa chemiczna, dzięki której biopolimer wykazuje pod względem reaktywności właściwości alkoholi, aldehydów i eterów. Ziarna skrobiowe składają się z dwóch frakcji glukozydowych homopolimerów: rozgałęzionej amylopektyny i prostych łańcuchów amylozy. Kolejne pierścienie glukozy połączone są ze sobą wiązaniami α -1,4-glikozydowymi, a w przypadku rozgałęzionej amylopektyny występują dodatkowo wiązania α -1,6-glikozydowe. W każdej jednostce monomeru znajdują się 2 lub 3 wolne grupy hydroksylowe mogące ulegać utlenieniu, eteryfikacji lub estryfikacji [10].

Jedną z powszechnie stosowanych metod modyfikacji skrobi, mającej na celu poprawę jej właściwości funkcjonalnych, jest estryfikacja kwasami organicznymi. W przemyśle spożywczym wykorzystywana jest m.in. skrobia acetylowana (E1420), syntetyzowana z zastosowaniem bezwodnika kwasu octowego w środowisku alkalicznym. Finalny produkt charakteryzuje się obniżoną temperaturą kleikowania oraz wysoką stabilnością reologiczną w niskich temperaturach, przez co znajduje zastosowanie w żywności mrożonej [33]. Wraz ze wzrostem długości łańcucha acyloвого kwasu organicznego zmniejsza się jego powinowactwo do wody. Kwasy tłuszczowe zawierające powyżej 12 atomów węgla w cząsteczce są całkowicie hydrofobowe. Przyłączenie ich do wolnej grupy hydroksylowej w skrobi skutkuje powstaniem związków o unikalnych właściwościach fizykochemicznych, mechanicznych i termicznych. Ponadto estry skrobi i kwasów tłuszczowych wykazują działanie powierzchniowo czynne ze względu na amfifilowy charakter, przez co zaliczane są do naturalnych surfaktantów niejonowych [6, 28, 36].

Zmiany właściwości skrobi w wyniku estryfikacji

Ze względu na zróżnicowanie surowca różnego pochodzenia botanicznego oraz duży wybór metod prowadzenia estryfikacji, finalne właściwości skrobi modyfikowanych kształtowane są już na etapie planowania procesu modyfikacji [32]. W przypadku stosowania substratów o odmiennej rozpuszczalności: hydrofilowych polisacharydów i hydrofobowych kwasów tłuszczowych, kluczowy wpływ na efektywność reakcji ma dobór odpowiedniego medium. Powszechnie stosowane rozpuszczalniki organiczne, takie jak pirydyna [11], dimetylosulfotlenek [30] czy dimetyloformamid [26] umożliwiają uzyskanie relatywnie wysokiego stopnia podstawienia skrobi, jednak ze względu na działanie toksyczne nie mogą być stosowane w przemyśle spożywczym. Ponadto reakcje katalizowane chemicznie przebiegają w sposób niekontrolowany, co utrudnia uzyskanie standaryzowanego produktu. Alternatywnymi, przyjaznymi środowisku rozwiązaniami są m.in. reakcja z udziałem enzymów [24, 30, 35], reakcja prowadzona w cieczach jonowych [4] lub w dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym [21].

Niezależnie od zastosowanej metody modyfikacji w trakcie estryfikacji kwasami tłuszczowymi skrobia traci czysto hydrofilowy charakter i w postaci rozpuszczonej zaczyna wykazywać aktywność powierzchniowo czynną, co wpływa jednocześnie na jej rozpuszczalność w wodzie, lepkość sporządzonych kleików i wodochłonność. Plastyfikujące działanie reszt kwasów tłuszczowych zmienia również charakterystykę termiczną i wytrzymałość mechaniczną biopolimeru, który dzięki temu wykazuje zdolność do tworzenia wytrzymałych powłok. Intensywność zmian powyższych właściwości w wyniku podstawienia skrobi natywnej wyższymi kwasami wynika głównie ze stopnia podstawienia i długości łańcuchów acylowych przyłączonych do polimeru [8, 11, 20].

Stopień podstawienia

Jako stopień podstawienia (DS) pochodnych skrobiowych rozumiana jest liczba podstawników przyłączonych do grup hydroksylowych przypadająca na jednostkę glukopiranozową. Teoretyczna, maksymalna wartość tego parametru wynosi 3, jednak otrzymanie takiego wyniku w praktyce jest trudne do osiągnięcia. W przypadku estrów skrobiowych stopień podstawienia wpływa na większość cech fizykochemicznych. Liczba powstałych wiązań estrowych zależna jest od wyboru metody oraz parametrów prowadzenia reakcji. Dotychczasowe badania potwierdzają, że możliwe jest otrzymanie skrobi całkowicie zestryfikowanej kwasami tłuszczowymi na drodze syntezy chemicznej [20]. Wykorzystanie katalizatorów enzymatycznych umożliwiło natomiast, jak do tej pory, uzyskanie maksymalnej wartości DS 2,86 [13]. Efektywność estryfikacji zależna jest również od długości łańcucha przyłączanego kwasu tłuszczowego. Wykazano, że użycie reagentów zawierających do 13 atomów węgla w cząsteczce nie wy-

wołuje istotnych różnic pod względem wartości DS, podczas gdy zastosowanie kwasów o dłuższym łańcuchu acylowym wywoływało sukcesywne zmniejszanie stopnia podstawienia. Obniżenie efektywności reakcji wywołują oddziaływania steryczne, nasilające się wraz ze wzrastającą liczbą atomów węgla w cząsteczce kwasu [2].

Rozpuszczalność

Skrobia natywna nie jest rozpuszczalna w zimnej wodzie, natomiast w cieplej ulega kleikowaniu, co związane jest z utratą struktury semikrystalicznej. Wprowadzenie nowych grup funkcyjnych do łańcucha polisacharydu skutkuje zmianą charakteru związku, co obejmuje również różnice w powinowactwie do wody. Na rozpuszczalność estrów skrobiowych wpływa wiele czynników, m.in. stopień podstawienia i degradacji pierwotnej struktury granul oraz charakter i temperatura rozpuszczalnika. Rozpuszczalność warunkuje przede wszystkim rodzaj użytego kwasu tłuszczowego, gdyż wraz ze zwiększającą się długością łańcucha acylowego wzrasta jego hydrofobowość. Estry kwasów tłuszczowych i skrobi są nierozpuszczalne w wodzie nawet przy niskich wartościach DS, natomiast wykazują rozpuszczalność w cieczach organicznych, takich jak chloroform czy toluen bez względu na wartość DS, co warunkuje ich potencjalne wykorzystanie jako absorbentów olejów paliwowych w przypadku wycieków [8]. Badania z zastosowaniem całkowicie rozpuszczalnych pochodnych skrobiowych (maltodekstryn) potwierdzają, że nawet niewielki udział reszt kwasów tłuszczowych w łańcuchu polisacharydowym wywołuje utratę hydrofilowego charakteru polimeru. Udomrati i Gohtani [30] udowodnili ok. 20-procentowe zmniejszenie rozpuszczalności w wodzie maltodekstryn zestryfikowanych kwasami tłuszczowymi na poziomie DS poniżej 0,1. Podobne wnioski przedstawili Shorgen i wsp. [27], którzy w ramach analizy stearynianu maltodekstryny odnotowali ponad 95-procentowe zmniejszenie rozpuszczalności w wodzie przy DS 0,069 oraz całkowity jej zanik przy wyższym stopniu podstawienia. Wykazano, że poza rodzajem przyłączonego kwasu oraz stopniem substytucji na rozpuszczalność estrów polisacharydowych wpływa także sposób ich syntezy z wykorzystaniem różnych substratów. Analiza dwóch prób stearynianu skrobi o zbliżonym DS wykazała, że związek uzyskany na drodze syntezy z użyciem kwasu stearynowego był w pełni rozpuszczalny w DMSO, podczas gdy ester uzyskany w wyniku reakcji polimeru ze stearynianem winylu nie wykazywał takich właściwości [4].

Zdolność do wiązania wody

Zdolność wiązania wody przez skrobie natywne stanowi jeden z głównych parametrów określających jej wartość użytkową w przemyśle spożywczym. Wielkość ta zależy od jej pochodzenia botanicznego i jest ściśle skorelowana z ilością frakcji lipidowych zawartych w granulach, które utrudniają ich pęcznienie [37]. Wprowadzenie

do łańcucha skrobiowego reszt kwasów tłuszczowych powoduje wzrost jego hydrofobowości i zmniejsza zdolności absorpcyjne polisacharydu. Uwarunkowane jest to zablokowaniem grup hydroksylowych poprzez wiązania estrowe, co uniemożliwia tworzenie wiązań wodorowych z wodą [24, 26] oraz skutkuje utratą ziarnistej struktury polimeru [16]. Dowiedziono, że estry o stopniu podstawienia wyższym niż 1,5 wykazują utratę właściwości hydrofilowych [1]. Zanik higroskopijności sprawia, że mogą one mieć zastosowanie w przypadkach, kiedy absorpcja wody jest niewskazana, jak np. w produkcji powłok opakowaniowych [25].

Lepkość

Udowodniono, że nawet mały stopień estryfikacji łańcucha polisacharydowego kwasami tłuszczowymi wpływa na znaczny wzrost lepkości roztworów pochodnych skrobiowych [23], co można tłumaczyć nabytą hydrofobowością estrów, która warunkuje utratę zdolności żelowania skrobi modyfikowanej [25]. Może to mieć również związek z rosnącym oporem molekuł przeciwko płynięciu wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej [14]. Wzrost lepkości roztworów estrów skrobiowych, w porównaniu z formą natywną, umożliwia wykorzystanie formy zmodyfikowanej jako zagęstnika [13]. Dowiedziono, że lepkość roztworów zawierających estry skrobiowe o pH 6,5 ÷ 8,5 utrzymuje się na stałym poziomie przez minimum 3 dni. Brak zmienności właściwości reologicznych skrobi modyfikowanej w tak długim czasie można uznać za zadowalający, co potwierdza możliwość jej przemysłowego zastosowania jako substancji zagęszczającej. Preferowany stopień podstawienia polisacharydów pełniących funkcje strukturotwórcze powinien wynosić w granicach 0,003 ÷ 0,005, natomiast pochodne o niższych wartościach DS mogą być stosowane jako surfaktanty i emulgatory [23]. Określenie temperatury, przy której występuje maksimum lepkości roztworów estrów skrobiowych w trakcie ogrzewania jest szczególnie istotne ze względu na potencjalne zastosowanie tych związków jako substancji zagęszczających. W badaniach przeprowadzonych przez Boruckowską i wsp. [5] maksymalną, dwukrotnie wyższą niż w przypadku skrobi natywnej, lepkość 2-procentowego roztworu oleinianu skrobiowego odnotowano w temperaturze 47 °C.

Stabilność termiczna

Temperatura przemiany szklistej (T_g), charakterystyczna dla danego rodzaju materiału, stanowi istotny parametr pozwalający na prognozowanie jego stabilności w określonych warunkach. Znajomość T_g jest szczególnie istotna w przypadku żywności, gdyż pozwala ona na określenie właściwych warunków jej przechowywania. Według literatury sucha skrobia natywna ulega przemianie szklistej w zakresie temperatur 151 ÷ 243 °C, przy czym poza wilgotnością istotne jest również pochodzenie botaniczne oraz wzajemny stosunek poszczególnych jej frakcji [22]. Polisacharydy

o większym udziale amylozy charakteryzują się niższymi wartościami T_g . Podstawienie grup hydroksylowych skrobi długołańcuchowymi kwasami organicznymi powoduje rozerwanie części wiązań wodorowych, co prowadzi do zakłócenia jej struktury krystalicznej i przejścia w amorficzną formę termoplastyczną. Powoduje to, że estry skrobiowe kwasów tłuszczowych wykazują właściwości termiczne zbliżone do polimerów plastyfikowanych, a tym samym charakteryzują się znacznie obniżoną wartością T_g w porównaniu z materiałem wyjściowym. W przypadku estryfikacji skrobi kukurydzianej kwasem oleinowym, przy uzyskanym DS równym 2,86 stwierdzono zmniejszenie wartości T_g z 86,8 °C do 61 °C [13]. Alburto i wsp. [2] przeprowadzili analizę termiczną estrów skrobi oraz długołańcuchowych kwasów organicznych i wykazali obniżenie wartości T_g nawet do -42 °C, przy czym różnice badanych wielkości były większe w przypadku kwasów o większej liczbie atomów węgla w cząsteczce. Stwierdzono również występowanie dwóch przejść fazowych, pochodzących według autorów odpowiednio od estrów amylozy i amylopektyny. Porównanie octanów skrobiowych i estrów wyższych kwasów organicznych dowodzi, że zmniejszenie wartości T_g jest większe w przypadku stosowania długołańcuchowych związków [11]. Temperatura przemiany szklistej estrów zależy również od wartości DS. W analizie termicznej oktanonianów skrobi o DS równych 1,8 i 2,7 wykazano, że ester o wyższym stopniu podstawienia charakteryzuje się niższą o 28 °C temperaturą zeszklenia. Zmniejszanie T_g w miarę zwiększania się przyłączonych grup kwasowych może być związane ze wzrastającą objętością cząstek skrobi [25]. W porównaniu ze skrobią natywną, obniżenie temperatur przemian fazowych estrów świadczy o zaniku formy krystalicznej w wyniku przyłączania grup kwasowych [15]. Potwierdzają to również niskie wartości entalpii krystalizacji i topnienia w przypadku estrów o wysokim stopniu podstawienia [21].

Ze względu na to, że degradacja termiczna skrobi polega w dużej mierze na dehydratacji, tj. oderwaniu wolnych grup hydroksylowych od łańcucha, estry skrobiowe kwasów tłuszczowych wykazują większą termostabilność niż niezmodyfikowane biopolimery. Tak jak w przypadku temperatury zeszklenia, na odporność cieplną estrów skrobiowych większy wpływ ma stopień podstawienia niż rodzaj przyłączonego łańcucha. Większą trwałością termiczną charakteryzują się związki o wyższych wartościach DS, co jest związane z zablokowaniem przez reszty kwasowe grup hydroksylowych ulegających degradacji [26]. Na odporność na zmiany temperatury ma również wpływ środowisko syntezy estru. Alburto i wsp. [2] dowiedli, że oktanonian skrobiowy otrzymany w wyniku syntezy bezrozpuszczalnikowej ulega degradacji w temperaturze o 50 °C niższej niż analogiczny związek pochodzący z estryfikacji w środowisku zasadowym. Właściwości termoplastyczne uzyskane w wyniku podstawienia co najmniej połowy grup hydroksylowych skrobi resztami kwasów tłuszczowych umożliwiają jej zastosowanie w klejach termotopliwych i papiernictwie. Otrzymany natomiast przez

Lieberta i wsp. [20], w środowisku imidazolu, palmitynian skrobi dzięki zdolności do tworzenia w pełni przezroczystych powłok może być stosowany jako laminat szkła, ceramiki i tworzyw metalowych.

Aktywność powierzchniowa i mikrokapsułkowanie

Obecność zarówno grup hydrofilowych, jak i hydrofobowych w cząsteczce tłuszczowych estrów skrobiowych nadaje omawianym związkom właściwości charakterystyczne dla surfaktantów. Ferrer i wsp. [9] uważają, że cechą cukrów złożonych warunkującą ich zastosowanie jako polimerowych związków powierzchniowo czynnych jest to, że są one mniej rozpuszczalne w wodzie niż mono- i disacharydy. Parametrem pozwalającym na ocenę zdolności powierzchniowo czynnych jest krytyczne stężenie micelizacji (CMC), które definiowane jest jako graniczna zawartość surfaktantu w roztworze, powyżej której dodatek tenzydu nie wpływa na obniżenie napięcia międzyfazowego, a jedynie indukuje tworzenie się agregatów. Efektywne surfaktanty cechuje niska wartość CMC. Dowiedziono, że estry kwasów tłuszczowych i trisacharydów charakteryzują się niższymi wartościami CMC, a tym samym skuteczniej obniżają napięcie powierzchniowe niż estry monocukrów. Na właściwości powierzchniowo czynne tych związków wpływa także długość łańcucha acylowego podstawnika, gdyż jak udowodniono, wraz ze wzrostem liczby atomów węgla obniża się wartość CMC [9]. Udomamatari i Gohtani [30] dowiedli, że zdolnościami obniżającymi napięcie międzyfazowe charakteryzują się także estry kwasów tłuszczowych i polisacharydów – maltodekstryn średnioskuczonych. Analizy reologiczne wskazujące na wzrost lepkości pozornej roztworów gotowych związków w porównaniu z wejściowym surowcem pozwalają na rozpatrywanie otrzymanych estrów jako potencjalnych zagęstników. Natomiast ich zdolność obniżania napięcia międzyfazowego o 10 ÷ 14 % świadczy o możliwości ich zastosowania jako emulgatorów w układach typu O/W.

Mikrokapsułkowanie jest techniką szeroko stosowaną w technologii żywności, polegającą na zamknięciu danej substancji w otoczce, co pozwala na jej kontrolowane uwalnianie w określonych warunkach. Proces ten rozwiązuje problem braku kompatybilności pomiędzy substancjami aktywnymi a podłożem spożywczym, przedłużając tym samym trwałość związków niestabilnych, takich jak barwniki, aromaty czy witaminy. Pozwala też na wzbogacenie produktu w substancje nierozpuszczalne w danym środowisku. Ze względów ekonomicznych preferowaną techniką kapsułkowania jest suszenie rozpyłowe. Polega ono na zemulgowaniu związku aktywnego w roztworze substancji powlekającej oraz szybkim odparowaniu wody w komorze suszarki rozpyłowej, co powoduje utworzenie się otoczki wokół kapsułkowanego rdzenia. Powszechnie stosowanym i uniwersalnym nośnikiem w procesie suszenia rozpyłowego jest guma arabska. Ograniczona dostępność oraz wysoka cena tego surowca spowodowały jednak konieczność poszukiwań jego zamienników, którymi, jak wykazują badania,

mogą być skrobie modyfikowane, w tym estry kwasów tłuszczowych. Amfifilowy charakter tych związków warunkuje przydatność w procesie kapsułkowania substancji hydrofobowych. Varavinit i wsp. [31] dowiedli, że stearynian skrobi charakteryzuje się wyższą efektywnością kapsułkowania olejku cytrynowego niż guma arabska. Stwierdzono również, że wydajność kapsułkowania zależy od stopnia podstawienia polisacharydu i wzrasta wraz z liczbą przyłączonych reszt kwasowych. Doborem warunków estryfikacji prowadzącej do uzyskania nośników skrobiowych o odpowiednich właściwościach emulgujących zajmowali się Kshirgar i Singal [18]. W wyniku badań uzyskali oni oleinian skrobi o stopniu podstawienia 0,019, charakteryzujący się zdolnością tworzenia emulsji porównywalną z gumą arabską. Potwierdzono również właściwości emulgujące palmitynianu skrobi [35]. Amfifilowy charakter estrów skrobi i kwasów tłuszczowych sprawia, że mogą być one stosowane w systemach kontrolowanego uwalniania farmaceutyków i innych substancji bioaktywnych, jako selektywne odczynniki flotacyjne metali, sorbenty oraz zamienniki tłuszczu [17].

Zdolność tworzenia filmów i właściwości mechaniczne

W skład większości produkowanych obecnie materiałów opakowaniowych wchodzi polimery, będące pochodnymi przerobu ropy naftowej. Cechują się one pożądanymi właściwościami mechanicznymi i dobrą trwałością, przez co jednak nie ulegają rozkładowi w środowisku naturalnym. Ze względu na problemy techniczne i ekonomiczne z recyklingiem opakowań pochodzenia petrochemicznego, obecne badania koncentrują się na opracowaniu metod pozwalających na wytworzenie w pełni biodegradowalnych tworzyw z surowców naturalnych. Wśród biopolimerów materiałem najczęściej wykorzystywanym do modyfikacji z uwagi na produkcję powłok opakowaniowych jest skrobia. Wymagania stawiane nowoczesnym opakowaniom dotyczą głównie wytrzymałości mechanicznej, barierowości oraz odporności termicznej. Bezpośrednie zastosowanie skrobi natywnej jako surowca opakowaniowego ograniczone jest przez szereg jej właściwości fizykochemicznych, takich jak niska odporność na wilgoć, brak kompatybilności z polimerami hydrofobowymi oraz wysoka kruchość tworzonych przez nią powłok. Estryfikacja za pomocą kwasów tłuszczowych skutkująca uzyskaniem produktów o stopniu podstawienia powyżej 1,5 pozwala na nadanie filmom skrobi cech charakterystycznych dla materiałów termoplastycznych [26]. Dowiedziono, że podstawienie skrobi kwasami tłuszczowymi, pełniącymi funkcję wewnętrznego plastyfikatora, umożliwia otrzymanie elastycznych filmów [1]. Właściwości mechaniczne otrzymanych tworzyw zależą od stopnia podstawienia zastosowanych estrów oraz sposobu ich otrzymywania. Metoda wytwarzania powłok polimerowych, sprawdzona w warunkach laboratoryjnych, polega na odparowaniu rozpuszczalnika z roztworu estrów, rozprowadzonego w postaci cienkiej warstwy na płaskiej powierzchni [7]. Aburto i wsp. [1] twierdzą, że zdolność do tworzenia filmów przez estry

skrobiowe nie zależy od rodzaju zastosowanego kwasu tłuszczowego. Z kolei Fang i wsp. [7], na podstawie badań nad zastosowaniem pozostałości porafinacyjnych oleju w estryfikacji skrobi, stwierdzili korzystny wpływ podwójnych wiązań na właściwości termoplastyczne wyrobu. Według autorów pracy odpowiednimi surowcami do produkcji elastycznych filmów są związki polimerowe nienasyconych kwasów tłuszczowych: oleinowego i linolowego. Znaczenie użytego do estryfikacji kwasu potwierdzono podczas prób otrzymania elastycznych filmów z 10-procentowych roztworów laurynianu, palmitynianu i stearynianu skrobiowego o podobnym stopniu podstawienia. Na podstawie wspomnianych badań wykazano brak zdolności tworzenia powłok jedynie w przypadku estrów zawierających podstawniki o najdłuższych łańcuchach acylowych [34]. Folie wytworzone wyłącznie na bazie estrów skrobiowych charakteryzują się odpornością mechaniczną niewystarczającą do zastosowania na skalę przemysłową. W celu nadania pożądanych cech opakowaniom na bazie skrobi istnieje możliwość łączenia ich z syntetycznymi polimerami. Pozwala to na znaczną poprawę cech fizycznych otrzymanych kompozytów. Krótki czas biodegradacji frakcji skrobiowej powoduje jednocześnie przyspieszenie rozkładu całości tworzywa poprzez zwiększenie powierzchni kontaktu z atmosferą syntetycznego polimeru. Hydrofobowe reszty kwasów tłuszczowych podstawione w miejsce grup hydroksylowych skrobi pozwalają na zwiększenie sił adhezji międzypowierzchniowej, umożliwiając tym samym zastosowanie znacznie większego udziału polisacharydu w tworzywie niż w przypadku kompozytów ze skrobią natywną, w których dodatek ten wynosi maksymalnie 9 % [3]. Tak jak w przypadku powłok z samych estrów, Thieband i wsp. [29] odnotowali poprawę właściwości użytkowych materiałów termoplastycznych na bazie skrobi modyfikowanej i polietylenu wraz ze wzrostem długości łańcuchów alifatycznych i stopnia podstawienia skrobi. Stwierdzono również satysfakcjonujące zachowanie cech powłok przy 20-procentowym maksymalnym dodatku estrów skrobiowych. Poza sektorem materiałów opakowaniowych tworzywa na bazie estrów skrobiowych i polimerów syntetycznych mogą znaleźć zastosowanie w przemyśle biomedycznym jako wypełniacze ubytków chrzęstnych i kostnych [12].

Podatność na działanie enzymów amylolitycznych

Istotną cechą skrobi natywnej wykorzystywaną zarówno w produkcji hydrolizatów (maltodekstryny), jak i w browarnictwie, jest jej podatność na hydrolizę enzymatyczną. Natomiast w przypadku estrów skrobiowych testowanych pod względem zastosowania w przemyśle opakowaniowym podatność na działanie enzymów traktowana jest jako wyróżnik informujący o zdolności do biodegradacji danego tworzywa. Podstawienie wolnych grup hydroksylowych łańcuchami alifatycznymi zmienia strukturę chemiczną związku, co skutkuje zmniejszeniem strawności. Rajan i wsp. [25] wykazali średnio 18-procentowe zmniejszenie podatności skleikowanej skrobi manioku na dzia-

łanie α -amylazy w wyniku jej estryfikacji kwasem palmitynowym. Zmniejszenie strawności biopolimeru tłumaczono zanikiem tendencji do kleikowania, wywołanym obecnością hydrofobowych łańcuchów tłuszczowych, co pozwoliło na zabezpieczenie wiązań α -1,4-glikozydowych pomiędzy poszczególnymi jednostkami glukozowymi. Zupełnie inne wnioski przedstawili Kapuśniak i Siemion [16], którzy odnotowali większą strawność ziaren oleinianów skrobiowych niż biopolimeru natywnego, co według autorów pracy może być spowodowane zanieczyszczeniami metanolowymi powstałymi na etapie strącania estrów. Analiza oleinianów potwierdziła jednak, że odporność na hydrolizę enzymatyczną w przypadku skrobiowych estrów kwasów tłuszczowych ma ścisły związek ze stopniem podstawienia. Rajan i wsp. [26] stwierdzili ponad dziesięciokrotny wzrost odporności na działanie α -amylazy estryfikowanej skrobi po kleikowaniu wraz z 70-procentowym wzrostem udziału grup alifatycznych w łańcuchu polisacharydowym. Wpływ wielkości gałeczek skrobiowych na stopień scukrzenia oleinianu skrobiowego uzyskany w wyniku działania α -amylazy i glukoamylazy został zbadany przez Boruczkowską i wsp. [6]. Zauważono, że wraz ze wzrostem masy cząsteczki polisacharydu estry stają się bardziej odporne na działanie amylaz. Podatność na działanie enzymów amylolitycznych jest cechą pożądaną w przypadku estrów skrobiowych, produkowanych jako materiał opakowaniowy. Surowiec łatwo rozkładany przez amylazy szybko ulega degradacji i nie obciąża środowiska. Natomiast estry skrobiowe kwasów tłuszczowych wykazujące oporność na działanie hydrolityczne enzymów amylolitycznych mogą być zastosowane jako składniki dodatkowe żywności, np. bazy do produkcji gum do żucia [26]. Biodegradowalność powłok wytworzonych na bazie estrów skrobi i kwasów tłuszczowych zależy od wartości DS oraz długości łańcucha acylowego. Wysoki stopień podstawienia długołańcuchowymi kwasami tłuszczowymi powoduje wydłużenie czasu rozkładu filmów [1].

Podsumowanie

Przyłączenie do cząsteczki skrobi reszty kwasu tłuszczowego skutkuje powstaniem związku o charakterze amfifilowym, co pozwala znacząco zwiększyć spektrum wykorzystania polimeru w różnych dziedzinach przemysłu. Finalne właściwości estrów zależne są m.in. od stopnia podstawienia skrobi, długości przyłączonego łańcucha acylowego oraz metody syntezy. Z punktu widzenia technologii żywności nowe zastosowanie estrów skrobi i kwasów tłuszczowych jako stabilizatorów i zagęstników związane są głównie ze zwiększoną lepkością jej roztworów, zmienioną wodochłonnością oraz rozpuszczalnością. Ze względu na amfifilowy charakter estry mogą być również wykorzystywane jako emulgatory oraz nośniki w mikrokapsułkach. Plastyfikujący efekt przyłączonych kwasów zwiększa stabilność termiczną i wpływa na poprawę właściwości mechanicznych modyfikowanej skrobi, co sprawia, że może ona pełnić funkcję biodegradowalnej powłoki opakowaniowej. Poza branżą spożywczą estry skrobi

i kwasów tłuszczowych mogą znaleźć zastosowanie z przemyśle farmaceutycznym, biomedycznym oraz kosmetycznym.

Badania zostały sfinansowane z dotacji przyznanej przez MNiSW na działalność statutową

Literatura

- [1] Aburto J., Alric I., Thiebaud S., Borredon E., Bikiaris D., Prinos J.: Synthesis, characterization, and biodegradability of fatty-acid esters of amylose and starch. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, **74**, 1440-1451.
- [2] Aburto J., Hamaili H., Mouysset-Baziard G., Senosq F., Alric I., Borredon E.: Free-solvent synthesis and properties of higher fatty esters of starch. Part 2. *Starch/Stärke*, 1999, **51 (8-9)**, 302-307.
- [3] Bikiaris D., Aburto J., Alric I., Borredon E., Botev M., Betchev C.: Mechanical properties and biodegradability of LDPE blends with fatty-acid esters of amylose and starch. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, **71**, 1089-1100.
- [4] Biswas M., Shorgen R.L., Willett J.L.: Ionic liquid as a solvent and catalyst for acylation of maltodextrin. *Ind. Crop. Prod.*, 2009, **30 (1)**, 172-175.
- [5] Boruczowska H., Boruczowski T., Leszczyński W., Tomaszewska-Ciosk E., Miedzianka J., Drożdż W., Regiec P.: The obtaining of starch- and oleic acid-based ester and its properties. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2012, **4 (83)**, 98-107.
- [6] Boruczowska H., Leszczyński W., Boruczowski T., Ratajczyk F., Tomaszewska-Ciosk E., Zdybel E., Drożdż W., Stencel P.: Wybrane właściwości estrów frakcjonowanej skrobi ziemniaczanej i kwasu oleinowego. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.*, 2010, **557**, 383-395.
- [7] Fang J., Fowler P., Tomkinson J., Hill C.: A investigation of the use of recovered vegetable oil for the preparation of starch thermoplastics. *Carbohydr. Polym.*, 2002, **50**, 429-434.
- [8] Fang J., Fowler P., Tomkinson J., Hill C.: The preparation and characterization of a series of chemically modified potato starches. *Carbohydr. Polym.*, 2002, **47**, 245-252.
- [9] Ferrer M.C., Plou F., Cruces M., Fuentes G., Parra J., Ballesteros J.: Comparative surface activities of di- and trisaccharide fatty acid esters. *Langmuir*, 2002, **18 (3)**, 667-673.
- [10] Fortuna T., Rożnowski J.: Skrobie modyfikowane chemicznie, ich właściwości i zastosowanie. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2002, **2 (31)**, 16-29.
- [11] Fringant C., Rinaudo M., Foray M., Bardet M.: Preparation of mixed esters of starch or use of an external plasticizer: Two different ways to change the properties of starch acetate films. *Carbohydr. Polym.*, 1998, **35**, 97-106.
- [12] Gomes M., Ribeiro A., Malafaya P., Resis R., Cunha A.: A new approach based on injection moulding to produce biodegradable starch-based polymeric scaffolds: Morphology, mechanical and degradation behaviour. *Biomaterials*, 2001, **22 (9)**, 883-889.
- [13] Horchani H., Chaabouni M., Gargouri Y., Sayari A.: Solvent-free lipase-catalyzed synthesis of long-chain starch esters using microwave heating: Optimization by response surface methodology. *Carbohydr. Polym.*, 2010, **79**, 466-474.
- [14] Ibanoglu E.: Rheological behaviour of whey protein stabilized emulsions in the presence of gum arabic. *J. Food Eng.*, 2002, **109**, 373-377.
- [15] Junistia L., Sugih A.K., Manurung R., Picchioni F., Janssen L., Heeres H.: Experimental and modeling studies on the synthesis and properties of higher fatty esters of corn starch. *Starch/Stärke*, 2009, **61**, 69-80.
- [16] Kapusniak J., Siemion P.: Thermal reactions of starch with long-chain unsaturated fatty acids. Part 2: Linoleic acid. *J. Food Eng.*, 2007, **78**, 323-332.
- [17] Kapusniak J.: Thermal reaction of starch with long-chain unsaturated fatty acids. Part 1. Oleic acid. 12th International Starch Convention: "Starch: progress in structural studies, modifications and applications", Cracow-Moscow, 2004, pp. 449-464.

- [18] Kshirsagar A., Singhal R.: Optimization of starch oleate derivatives from native corn and hydrolyzed corn starch by response surface methodology. *Carbohydr. Polym.*, 2007, **69**, 455-461.
- [19] Leszczyński W.: Zastosowanie skrobi modyfikowanych w przemyśle spożywczym. *Przeg. Piek. Cuk.*, 2006, **5 (54)**, 54-56.
- [20] Liebert T., Nagel M.C.V., Jordan T., Heft A., Grunler B., Heinze T.: Pure, transparent-melting starch esters: Synthesis and characterization. *Macromol. Rapid Comm.*, 2011, **32**, 1312-1318.
- [21] Muljana H., Knoop S., Keijzer D., Picchioni F.: Synthesis of fatty acid starch esters in supercritical carbon dioxide. *Carbohydr. Polym.*, 2010, **82**, 346-354.
- [22] Pałacha Z., Sitkiewicz J.: Temperatura przemiany szklistej – parametr stabilności żywności. *Przem. Spoż.*, 2008, **62 (9)**, 32-37.
- [23] Qiao L., Qu-Ming G., Cheng H.: Enzyme catalyzed synthesis of hydrophobically modified starch. *Carbohydr. Polym.*, 2006, **66 (1)**, 135-140.
- [24] Rajan A., Abraham E.: Enzymatic modification of cassava starch by bacterial lipase. *Bioproc. Biosyst. Eng.*, 2006, **29**, 65-71.
- [25] Rajan A., Prasad V., Abraham E.: Enzymatic esterification of starch using recovered coconut oil. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2006, **39**, 265-272.
- [26] Rajan A., Sudha J., Abraham E.: Enzymatic modification of cassava starch by fungal lipase. *Ind. Crop. Prod.*, 2008, **27**, 50-59.
- [27] Shorgen R., Biswas A., Willett J.: Preparation and physical properties of maltodextrin stearates of low to high degree of substitution. *Starch/Starke*, 2010, **62**, 333-340.
- [28] Stępień A., Witczak T., Witczak M., Grzesik M.: Metody syntezy estrów skrobi i kwasów tłuszczowych. *Przem. Chem.*, 2015, **11 (94)**, 2010-2015.
- [29] Thiebaud S., Aburto J., Alric I., Borredon E., Bikiaris D., Prinos J.: Properties of fatty-acid esters of starch and their blends with LDPE. *J. App. Polym.*, 1997, **65 (4)**, 705-721.
- [30] Udomrati S., Gohtani S.: Enzymatic esterification of tapioca maltodextrin fatty acid ester. *Carbohydr. Polym.*, 2014, **99**, 379-384.
- [31] Varavinit S., Chaokasem N., Shobsngob S.: Studies of flavor encapsulation by agents produced from modified sago and tapioca starches. *Starch/Starke*, 2001, **53 (6)**, 281-287.
- [32] Walkowski A., Lewandowicz G.: Skrobie modyfikowane, właściwości technologiczne i zakres stosowania. *Przem. Spoż.*, 2004, **5**, 49-51.
- [33] Walkowski A., Olesienkiewicz A.: Kryteria doboru skrobi modyfikowanych w przetwórstwie żywności. *Przem. Spoż.*, 2005, **59 (8)**, 54-57.
- [34] Winkler H., Vorweg W., Wetzel H.: Synthesis and properties of fatty acid starch esters. *Carbohydr. Polym.*, 2013, **98**, 208-216.
- [35] Xin J., Wang Y., Liu T., Lin K., Chang L., Xia C.: Biosynthesis of corn starch palmitate by lipase Novozym 435. *Int. J. Mol. Sci.*, 2012, **13**, 7226-7236.
- [36] Yan Y., Bornscheuer U., Cao L., Schmid R.: Lipase-catalyzed solid-phase synthesis of sugar fatty acid esters. Removal of by products by azeotropic distillation. *Enzyme Microb. Tech.*, 1999, **25**, 725-728.
- [37] Zhou M., Robards K., Glennie-Holmes M., Helliwell S.: Structure and pasting properties of oat starch. *Cereal Chem.*, 1998, **75**, 273-281.

PROPERTIES OF FATTY ACID ESTERS OF STARCH

S u m m a r y

The objective of the research study was to discuss the effect of substituting starch with residues of monocarboxylic or dicarboxylic aliphatic acids on the basic starch properties appearing significant in food technology. The effect was discussed of the degree of substitution and of the chain length of acid residue on the properties of the preparations produced as were the effects of starch modification on starch solubility in water and organic solvents, on the water absorption and thermal resistance of unprocessed starch

(powder) as well as on the viscosity, surface activity, thermal stability, susceptibility to enzyme action, and the ability to form a coating (suspension, gruel or gel). Moreover, potential uses were presented of starch esters in the food and food-related industries. Based on the reference literature review, it was confirmed that linking a fatty acid residue to a starch particle resulted in the formation of an amphiphilic-like compound and made it possible to significantly increase the range of polymer applications in various industrial branches. From the point of view of food technology, the new use of starch esters and fatty acids as stabilisers and thickeners is associated, mainly, with a higher viscosity of their solutions, the changed water absorption and solubility. Because of their amphiphilic character, the esters can be also used as emulsifiers and coating agents in microcapsules. The plasticization effect of the linked fatty acid increases the thermal stability and improves mechanical properties of modified starch; thus, the modified starch can play a role of a biodegradable packaging film.

Key words: starch esters, fatty acids, modified starch, new use of starch ☒