

TERESA FORTUNA, JACEK ROŻNOWSKI

## SKROBIE MODYFIKOWANE CHEMICZNIE, ICH WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE

### Streszczenie

W pracy dokonano przeglądu literatury na temat wybranych metod chemicznej modyfikacji skrobi, które stosuje się celem poprawienia właściwości użytkowych skrobi naturalnych. Skrobie poddaje się różnym reakcjom takim jak: estryfikacja, eteryfikacja i utlenianie. Uzyskiwane preparaty modyfikowane odznaczają się pożądanymi właściwościami funkcjonalnymi. Zastosowanie skrobi modyfikowanych daje wiele korzystnych efektów technologicznych. W przemyśle spożywczym pełnią one rolę zagęstników i stabilizatorów. Jednak przy ich stosowaniu należy zachować bezpieczną dawkę, zgodną z aktualnymi zaleceniami zdrowotnymi i żywieniowymi. Skrobie modyfikowane są używane również do celów niespożywczych np. w przemyśle włókienniczym, papierniczym, farmaceutycznym czy też kosmetycznym.

### Wprowadzenie

Skrobia jest substancją bardzo rozpowszechnioną w przyrodzie i substratem przetwórczym w przemyśle spożywczym. Właściwości fizykochemiczne i funkcjonalne skrobi natywnych ograniczają ich wykorzystanie w przemyśle, szczególnie spożywczym. Z tego względu skrobię natywną poddaje się fizycznej i chemicznej modyfikacji, nadając jej pożądaną właściwość fizykochemiczną i funkcjonalną, tj. rozpuszczalność, teksturę, konsystencję oraz trwałość podczas przechowywania [15].

Skrobia modyfikowana, zgodnie z normą PN - 87/A - 74820 [58] odpowiadającą normie międzynarodowej ISO 1227/1979, jest to skrobia naturalna obrabiana w sposób zmieniający jedną lub więcej jej początkowych właściwości fizycznych lub chemicznych.

Chemiczna modyfikacja skrobi polega głównie na podstawieniu grup hydroksylowych jednostek glukozy lub ich utlenieniu. Obecność wolnych grup hydroksy-

lowych w skrobi umożliwia wprowadzenie maksymalnie trzech podstawników do każdej jednostki glukozowej. Wyróżnikiem tego procesu jest pojęcie stopnia podstawienia (DS), który podaje liczbę wprowadzonych grup funkcyjnych, licząc na jedną jednostkę glukozową, bez względu na położenie grupy funkcyjnej w tej jednostce. W przypadku większości skrobi handlowych wynosi on ok. 0,1 [84].

Jeżeli czynnik modyfikujący jest związkiem wielofunkcyjnym, to jedna jego cząsteczka może brać udział w reakcjach z jednostkami glukozowymi znajdującymi się w różnych łańcuchach skrobiowych i jest to tzw. reakcja sieciowania. Utworzone wiązania poprzeczne wspomagają – występujące między łańcuchami skrobi - wiązania wodorowe, przez co cząsteczki te stają się bardziej odporne na oddziaływania chemiczne i mechaniczne [83].

### Chemiczna modyfikacja skrobi na drodze estryfikacji

W reakcji skrobi z czynnikami estryfikującymi można wprowadzić zarówno do amylozy jak i amylopektyny grupy kwasowe tworząc tzw. **estry skrobiowe** [84]. Estryfikacja skrobi zachodzi zarówno z kwasami organicznymi jak i nieorganicznymi (estryfikacja bezpośrednia) oraz ich pochodnymi i bezwodnikami (estryfikacja metodami pośrednimi). Znane są estry skrobi z kwasem mrówkowym, octowym, propionowym, trichlorooctowym, glioksalowym (oksoetanowym) oraz estry z wyższymi kwasami tłuszczowymi [64]. Estryfikowane w ten sposób kwasy nieorganiczne mogą tworzyć azotany (tzw. nitroskrobia), siarczany, fosforany, borany i arseniany skrobiowe [5, 30, 77, 84].

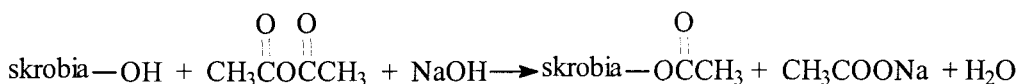
Klasycznym przykładem estryfikacji skrobi jest reakcja z kwasem mrówkowym, który estryfikuje skrobię w temperaturze pokojowej bez dodatku mocnych kwasów jako katalizatorów [84].



Reakcja ta jest katalizowana przez proton kwasu mrówkowego i przebiega poprzez utworzenie jonów oksoniowych i karboniowych. Powstałe kationy oddziałują na grupy hydroksylowe skrobi z wydzieleniem cząsteczki wody. Ponieważ formylowanie skrobi zachodzi w temperaturze pokojowej bez dodatku mocnych kwasów, efekty degradacyjne są zminimalizowane [44, 84].

**Acetylowanie** skrobi polega na ogrzewaniu skrobi z bezwodnikiem kwasu octowego w środowisku bezwodnym, takim jak pirydyna lub lodowaty kwas octowy.

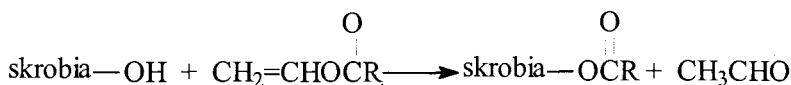
Najczęściej jednak acetylowanie prowadzi się w zawiesinie wodnej poprzez działanie bezwodnikiem octowym lub octanem winylu w środowisku alkalicznym [36, 65]. Etapem pośrednim jest prawdopodobnie powstanie zasadowego kompleksu skrobi, który reaguje z bezwodnikiem kwasowym [1].



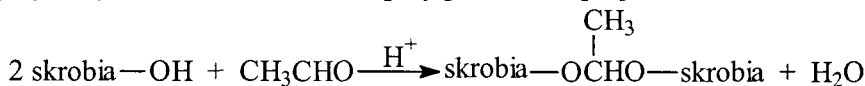
Najwyższą wydajność reakcji acetylowania skrobi w alkalicznym środowisku wodnym uzyskuje się stosując zawiesinę o wysokiej zawartości skrobi w wodzie (1:1,5), (m/m) przy utrzymaniu pH reakcji w granicach 9-10. Wydajność reakcji szybko obniża się po zmniejszeniu stężenia skrobi w zawieszynie wodnej, jak również prowadzeniu reakcji przy pH poniżej 8 lub powyżej 10. Mniejszy wpływ na wydajność reakcji wywierają temperatura i stężenie dodawanego roztworu wodorotlenku sodu [44]. Łagodne warunki estryfikacji nie powodują depolimeryzacji skrobi, co jest ważne do otrzymania produktu o określonych cechach fizykochemicznych [40].

Wyłącznie pierwszorzędowe grupy hydroksylowe skrobi ulegają acetylowaniu do stopnia podstawienia 0,024, a przy wyższym - również drugorzędowe [44]. Kleiki otrzymane ze skrobi acetylowanej o niskim stopniu podstawienia wykazują mniejszą tendencję do retrogradacji i synerazy. Znajdują one zastosowanie w przemyśle spożywczym i włókienniczym [36].

W reakcji skrobi z estrami alkoholu winylowego i kwasów alkilowych oraz arylowych - zachodzącej w środowisku wodnym w obecności zasady - produktem ubocznym jest aldehyd octowy [65]:

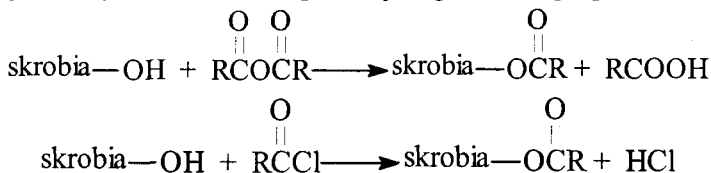


Aldehyd octowy jest usuwany z mieszaniny reakcyjnej przez wymycie albo jest wykorzystywany do sieciowania skrobi przy pH 2,5-3,5 [65]:

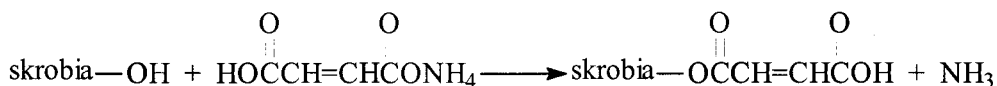


Otrzymane połączenia acetylowe są odporne na środowisko alkaliczne, a wrażliwe na środowisko kwaśne [84].

W modyfikacji skrobi bezwodnikiem i chlorkami kwasowymi konieczne jest dodanie substancji zdolnych do wiązania powstającego kwasu [84]:



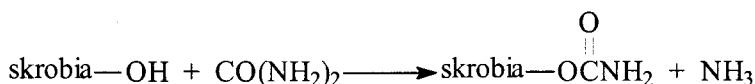
Estryfikacja poprzez ogrzewanie z dizasadowymi amoniakalnymi solami kwasów wielokarboksylowych np. maleinianem czy cytrynianem amonu [50] powoduje wydzielanie się amoniaku:



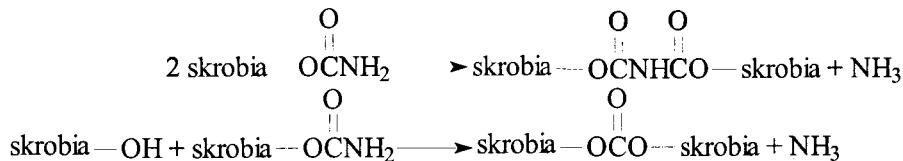
W estryfikacji skrobi znajdują również zastosowanie związki guanidyny i kwasów mono- i dikarboksylowych. Produktami są estry odpowiednio: pojedyncze i usieciowane [70].

Pochodne kwasów aromatycznych [57], kwasów karboksylowych o dłuższym łańcuchu [50, 69], reagują analogicznie. Jeżeli czynnikiem modyfikującym jest bezwodnik kwasu dikarboksyłowego o liczącej do 20 atomów węgla grupie alkilowej lub aryłowej, to jego jednopodstawiona pochodna będzie zawierać duże ugrupowanie hydrofobowe, a wolna grupa karboksylowa stanowić będzie fragment hydrofilowy [12, 71]. Zwiększoną termostabilność takiej skrobi można uzyskać tworząc sól wapniową, w której jony wapnia tworzą wiązania sieciujące pomiędzy grupami karboksylowymi [7].

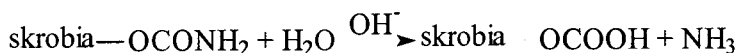
**Karbaminiany** skrobi otrzymuje się przez ogrzewanie skrobi z mocznikiem (lub dicyjanodiamidem, formamidem czy heksametylenotetraaminą) w środowisku silnie kwaśnym [45] lub działając na skrobię mieszaniną zawierającą kwas fosforowy(V), siarczan(VI) magnezu oraz amidy [45, 49]. Do reakcji skrobi z mocznikiem w środowisku kwaśnym (pH 2–4) konieczna jest obecność kwasów nieorganicznych, takich jak kwas siarkowy(VI), solny, fosforowy(V) lub dodatek soli tych kwasów [36, 45, 49].



Prowadząc reakcję w stanie stałym na gorąco (temp. 160-170°C) można otrzymać dodatkowo produkty usieciowane, a wzrost stężenia mocznika powoduje zmniejszenie procentowej ilości wbudowanego azotu [31]:



W środowisku zasadowym karbaminiany ulegają hydrolizie [23]:



Karbaminiany skrobi uzyskane w wyniku działania na skrobię mieszaniną zawierającą kwas fosforowy(V), mocznik oraz wodor- lub diwodorofosforan sodu czy potasu przy pH poniżej 4 i po obróbce termicznej dają produkty rozpuszczalne w zimnej wodzie o bardzo wysokiej lepkości [49].

Reakcja estryfikacji skrobi mocznikiem w środowisku kwaśnym daje w efekcie mieszaninę karbaminianów i fosforanów skrobi stanowiących środek klejący używany w przemyśle papierniczym i włókienniczym [49].

**Nitroskrobię** (azotan skrobi) uzyskał po raz pierwszy w 1833 r. Braconnot, który otrzymał znitrowany produkt rozpuszczając mąkę ziemniaczaną w stężonym kwasie azotowym(V), a następnie wytrącając go wodą. Skrobię można nitrować – podobnie jak celulozę – mieszaniną kwasu azotowego(V) i siarkowego(VI) [77]. Stabilność nitroskrobi można poprawić przez zmieszanie z solami amonowymi czy amoniakiem [7]. W czasie nitrowania zachodzi niewątpliwie degradacja skrobi pod wpływem hydroliżującego działania kwasu azotowego(V). Tą silną degradacją tłumaczy się fakt, że lepkość roztworów nitroskrobi jest niewielka, niezależnie od sposobu jej otrzymania. Degradacja nitroskrobi jest również znaczna, jeżeli skrobię nitruje się mieszaniną kwasu azotowego(V) i siarkowego(VI), natomiast zastosowanie mieszaniny nitrującej utworzonej z kwasu azotowego(V) i ortofosforowego(V) daje lepkość produktu blisko 2 razy większą niż pod wpływem mieszaniny kwasu azotowego(V) i siarkowego(VI) [77].

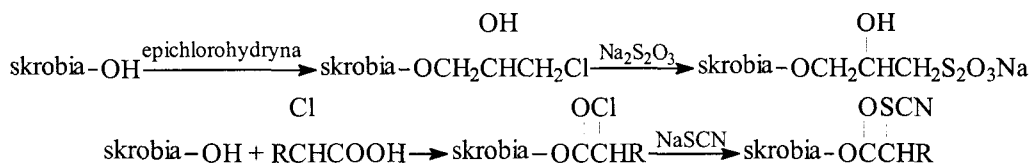
Najobszerniejsze badania nad otrzymywaniem, oczyszczaniem i właściwościami nitroskrobi wykonał Urbański [77], który stwierdził, iż produkt nitrowania skrobi nie jest substancją jednolitą. Pod wpływem nitrowania nitroskrobi w alkoholu można ją rozfrakcjonować na frakcję rozpuszczalną o małej zawartości azotu i nierozpuszczalną zawierającą do 13,9% azotu.

Skrobię można nitrować również parami tlenu azotu(V) w strumieniu powietrza, albo w kwasie azotowym(V) [84]. Nitroskrobia wykazuje właściwości wybuchowe i jest stosowana jako składnik mieszanin wybuchowych w górnictwie oraz do celów wojskowych [77].

Azotany(III) skrobi otrzymuje się w reakcji skrobi z tlenkiem azotu(IV). Znajdują one zastosowanie w produkcji azotanów(V) i siarczanów skrobiowych [62].

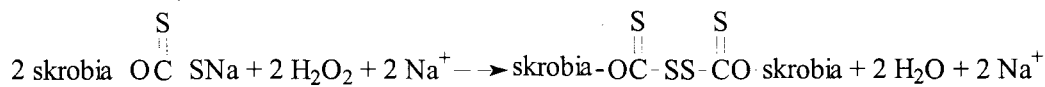
**Siarczany skrobi** uzyskuje się działając na skrobię kwasem siarkowym(VI), tlenkiem siarki(IV) lub siarki(VI) [5]. Do modyfikacji można stosować również kwas chlorosulfonowy [5] i jego pochodne [4]. Powstałe estry są trwałe w środowisku alkalicznym i mają wiele zastosowań: mogą służyć jako koloidy ochronne, dodatki zwiększające lepkość kleju i jako środek heparynopodobny. Heparyna jest znana ze swoich antykoagulacyjnych i antypeptyzacyjnych właściwości, a taki rodzaj aktywności wykazują także skrobie siarczanowe. Związki te obniżają poziom cholesterolu i hamują rozwój arteriosklerozy [76].

**Skrobię tiosiarczanową** uzyskuje się w wyniku działania na skrobię epichlorohydryną, następnie tiosiarczanem sodu, natomiast **skrobię tiocyjanianową** – odpowiednio: kwasem  $\alpha$ -halogenokarboksylovym i tiocyjanianem sodu [5].



W reakcji z disiarczkiem węgla w alkaliach (NaOH, KOH) skrobia tworzy tzw. **ksantogeniany** (skrobia - OCSS - Metal). Stopień podstawienia grupami ksantogenianowymi zależy od temperatury, czasu trwania reakcji i stężenia zasad użytych do reakcji. Ksantogenian skrobi jest efektywnym zbieraczem jonów metali ciężkich z wód i ścieków [81]. Sole skrobi ksantogenowej i metali alkalicznych są używane w przemyśle papierniczym. Estry skrobi ksantogenowej służą jako dodatki podnoszące wytrzymałość papieru i jego wodochłonność. Polimeryzacja i kopolimeryzacja z alkenami daje gumy, żywice i elastomery [5].

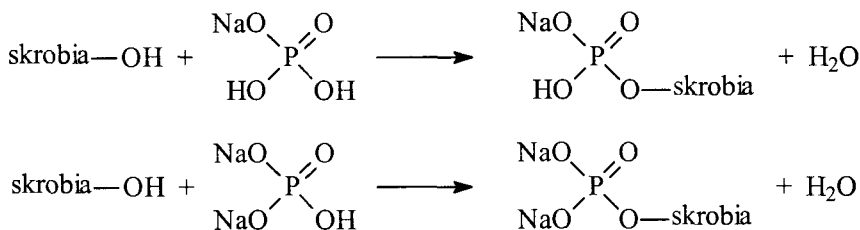
Natomiast **skrobię ksantydową** otrzymuje się przez utlenianie skrobi ksantogenowej przy użyciu chloranu(I) sodu, azotanu(III) sodu, natlenku wodoru [5, 82]:



Usieciowaną skrobię ksantogenianową można też wytworzyć w reakcji z jodem, chlorem, chlorkiem cynku czy żelaza(III) [61]. Stosowana jest ona jako dodatek do papieru, gum i włókien sztucznych. Inną metodą sieciowania jest wykorzystanie kwasowych właściwości grupy ksantogenianowej. Do połączenia niezależnych łańcuchów skrobiowych można wykorzystać związki reagujące z kwasami, np. poliaminy [39].

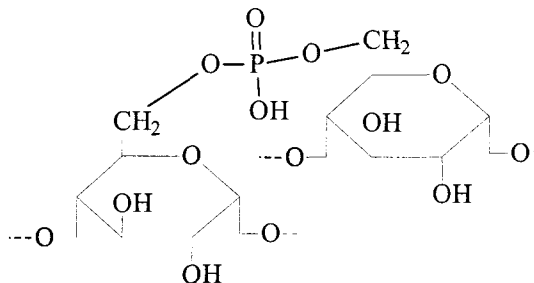
**Fosforany skrobiowe** otrzymuje się w wyniku kowalencyjnego wbudowania do skrobi reszt kwasu ortofosforowego [28]. Zależnie od ilości wiązań utworzonych przez jeden fosforan rozróżnia się fosforany mono- i diskrobiowe.

**Fosforany monoskrobiowe** otrzymuje się przez zmieszanie skrobi z wodorodiwodorooortofosforanami(V) [11, 52] i wyprażenie w temperaturze 120-170°C.

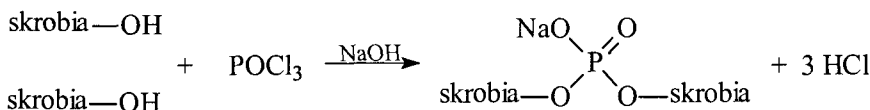


Fosforany skrobiowe pęcznią w zimnej wodzie i dają wysokolepkie dyspersje [32, 53], a uzyskiwane żele są odporne na zamrażanie i rozmrażanie. W przemyśle spożywczym pełnią rolę zagęstników i stabilizatorów [15, 59, 68].

W fosforanach diskrobiowych grupy ortofosforanowe umieszczone w cząsteczce stanowią mostek łączący sąsiednie łańcuchy skrobiowe [34].



Czynnikiem sieciującym może być trichlorek tlenek fosforu [18, 83]:



Wysokofosforylowane skrobie (DS ok. 1) można uzyskać w reakcji skrobi z tlenkiem fosforu(V) w benzenie [42].

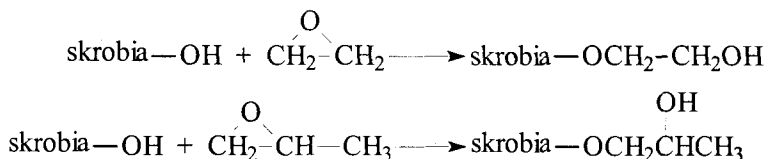
Fosforany diskrobiowe, jako preparaty zagęszczające i wiążące, mają szerokie zastosowanie w produkcji koncentratów spożywczych [32, 37].

Opierając się na wielkościach stałych dysocjacji kwasów polifosforowych, Lim i Seib [38] przedstawili mechanizm reakcji tripolifosforanu sodu (STPP) i trimetafosforanu (STMP) ze skrobią. W warunkach silnie alkalicznych, przy udziale tripoli ( $\text{pH} > 10$ ) oraz trimetafosforanu ( $\text{pH} > 8$ ) powstają diestry. Przy mniejszym stężeniu jonów hydroksylowych (odpowiednia  $\text{pH} < 9$  i  $\text{pH} < 7$ ) powstają monoestry.

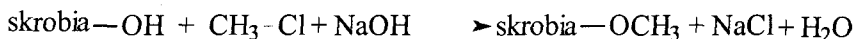
Regulując odpowiednio ilość wiązań poprzecznych można otrzymać zagęstniki o dużej stabilności. Fosforany diskrobiowe są odporne na wysokie temperatury oraz stabilne podczas zamrażania i rozmrażania bez wykazywania zjawiska retrogradacji i synerazy [59].

### Eteryfikacja skrobi

Jeżeli do modyfikacji skrobi zastosowane zostają epoksyzwiązki - w postaci tlenku lub halohydryny [13, 24, 67] - powstają **skrobie hydroksylowe** - np. hydroksyetylowa i hydroksypropylowa:



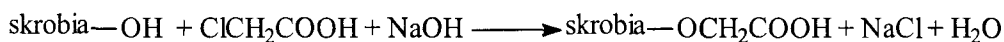
Wiązanie eterowe powstaje również podczas reakcji z halogenowanymi pochodnymi alkilowymi:



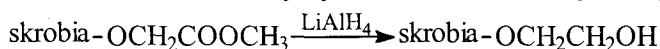
W przypadku reakcji z tlenkiem etylenu lub epichlorohydryną, przyłączona grupa hydroksylowa może wejść w reakcję z następną cząsteczkę substratu wydłużając łańcuch [2, 27].

Skrobie hydroksyetylowe są stosowane w farmakologii [19].

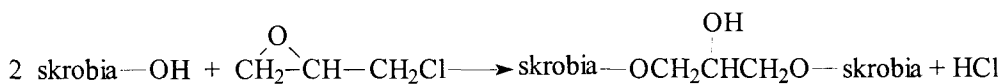
Tlenki alkilowe halohydryny i halogenopochodne umożliwiają przyłączenie większego ugrupowania do łańcucha skrobiowego: chlorowcokwasy karboksylowe tworzą anionowe karboksylskrobie (np. karboksymetylowe) [22]:



Silne reduktory (np.  $\text{LiAlH}_4$ ) są w stanie przekształcić pochodne karboksylowe w alkoholowe, tworząc nową metodę otrzymywania m.in. skrobi hydroksyetylowej [72]:



Właściwości eterów skrobiowych zależą od rodzaju użytego czynnika eteryfikującego, warunków reakcji i stopnia podstawienia. Zastosowanie do procesu eteryfikacji czynnika difunkcyjnego, jakim jest epichlorohydryna, prowadzi do powstania dieteru gliceryny [27, 29]:

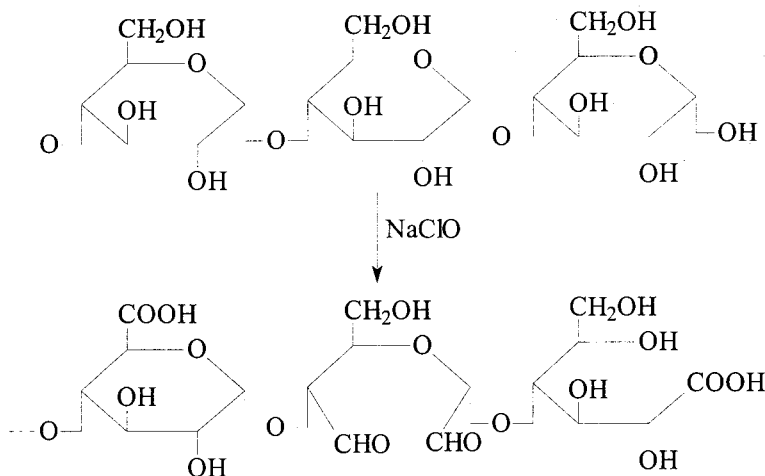


Skrobia modyfikowana epichlorohydryną kleikuje dopiero w podwyższonej temperaturze, a utworzone kleiki są stabilne [36], przy czym lepkość produktów modyfikowanych w warunkach kwaśnych (pH ok. 3) jest znacznie wyższa niż w przypadku zastosowania środowiska obojętnego [56].

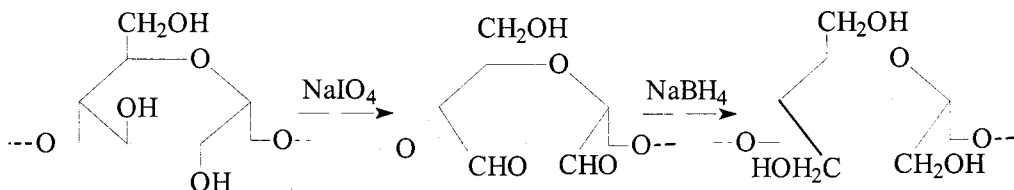
### Skrobie modyfikowane uzyskiwane na drodze utleniania

Utlenianie skrobi może przebiegać w różnorodny sposób, w zależności od zastosowanego czynnika utleniającego. Najczęściej utlenianie prowadzi się chloranem(I) sodu w środowisku zasadowym [8, 9, 46, 47], z bromkiem sodu i/lub chlorkiem kobaltu(II) jako katalizatorem [33]. Podczas modyfikacji zachodzą równocześnie procesy hydrolizy skrobi oraz utleniania z wytworzeniem grup karboksylowych, aldehydowych i ketonowych [20]:

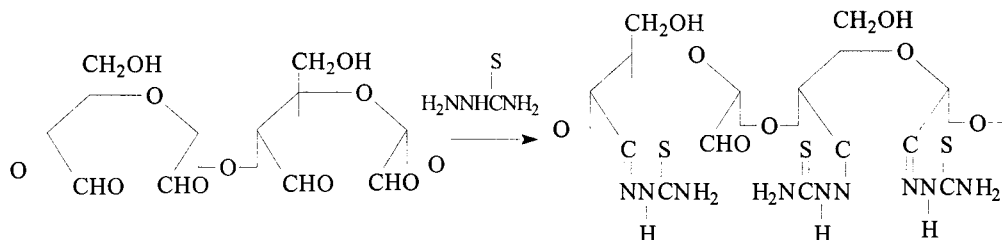




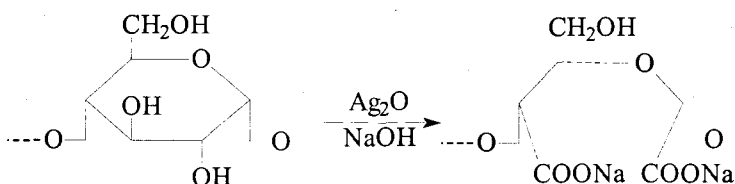
Skrobia utleniona odznacza się mniejszą lepkością niż skrobia naturalna, wykazuje również mniejszą skłonność do retrogradacji i zwiększenie przejrzystości [48]. Utlenianie skrobi kwasem metajodowym(VII) lub metajodanem(VII) [17] prowadzi do rozerwania pierścieni glukopiranozowych i w efekcie do otrzymania skrobi dialdehydowej, która może zostać następnie zredukowana do polialkoholu [66]:



Skrobie dialdehydowe ulegają reakcjom typowym dla aldehydów - w środowisku zasadowym ulegają reakcji Canizarro połączonej z degradacją do di- i tetrawęglowych hydroksykwasów, a wewnętrzna reakcja pomiędzy grupami aldehydowymi C2 i C3 zachodzi w niewielkim stopniu [79]. Mogą również zostać utlenione do dikarboksyłowych przez kwas chlorowy(II) [54] lub tworzyć m.in. tiosemikarbazony skrobi [3, 74], wykorzystywane jako środki bakterio- i grzybobójcze:



Zastosowanie jako utleniacza tlenku srebra(I) w środowisku zasadowym prowadzi do powstania dwóch grup karboksylowych [35]:



Pochodna dikarboksylowa powstaje również w reakcji skrobi z układem: nadtlenek wodoru/wolframian(VI), w środowisku silnie kwaśnym (pH 2) [14].

Do utleniania skrobi można stosować również ozon. Zastosowanie bezpośredniego źródła ozonu pozwala uniknąć żmudnego procesu oczyszczania produktu [51].

Po utlenieniu skrobi oktaoksodisiarczanem(VI) potasu ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) większą liczbą zmienionych grup można zaobserwować w przypadku modyfikacji w środowisku zasadowym [23]. Podobnie zachowuje się skrobia, gdy czynnikiem utleniającym jest nadtlenek wodoru [80]. Z kolei w obecności promieniowania ultrafioletowego proces należy prowadzić w warunkach kwaśnych [25]. Wśród produktów utleniania nadtlakiem przeważają kwas mrówkowy i ditlenek węgla [80].

Utlenienie pierwszorzędowych grup hydroksylowych do aldehydowych, przy zachowaniu niezmienionej struktury pierścienia, umożliwiają sole potasowe kwasu żelazowego(VI) w środowisku silnie zasadowym (pH min. 10) [6], natomiast utlenianie z wykorzystaniem ditlenku azotu(IV) prowadzi do powstania grupy karboksylowej [73].

Zastosowanie kwasu azotowego(V) i uwalnianego katalitycznie tlenu azotu(IV) powoduje degradację skrobi do kwasu szczawiowego [85].

Azotan(V) sodu w kwasie azotowym(V) utlenia pierwszorzędową grupę hydroksylową do karboksylowej, a drugorzędowe w pozycjach 2 i 3 – do ketonowych [76]. Właściwości utleniające wobec skrobi wykazują również oktaoksadifosforany [63], a produkty modyfikacji z tlenkiem chromu(VI), kwasem chromowym(VI) i jego solami wykazują właściwości antykorozyjne [41].

Skrobie utlenione stosuje się do produktów spożywczych [46, 47], w farmakologii [76], a także w przemyśle włókienniczym [33] i papierniczym [21, 55], jako składniki środków czystości [26, 35], substancji spowalniających korozję [41] oraz do produkcji jadalnej folii skrobiowej [8], a zdolność do kompleksowania jonów wapnia stwarza możliwość stosowania ich jako zamienników fosforanów w detergentach [54].

W ostatnich latach dużo uwagi poświęcono metodom modyfikacji skrobi, prowadzącym do otrzymania hydrożeli o dużej zdolności wiązania wody.

**Kopolimeryzacja szczepiona** polega na prowadzeniu polimeryzacji na nośniku skrobiowym. Jednostką podstawową są pochodne winylu zawierające dodatkowe fragmenty nienasycone: akrylonitryl, metakrylany, akryloamid [86].

Rozpoczęcie polimeryzacji może nastąpić po naświetleniu reagentów promieniowaniem jądrowym, ultrafioletowym, lub w obecności katalizatorów redoks: soli ceru(IV), nadtlenu wodoru [43], lub układu  $\text{Ce(IV)/MnO}_4^-$  [10]. Kopolimery znajdują

zastosowanie jako superabsorbenty o niezwyklej wodochłonności m.in. do środków sanitarnych, jako kleje i lakiery, czy też modyfikatory żywic mocznikowo-formaldehadowych.

## Podsumowanie

Podsumowując badania na temat sposobów chemicznej modyfikacji skrobi, należy podkreślić ogromne zainteresowanie przemysłu wykorzystaniem skrobi modyfikowanych.

Różnorodność sposobów modyfikacji skrobi spowodowała pojawienie się na rynku ogromnej ilości preparatów skrobiowych [16, 78], a prowadzenie modyfikacji enzymatycznych i fizycznych umożliwiła otrzymanie preparatów o rozmaitych zastosowaniach [19, 75, 76]. Skrobie modyfikowane zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia [60] zostały zakwalifikowane jako dodatki do żywności spełniające funkcję zagęszczającą i stabilizującą.

## LITERATURA

- [1] Aszalos A., Prey V.: Eine neue Acetylierungsreaktion für Zucker. *Starch/Stärke*, **14(2)**, 1962, 50-52.
- [2] Banks W., Greenwood C.T., Muir D.D.: Studies on hydroxyethyl starch. Part I. *Starch/Stärke*, **24(6)**, 1972, 181-187.
- [3] Barabasz W., Chociej J., Kenit A., Tomasik P.: Thiosemicarbazones of starch dialdehyde and their biological activity. *Starch/Stärke*, **38(4)**, 1986, 129-131.
- [4] Barabasz W., Chociej J., Tomasik P.: Alkanosulfonylated starches. *Starch/Stärke*, **42(7)**, 1990, 271-273.
- [5] Bączkowicz M., Pałasiński M., Tomasik P.: Sulfur containing starches. *Starch/Stärke*, **34(12)**, 1982, 413-421.
- [6] BeMiller J.N., Darling S.D.: Oxidation of carbohydrates. US Pat. 3,632,802, 1972.
- [7] Billmers R.L., Solarek D.B., Tolchinsky M., Ronco D.L., Pasapane J.: Cosmetic compositions containing hydrophobic starch derivatives. US Pat 5,776,476, 1998.
- [8] Boruch M.: Sposób otrzymywania jadalnej folii skrobiowej. PL Pat. 69,806, 1974.
- [9] Boruch M.: Transformations of potato starch during oxidation with hypochlorite. *Starch/Stärke*, **37(3)**, 1985, 91-98.
- [10] Brzozowski Z., Noniewicz K.: Sposób otrzymywania kopolimerów szczepionych skrobi z akrylonitrylem. PL Pat 168,317, 1992.
- [11] Bykova S.T., Łukjanov A.B.: Isledovanije usłowij počuczenija krachmałofosfatov. *Sacharnaja Promiszelnost*, **48(3)**, 1969, 48-51.
- [12] Caldwell C.G., Wurzburg O.B.: Polysaccharide derivatives of substituted dicarboxylic acids. US Pat. 2,661,349, 1953.
- [13] El-Hinnawy S.I., Fahmy A., El-Saied H.M., El-Shirbeeney A.F., El-Sahy K.M.: Preparation and evaluation of hydroxyethyl starch. *Starch/Stärke*, **34(2)**, 1982, 65-68.
- [14] Floor M., Schenk K.M., Kieboom A.P.G., Bekkum van H.: Oxidation of maltodextrins and starch by the system tungstate-hydrogen peroxide. *Starch/Stärke*, **41(8)**, 1989, 303-309.

- [15] Fortuna T.: Skrobie modyfikowane w produkcji żywności, *Żywność Technologia Jakość*, **1(2)**, 1995, 3-7.
- [16] Fortuna T., Juszczak L., Sobolewska J., Bury M.: Właściwości fizykochemiczne skrobi modyfikowanych firmy National Starch & Chemical. *Zeszyty Naukowe AR w Krakowie*, **360(11)**, 1999, 67-75.
- [17] Ghali Y., Youssef A., Said T.: Modification of starch by hydrogen chloride and heat. *Starch/Stärke*, **25(12)**, 1973, 426-429.
- [18] Gotlieb K.F., Woldendorf P.: Einige Eigenschaften von vernetzten Kartoffelstärken. *Starch/Stärke* **19(8)**, 1967, 263-271.
- [19] Greenwood C.T., Muir D.D., Whitcher H.W.: A novel method for the preparation of hydroxyethyl starch for cryoprotection of human red blood cells. *Starch/Stärke*, **27(4)**, 1975, 109-112.
- [20] Grześkowiak M.: Skrobie modyfikowane, ich właściwości i możliwości ich stosowania w przysśle spożywczym, Wyd. Naukowe Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu, 1978, seria Chemia 28.
- [21] Gzyl P., Lewandowicz G., Mączyński M., Szymańska G., Walkowski A.: Skrobiowy środek do sklejanania warstw papieru. PL Pat 169275 B1, 1996.
- [22] Hebeish A., Khalil M.I., Hashem A.: Carboxymethylation of starch and oxidized starch. *Starch/Stärke*, **42(5)**, 1990, 185-191.
- [23] Hebeish A., Refai R., Ragheb A., Abd-El-Thalouth I.: Factors affecting the technological properties of starch carbamate. *Starch/Stärke*, **43(7)**, 1991, 273-280.
- [24] Hagedorn M., Zeise W., Reyle B., Bauer R.: Manufacture of carbohydrate derivatives. US Pat. 1,876,920, 1932.
- [25] Harmon R.E., Gupta S.K., Johnson J.: Oxidation of starch by hydrogen peroxide in the presence of UV-light. Part II. *Starch/Stärke*, **24(1)**, 1972, 8-11.
- [26] Heinzman S.W., Dupont J.S.: C6/C2-C3 oxidized starch as detergent ingredients. US Pat 5,565,556, 1996.
- [27] Hollinger G., Kuniak L., Marchessault R. H.: Thermodynamic aspects of the gelatinization and swelling of crosslinked starch. *Biopolymers*, **13**, 1974, 879-890.
- [28] Jane J., Kasemsuan T., Chen J.F.: Phosphorus in rice and other starches. *Cereal Foods World*. **41(11)**, 1996. 827-832.
- [29] Kartha K.P.R., Srivastava H.C.: Reaction of epichlorohydrin with carbohydrate polymers. Part II. *Starch/Stärke*, **37(9)**, 1985. 297-306.
- [30] Kerr R.W., Cleveland F.C.: Process for preparing inorganic starch esters. US Pat 2,961,440, 1960.
- [31] Khalil M.I., Farag S., Mostafa Kh.M., Hebeish A.: Some studies on starch carbamate. *Starch/Stärke*, **46(8)**, 1994, 312-316.
- [32] Koch H., Bommer H.D., Koppers J.: Analytische Untersuchungen von Phosphatvernetzten Stärken, *Starch/Stärke* **34(1)**, 1982, 16-21.
- [33] Kosicki Z., Gzyl P.: Sposób otrzymywania utlenionej skrobi o niskim stopniu utleniania i stabilnej lepkości. Pat PL. 102,187, 1979.
- [34] Kulicke W.M., Aggour Y.A., Elsabee M.Z.: Preparation, characterisation, and rheological behaviour of starch-sodium trimetaphosphate hydrogels. *Starch/Stärke*, **42(4)**, 1990, 134-141.
- [35] Lamberti V., Kogan S.L.: Process for preparing oxidized carbohydrates and products. US Pat. 3,873,614, 1975.
- [36] Lewandowicz G., Mączyński M.: Chemiczna modyfikacja skrobi, Cz I. *Chemik* **1**, 1990, 9-14.
- [37] Lewandowicz G., Walkowski A., Gawęcki J.: Fosforany skrobiowe - charakterystyka, funkcje technologiczne i żywieniowe. *Przem. Spoż.*, **3**, 1999, 34-37.
- [38] Lim S., Seib P.A.: Preparation and pasting properties of wheat and corn starch phosphates. *Cereal Chem.*, **70(2)**, 1993, 137-144.

- [39] Maher G.G., Russell C.R. Rist C.E.: Crosslinking of starch xanthate. Part I. *Starch/Stärke*, **19(11)**, 1967, 354-358.
- [40] Mark A.M., Mehlretter C.L.: Facile preparation of starch triacetates. *Starch/Stärke*, **24(3)**, 1972, 73-76.
- [41] Martin A.E., Eberman J.W.: Corrosion inhibitor. US Pat. 2,658,817, 1950.
- [42] Marusza K., Tomasik P.: Highly phosphorylated starch. *Starch/Stärke* **42(2)**, 1991, 66-69.
- [43] Matsuda F., Nishida K., Nakamura A.: Water absorbing starch resins. US Pat 4,076,663, 1978.
- [44] Meżyński L.: Acetylowanie skrobi. *Przem. Chem.* 51, 1972, 289-290.
- [45] Meżyński L., Iwanowski W.: 1978. Sposób wytwarzania skrobi modyfikowanej. PL Pat 88,434.
- [46] Meżyński L., Szymankiewicz A.: Sposób otrzymywania skrobi modyfikowanej. PL Pat. 132,401, 1986a.
- [47] Meżyński L., Szymankiewicz A.: Sposób otrzymywania pęczniejącej skrobi modyfikowanej. PL Pat. 134,985, 1986b.
- [48] Meżyński L., Szymankiewicz A.: Skrobie utlenione i ich zastosowanie w przemyśle spożywczym. *Przem. Spoż.* 3, 1988, 85-86.
- [49] Meżyński L., Urbaniak G., Stróżycka H.: Sposób wytwarzania środka klejącego. PL Pat. 149,441, 1990.
- [50] Minkema W.H.: Preparation of starch esters. US Pat. 2,868,780, 1959.
- [51] Nakamura M.: Production of oxidized starch with ozone. JP Pat. 61,040,301, 1986.
- [52] Neukom H.: Phosphate-modified starches and preparation. US Pat. 2,884,412, 1959.
- [53] Nierle W.: Über den Einfluß der Herstellungsbedingungen auf die Eigenschaften phosphatmodifizierter Maisstärken und deren Anwendung. *Starch/Stärke* **21(1)**, 1969, 13-18.
- [54] Nieuwenhuizen M.S., Kieboom A.P.G., Bekkum van H.: Preparation and calcium complexation properties of a series of oxidized polysaccharides. *Starch/Stärke* **37(6)**, 1985, 192-200.
- [55] Nowicki B., Meżyński L., Grześkowiak M.: Sposób wytwarzania skrobi rozpuszczalnej w zimnej wodzie nadającej się do stosowania przy wyrobie papieru. PL Pat. 49,336, 1965.
- [56] O'Dell J.: The use of modified starch in the food industry. W: *Polysaccharides in food*. Red: Blanchard J.M.V., Mitchell J.R. Butterworths London 1979.
- [57] Parametr S.M.: A process of making paper and paper made therefrom using starch anthranilate. US Pat. 3,620,913, 1971.
- [58] PN - 87/A- 74820. Skrobia, pochodne i produkty uboczne. Słownictwo.
- [59] Remiszewski M.: Zagęstniki skrobiowe fosforanowe. *Przem. Spoż.* 40, 1986. 110-111.
- [60] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 27 grudnia 2000 r. *W sprawie wykazu dopuszczalnych ilości substancji dodatkowych i innych substancji obcych dodawanych do środków spożywczych lub używek, a także zanieczyszczeń, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub używkach*. Dz.U. Nr 9 Poz. 72 z dnia 5.02.2001.
- [61] Russell C.R., Buchanan R.A., Rist C.E.: Cellulosic pulps comprising crosslinked xanthate cereal pulps and products made therewith. US Pat. 3,160,552, 1964.
- [62] Schweiger R.: Esters of polyhydroxy polymers and processes for their preparation. KR Pat. 8,001,119, 1980.
- [63] Shepherd J.A., Cohen B., Darbee L.R.: Starch modification with peroxydiphosphate salts. US Pat. 3,547,907, 1970.
- [64] Sikorski Z. (red): *Chemia żywności*. WNT, Warszawa 2000.
- [65] Smith C.E., Tuschhoff J.V.: Acylation of starch and cellulose. US Pat 3,081,296, 1963.
- [66] Srivastava H.C., Ramalingam K.V.: Distribution of hydroxyethyl groups in commercial hydroxyethyl starch. *Starch/Stärke* **19(9)**, 1967, 295-300.

- [67] Sroczyński A., Iwanowski W., Nebesny E.: Obtaining of hydroxypropyl starch derivatives and their properties. *Acta Alimentaria Polonica*. **35(11)**, 1985, 11-20.
- [68] Świdorski F.: Sposób wytwarzania rozpuszczalnej w zimnej wodzie skrobi modyfikowanej fosforanami. PL Pat. 74,513, 1975.
- [69] Teng J., Rha C.: Chewing gum. US Pat. 3,666,492, 1972.
- [70] Tessler M.M., Rutenberg M.W.: Preparation of starch esters. US Pat 3,728,332, 1973.
- [71] Tessler M.M., Wurzburg O.B., Dirscherl T.A.: Alkyl- and alkenyl-sulfosuccinate starchhalf-esters, a method for preparation thereof. US Pat. 4,387,221, 1983.
- [72] Thewlis B.H.: Studies on hydroksyethyl starch. Part 3. *Starch/Stärke* **27(10)**, 1975, 336-338.
- [73] Tihlárík K.: Amino derivatives of starch. *Starch/Stärke* **45(12)**, 1993, 450-452.
- [74] Tomasik P., Chociej J.: Sposób wytwarzania tiosemikarbazonu dialdehydoskrobi. Pat. PL 142,796, 1988.
- [75] Tomasik P.: Skrobie modyfikowane i ich zastosowania. *Przem. Spoż.* **54(4)**, 2000. 16-18.
- [76] Tomita E., Namekata M., Nitta Y., Nawata Y.: Sulphation of reduced product of oxidised starch and its methyl ester. GB Pat. 997,666, 1965.
- [77] Urbański T.: *Chemia i technologia materiałów wybuchowych*. Wyd. MON, Warszawa 1955.
- [78] Walkowski A., Lewadowicz G.: Właściwości użytkowe krajowych spożywczych skrobi modyfikowanych. *Przem. Spoż.* **5**, 1993, 127-129.
- [79] Whistler R.L., Chang P.K., Richards G.N.: Alkaline degradation of periodate-oxidized starch. *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1959, 3133-3136.
- [80] Whistler R.L., Schweiger R.: Oxidation of amylopectin with hydrogen peroxide at different hydrogen ion concentrations. *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1959, 3136-3139.
- [81] Wing R.E., Doane W.M.: Removal of heavy metal ions from aqueous solutions with insoluble crosslinked-starch-xanthates. US Pat. 4,083,783, 1978.
- [82] Wing R.E., Rayford W.E.: Oxidation of insoluble starch xanthate: Stabilization and metal ion removal. *Starch/Stärke* **32(4)**, 1980, 129-132.
- [83] Wurzburg O.B., Szymanski C.D.: Modified starches for the food industry. *J. Agr. Food Chem.* **18(6)**, 1970, 997-1001.
- [84] Wurzburg O.B.: *Modified starches properties and uses*. Boca Raton Florida CRS Press Inc. 1987.
- [85] Xianming J.: Process for making oxalic acid by oxidizing starch with nitric acid and nitrogen dioxide simultaneously. *Chin. Pat.* 1,047,854, 1990.
- [86] Zilkha A., Teit B., Bar-Num A.: Anionic graft polymerization of vinyl monomers on natural polyhydroxy compounds, their derivatives and on synthetic polyhydroxy polymers. US Pat. 3,341,483, 1967.

## CHEMICALLY MODIFIED STARCHES, THEIR PROPERTIES AND USES

### Summary

In this paper the review of literature on some methods of chemical modification of starch, which were used to improve utility properties of native starch, was presented. Starch was subjected to different reactions, like esterification, etherification, oxidation. Obtained modified preparations were characterised by desire functional properties. The application of modified starches gives many demanded profitable technological effects. In food industry they play role of stabilisers and thickening agents. They may be used only in such quantities, that are allowed by health and nutritional recommendations. Modified starches are used also in non food application i.e.: textile, paper, pharmaceutical or cosmetics industries.

