

NIEKTÓRE WŁAŚCIWOŚCI PRODUKTU OTRZYMANEGO W WYNIKU DZIAŁANIA CHLORKU KWASU KAPRYLOWEGO NA ACETYLOWANĄ SKROBIĘ ZIEMNIACZANĄ

*Hanna Boruckowska¹, Wacław Leszczyński¹, Jarosław Panek²,
Tomasz Boruckowski¹, Ewa Zdybel¹*

¹ Katedra Technologii Rolnej i Przechowalnictwa, Akademia Rolnicza we Wrocławiu

² Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski we Wrocławiu

Wstęp

W niemal wszystkich dziedzinach gospodarki stosowana jest skrobia po dostosowaniu jej właściwości do określonego sposobu użytkowania. W celu uzyskania odpowiednich właściwości takich jak określona konsystencja, wysoka odporność na działanie różnych czynników zewnętrznych itp. poddaje się skrobię modyfikacjom. Wyróżnić można trzy zasadnicze grupy metod modyfikacji skrobi: metody fizyczne, chemiczne i biochemiczne; stosowane są również kombinacje tych metod.

Najefektywniejszą metodą uzyskiwania zmian właściwości skrobi jest jej modyfikacja chemiczna. Przeprowadzana w odpowiednich warunkach nie powoduje zniszczenia gałeczek, a zmiany strukturalne w cząsteczce skrobi są stosunkowo niewielkie. Około 95–97% reszt glukozyowych skrobi posiada 3 wolne grupy hydroksylowe wchodzące w reakcje chemiczne poprzez utlenianie, eteryfikację i estryfikację. Skrobię można estryfikować niemal wszystkimi kwasami mineralnymi i organicznymi. W praktyce najczęściej wykorzystuje się reakcje: acetylowania, tworzenia adypinianów, karbaminianów i fosforanów skrobiowych. W procesie eteryfikacji wprowadza się do cząsteczki skrobi wiązaniem eterowym grupy funkcyjne w reakcjach z tlenkami etylenu lub propylenu czy trzecio- i czwartorzędowe grupy aminowe podczas syntezy skrobi kationowych. Skrobię utlenia się przy użyciu różnych związków chemicznych, z których największe znaczenie praktyczne ma chloran (I) sodu.

Skrobia może być wykorzystywana w produkcji materiałów opakowaniowych – jako składnik tworzyw ulegających całkowicie lub częściowo biodegradacji. Przeszkodą szerszego użycia skrobi do tego celu jest jej stosunkowo duża rozpuszczalność i wodochłonność [LESZCZYŃSKI 2001]. Estry skrobi i długołańcuchowych kwasów tłuszczowych o wysokim stopniu podstawienia posiadają właściwości termoplastyczne i hydrofobowe [ABURTO i in. 1999b]. Dzięki temu, że ulegają one biodegradacji [BIKIARIS i in. 1998] mogą one znaleźć zastosowanie w produkcji tworzyw sztucznych. Jednakże ich gorsze właściwości mechaniczne [BIKIARIS i in. 1999] oraz wysokie koszty wytwarzania powodują konieczność ich stosowania w mieszaninach z polimerami syntetycznymi zwłaszcza z polietylenem. Te estry najczęściej wytwarzane są w reakcji skrobi z chlorkami kwasów tłuszczowych

w obecności rozpuszczalnika organicznego jak np. pirydyna czy toluen [ABURTO i in. 1997]. Ze względu na uciążliwość tej procedury poszukiwane są inne metody wytwarzania estrów skrobi. Między innymi opracowana została metoda bez użycia toksycznych rozpuszczalników [ABURTO i in. 1999a, 1999c]. W metodzie tej estryfikuje się skrobię kwasem mrówkowym, a następnie tak otrzymany półprodukt poddaje się działaniu chlorku kwasu kaprylowego. W wyniku tego postępowania uzyskuje się półprodukt o stopniu podstawienia DS = 1,7 oraz produkt końcowy o stopniu podstawienia DS = 2,1. Jednakże mimo wyeliminowania toksycznych rozpuszczalników stosowany jako substrat kwas mrówkowy jest również toksyczny i przedostając się do otoczenia może stanowić zagrożenie dla zdrowia osób przeprowadzających estryfikację skrobi.

Celem niniejszej pracy było uzyskanie estru skrobi i kwasu kaprylowego opracowaną nową metodą poprzez użycie skrobi acetylowanej o wysokim stopniu podstawienia jako produktu przejściowego do dalszej reakcji z chlorkiem kwasu kaprylowego oraz określenie wybranych właściwości fizycznych otrzymanego produktu.

Materiały i metodyka

Materiały do sporządzania tworzyw:

- skrobia ziemniaczana Superior z ZPZ Niechlów w roku 2002,
- stężony bezwodnik kwasu octowego z Przedsiębiorstwa Przemysłowo Handlowego „Polskie Odczynniki Chemiczne” w Gliwicach,
- chlorek kwasu kaprylowego z firmy Fluka Chemika,
- azot gazowy N₂ techniczny firmy BOC GAZY Wrocław.

Przygotowanie skrobi modyfikowanych

Acetylacja skrobi

Skrobię natywną wysuszoną przez 3 godziny w temperaturze 105°C mieszało w reaktorze z bezwodnikiem kwasu octowego. Całość mieszając ogrzewano do temperatury 100°C i dodawano kroplami 16 ml 50% roztworu wodnego NaOH w ciągu 15 minut. Mieszaninę ochładzano do 30°C przez 120 minut, płukano wodą destylowaną i zobojętniano przy pomocy 25% NaOH. Uzyskaną skrobię acetylowaną suszono w temperaturze 40°C, a następnie poddano ponownej acetylacji w ten sam sposób.

Estryfikacja skrobi chlorkiem kwasu kaprylowego

Skrobię acetylowaną wysuszoną w wyparce próżniowej umieszczano w reaktorze z mieszałem. Przy pomocy pompki perystaltycznej dozowano chlorek kwasu kaprylowego z szybkością 42 ml/min, dodawano azot gazowy i mieszaninę ogrzewano do 105°C, przetrzymywano przez 30 minut, po czym schładzano do temperatury 25°C. Uzyskany produkt przemywano etanolem i suszono w temperaturze 40°C.

Oznaczenie stopnia estryfikacji

metodą rezonansu magnetycznego (¹H NMR i ¹³C NMR)

Skrobię natywną, acetylowaną i produkt otrzymany w wyniku działania chlorku kwasu kaprylowego poddano analizie widma ¹H NMR oraz ¹³C NMR na spektrometrze Avance AMX 300 firmy Bruker. Próbkę przed analizą rozpuszczono w DMSO; analizę powtórzono po 24 godzinach.

Wodochłonność i rozpuszczalność

W wiskografii firmy Brabender sporządzano 450 g 1% kleiku (w przypadku skrobi modyfikowanych powstawała zawiesina). Kleik przetrzymywano w temperaturze 80°C przez 30 minut, następnie schładzano do temperatury 30°C. Szybkość mieszania wynosiła 75 obrotów na minutę. Szybkość ogrzewania i chłodzenia – 1,5°C na minutę.

Naważkę skrobi do sporządzenia 1% kleiku obliczano ze wzoru:

$$m_{sk} = \frac{450 \cdot a}{100 - (W + a)}$$

gdzie:

m_{sk} – masa naważki skrobi (g),

a – stężenie kleiku (%),

W – wilgotność kleiku (%).

Odważano po 50 g otrzymanego kleiku (lub zawiesiny) do naczynek wirówkowych i wirowano przy 14500 obr./min. przez 30 min. w temperaturze 20°C. Zbierano supernatant do suchego i czystego naczynia, a pozostały w naczyniu osad ważono. W supernatancie oznaczano suchą masę przez suszenie w 60°C przez 12 godzin i 3 godziny w 105°C. Suszenie wykonywano w dwóch powtórzeniach.

Rozpuszczalność skrobi w wodzie wyliczano ze wzoru:

$$R = \frac{A}{B} \cdot 100\%$$

gdzie:

R – rozpuszczalność (%),

A – sucha masa supernatantu (g),

B – sucha masa kleiku (g).

Wodochłonność skrobi wyliczano ze wzoru:

$$W = \frac{C}{D \cdot (100 - R)} \cdot 100\%$$

gdzie:

W – wodochłonność (%),

C – masa osadu (g),

D – masa skrobi (g),

R – rozpuszczalność (%).

Omówienie wyników i dyskusja

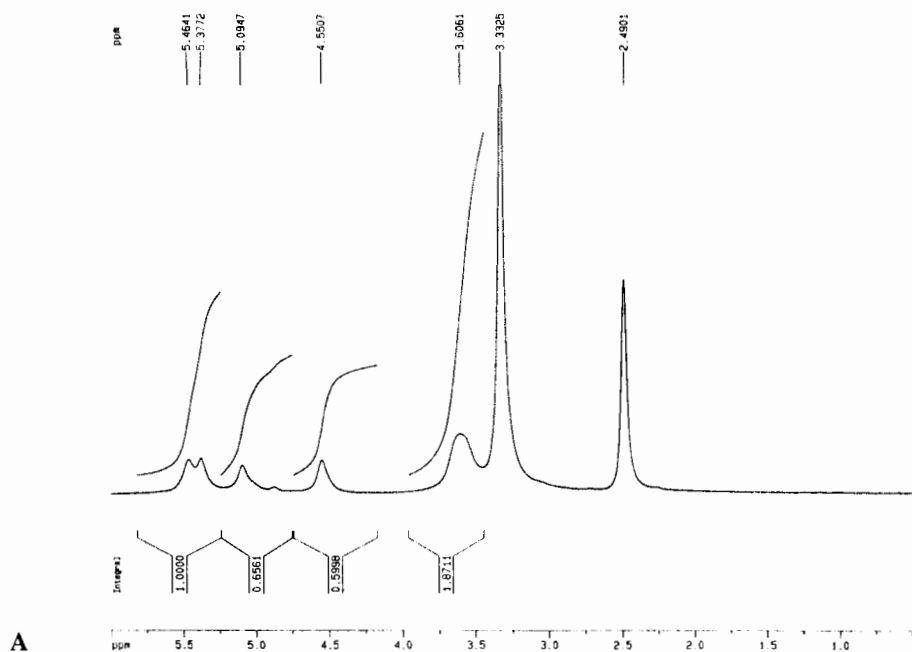
Analiza metodą rezonansu magnetycznego

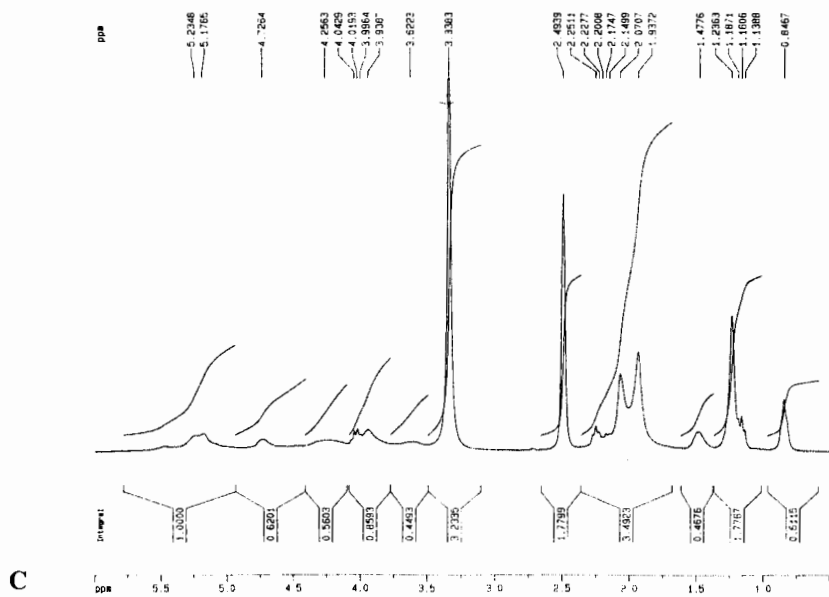
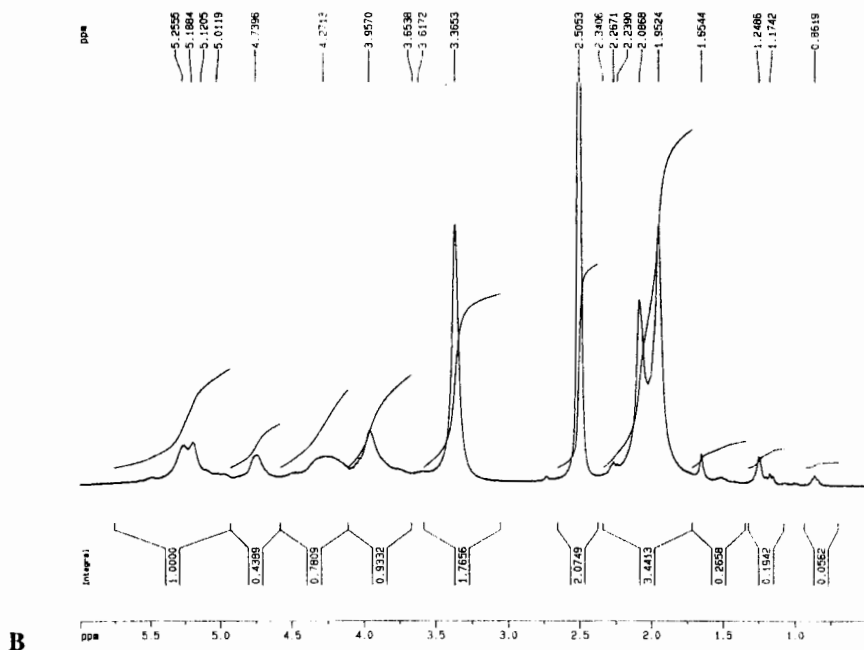
Skrobię naturalną, acetylowaną oraz acetylo-kaprylową poddano analizie chemicznej metodą rezonansu magnetycznego NMR. Jest to metoda spektroskopowa polegająca na wzbudzaniu spinów jądrowych znajdujących się w zewnętrznym polu magnetycznym poprzez szybkie zmiany pola magnetycznego, a następnie rejestrację promieniowania elektromagnetycznego powstającego na skutek zjawisk relaksacji, czyli powrotu układu spinów jądrowych do stanu równowagi termodynamicznej. W przypadku substancji składającej się z bardziej złożonych cząsteczek różne atomy wodoru obecne w tej cząsteczce będą wysyłały promie-

niowanie elektromagnetyczne o nieco innej częstotliwości. Wynika to z efektu ekranowego elektronów znajdujących się wokół tych jąder. Elektrony są również w stałym ruchu i także są obdarzone ładunkiem elektrycznym, dlatego ich ruch generuje pole magnetyczne o innej biegunowości niż zewnętrzne pole magnetyczne generowane przez aparat NMR. W rezultacie jądra atomów znajdują się faktycznie w nieco innym polu, niż to generowane przez aparat NMR; polu będącego wypadkową pola aparatu i pola generowanego przez elektrony. To wypadkowe pole jest różne dla każdego z jąder atomów tworzących daną cząsteczkę, bo wokół każdego z nich jest inny zbiór elektronów, wynikający z układu wiązań chemicznych. Powoduje to, że ten sam rodzaj jąder (np. wodoru), ale umieszczonych w innych miejscach cząsteczki, generuje w warunkach NMR promieniowanie elektromagnetyczne o nieco innej częstotliwości i w rezultacie w widmie otrzymuje się zbiór ostrych sygnałów, których liczba odpowiada liczbie różnych chemicznie atomów występujących w danej cząsteczce. Różnice częstotliwości sygnałów w widmie NMR, pochodzące od jednego rodzaju atomów (np. wodoru), wynikające z budowy chemicznej cząsteczek, nazywane są przesunięciem chemicznym, którego jednostką jest ppm. Przesunięcia te umożliwiają ustalanie struktury chemicznej badanych cząsteczek na podstawie widm NMR

Naturalna skrobia ziemniaczana

Skomplikowana budowa przestrzenna skrobi naturalnej sprawia, że w widmie ^1H NMR (rys. 1A) nie występuje multipletowa struktura linii wywołana sprzężeniem spin-spin. Jednak nie ma to negatywnych konsekwencji, ponieważ celem pomiaru ma być ustalenie zajęcia estryfikacji skrobi, a nie szczegółowe informacje strukturalne.





Rys. 1. Widmo ^1H NMR skrobi: A – natywnej, B – acetylowanej, C – kaprylowej
 Fig. 1. Proton ^1H NMR spectrum of A – native, B – acetylated, C – caprylated starch

W widmie protonowym występują cztery sygnały, które należy przypisać w następujący sposób:

- szeroki sygnał przy 3,6061 ppm odpowiada protonom alifatycznym sąsiadującym z grupą hydroksylową, a więc protonom grupy $-\text{CH}_2(\text{OH})$ i protonom łańcucha $-\text{CH}(\text{OH})^-$
- protony hydroksylowe OH odpowiadają za pasma przy 4,5507, 5,0947 i dublet 5,3772 oraz 5,4641 ppm. Wśród nich może znajdować się też sygnał protonu pozycji 1 (przy wiązaniu glikozydowym).

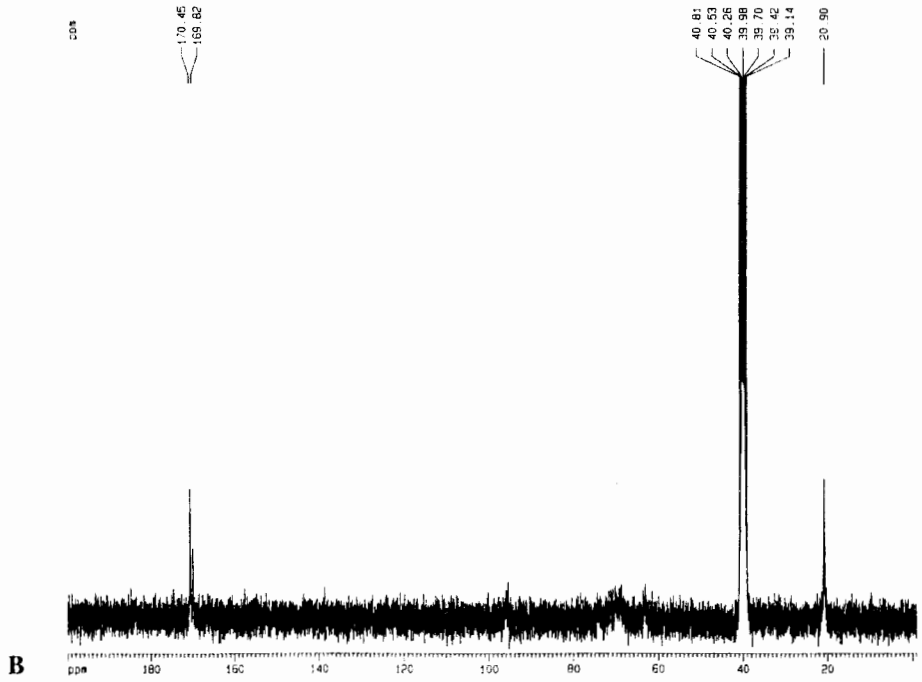
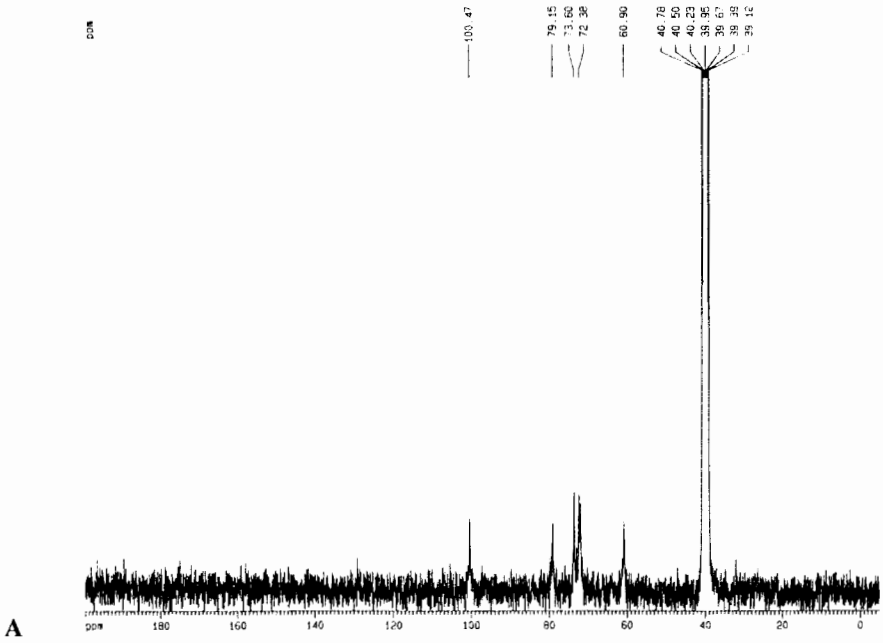
Widmo węglowe ^{13}C NMR (rys. 2A) zawiera cztery grupy sygnałów, przy czym na podstawie przesunięć chemicznych można wnioskować, że:

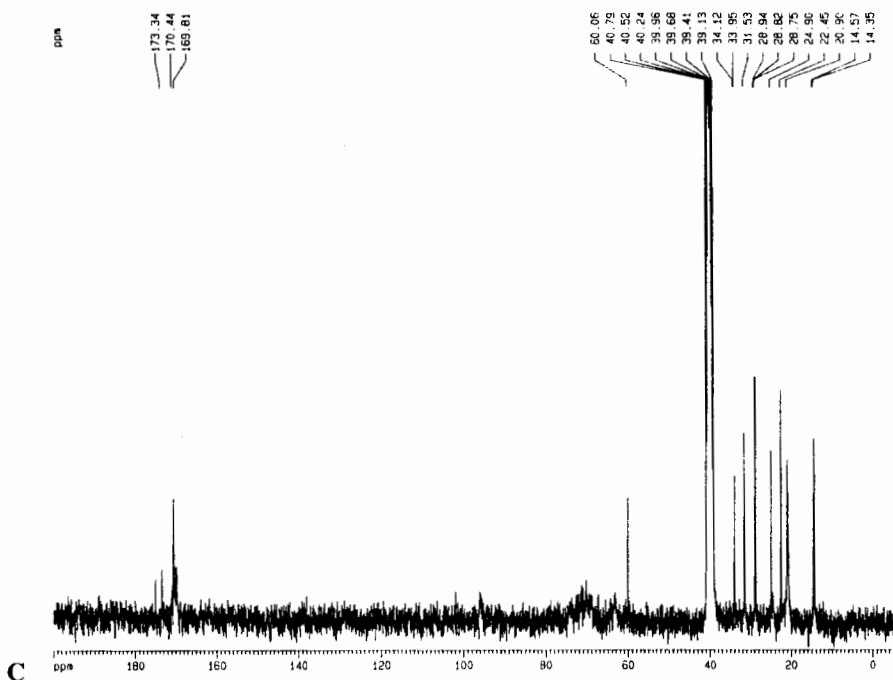
- atom węgla o najniższym przesunięciu (60,90 ppm) to atom węgla 6 (grupy CH_2OH),
- najbardziej przesunięty atom węgla (100,47 ppm) jest atomem węgla C-1, ulegającym wpływowi acetalowego atomu tlenu i uczestniczącym w wiązaniu glikozydowym,
- atom o przesunięciu 79,15 ppm to atom z pozycji 4, uczestniczący w wiązaniu glikozydowym,

Skrobia acetylowana

Acetylowanie skrobi prowadzi do istotnych zmian w widmie (rys. 1B). Pojawia się charakterystyczne pasmo – dublet przy 1,9412 i 2,0750 ppm, które bardzo dobrze zgadza się z „kanonicznymi” wartościami przesunięć chemicznych dla protonów metylowej reszty kwasowej estru – 2,0 do 2,2 ppm. „Zagadkowe” pasma przy niższych wartościach przesunięć można przypisać zanieczyszczeniom wyższymi estrami, zwłaszcza pik 0,8492 ppm – końcowa grupa metylowa większego łańcucha alkilowego. Charakter widma protonowego skrobi acetylowanej wskazuje na wysoki stopień podstawienia, przy czym dubletowa struktura sygnału metylowego powinna świadczyć o tym, że estryfikacja zachodzi w różnych miejscach pierścienia. W części „węglowodanowej” widma także zachodzą zmiany: dublet 5,38 oraz 5,46 przesuwają się w kierunku silniejszych pól do 5,1757 oraz 5,2437 ppm bez zmiany kształtu. Trudniejsze jest ustalenie zmian pozostałych pasm. Pasma 3,6061 ppm zanika i prawdopodobnie ujawnia się jako szeroki sygnał przy 4,2586 ppm, zaś dwa pozostałe sygnały przesuwają się ku silniejszym polom do 4,7264 i 3,9464 ppm. Stopień podstawienia DS obliczono na podstawie stosunku powierzchni dubletu przy 2,07 i 1,94 ppm odpowiadającemu protonom metylowej reszty kwasowej estru do sumarycznej powierzchni sygnałów w zakresie od 3,5 do 5,5 ppm [ABURTO i in. 1999a]. Obliczony w ten sposób stopień podstawienia DS wyniósł dla skrobi acetylowanej 2,97. Widma zmierzone w odstępach 24 godzin są identyczne co do położenia sygnałów, a zatem w układzie nie zachodzą dalsze reakcje czy przegrupowania.

W widmie węglowym ^{13}C NMR skrobi acetylowanej najwyraźniejsze sygnały występują przy 20,90 ppm i ok. 170 ppm (rys. 2B). Są to bardzo charakterystyczne wskaźniki grupy acetylowej: pierwszy sygnał odpowiada atomowi węgla grupy metylowej, a drugi – najsilniej odsunięty – węglu grupy karbonylowej. Warto zauważyć, że sygnały węglowe samej skrobi są ledwo widoczne w opisanym powyżej zakresie 60–100 ppm. To zjawisko należy przypisać temu, że użyte substraty miały różną zawartość izotopu ^{13}C .





Rys. 2. Widmo ^{13}C NMR skrobi: A – natywnej, B – acetylowanej, C – kaprylowej
 Fig. 2. Carbon ^{13}C NMR spectrum of A – native, B – acetylated, C – caprylated starch

Produkt otrzymany ze skrobi acetylowanej i chlorku kwasu kaprylowego

Podobnie jak dla skrobi acetylowanej, widma zmierzone w odstępie 24 godzin nie różnią się od siebie. Dzięki temu można mieć pewność, że mierzony materiał nie ulegał już dalszym przemianom. Poniższy opis skupi się na różnicach w stosunku do widm skrobi acetylowanej. Dołączenie znaczącej liczby protonów reszty kwasu kaprylowego spowodowało pojawienie się charakterystycznej sekwencji sygnałów przy 0,8456 ppm (końcowa grupa CH_2), 1,1611 i 1,2350 ppm (cztery grupy CH_2 łańcucha alkilowego) oraz 1,4927 ppm (grupa CH_2 sąsiadująca z końcowym ugrupowaniem CH_2COOH) (rys. 1C). Intensywności tych sygnałów mają się do siebie jak 0,7594 : 2,1525 : 0,5183, co daje w przybliżeniu 3 : 8 : 2 i zgadza się z teoretycznie wyliczoną liczbą protonów. Porównanie z widmem skrobi acetylowanej pokazuje wyraźnie, że transestryfikacja nie przebiegła optymalnie, ponieważ pozostają silne sygnały grupy acetylowej przy 1,9374 i 2,0694 ppm. Częściowo nakładają się one na sygnał końcowej grupy $-\text{CH}_2\text{CO}-$ kwasu kaprylowego, który wykazuje nawet obecność sprzężenia spin-spin z poprzedzającymi protonami $-\text{CH}_2-$ i występuje jako niewyraźny multiplik przy 2,1507, 2,1759, 2,2283 i 2,2507 ppm. Na podstawie intensywności sygnałów protonowych można wnioskować, że stosunek liczności grup oktylowych do acetylowych jest rzędu 1 : 5. Stopień podstawienia skrobi kwasem kaprylowym obliczony jako stosunek powierzchni sygnału przy 0,85 ppm do sumarycznej powierzchni sygnałów w zakresie od 3,5 do 5,5 ppm wyniósł 0,51. Część widma związana z pierścieniem piranozowym jest praktycznie identyczna z widmem uzyskanym dla skrobi acety-

lowanej, z jednym wyjątkiem – pojawia się multiplet przy 3,9961, 4,0183 i 4,0415 ppm. Odległości między liniami, 0,0222 i 0,0232 ppm, są zbliżone do siebie i wskazują, że jest to multiplet wynikający ze sprzężenia spin-spin.

Jego intensywność jest nieco mniejsza od sąsiadującego pasma przy 3,9393 ppm. Widmo węglowe estru skrobi i kwasu kaprylowego również wskazuje na inny skład izotopowy skrobi i chlorku kaprylowego – sygnały węglowodanu są słabo widoczne (rys. 2C). Wniosek o niecałkowitym przebiegu transestryfikacji znajduje potwierdzenie w widmie węglowym – sygnały przy 20,90, 169,81 i 170,44 ppm to znane nam już atomy węgla grupy acetylowej. Oprócz nich widoczne jest jeszcze osiem nowych sygnałów (niektóre lekko rozszczepione). Pierwszy, przy 14,35 oraz 14,57 ppm, to końcowa grupa CH_3 reszty kwasowej, następne w kolejności (od 22,45 do 34,12 ppm) to kolejne pięć grup CH_2 . Sygnał ostatniej, szóstej grupy CH_2 widoczny jest aż przy 60,06 ppm – ujawnia się indukcyjny wpływ silnie elektroujemnych atomów tlenu grupy karbonylowej. To one powodują też, że atom węgla tej grupy daje absorpcję dopiero przy 173,34 ppm.

Na podstawie powyższych danych można stwierdzić, że w wyniku działania chlorku kwasu kaprylowego uzyskano skrobię zestryfikowaną częściowo kwasem octowym, a częściowo kwasem kaprylowym (acetylowo-kaprylową).

Wodochłonność i rozpuszczalność

W tabeli 1 przedstawiono wartości rozpuszczalności oraz wodochłonności skrobi naturalnej, acetylowanej oraz kaprylowej. Zgodnie z przewidywaniami chemiczna modyfikacja skrobi polegająca na podstawieniu grup hydroksylowych resztą kwasu organicznego spowodowała znaczące obniżenie rozpuszczalności (około trzykrotne) oraz wodochłonności (ponad pięćdziesięciokrotne).

Tabela 1; Table 1

Rozpuszczalność w wodzie i wodochłonność skrobi i jej estrów
Water solubility and water holding capacity of starch and its esters

Rodzaj skrobi Kind of starch	Rozpuszczalność w 80°C Solubility at 80°C (%)	Wodochłonność w 80°C Water holding capacity at 80°C (%)
Natywna; Native	27,76	54,75
Acetylowana; Acetylated	10,95	0,86
Kaprylowa; Caprylated	9,19	1,34

Rozpuszczalność w wodzie i wodochłonność skrobi i jej estrów

Stopień podstawienia sporządzonych estrów jest podobny a nawet wyższy niż w danych literaturowych, w których nie podano ponadto w jakim stopniu otrzymane estry podstawione były kwasem tłuszczowym a w jakim pozostałością kwasu mrówkowego. Przedstawiona metoda otrzymywania estru skrobi i kwasu tłuszczowego, przy zastosowaniu acetylacji skrobi jako fazy przejściowej (półproduktu) jest mniej uciążliwa, niż przy użyciu toksycznych substancji takich jak rozpuszczalniki organiczne czy kwas mrówkowy. W wyniku wykonanych badań używano skrobię acetylowo-kaprylową o podobnych właściwościach funkcjonalnych

(hydrofobowość) jak estry skrobiowe kwasów tłuszczowych [ABURTO i in. 1999b]. Otrzymane estry skrobi dzięki znacznej hydrofobowości mogą być użyte jako biodegradowalny składnik opakowaniowych tworzyw sztucznych. Wydaje się, że tylko wysoki stopień podstawienia uzyskany w wyniku estryfikacji skrobi kwasami tłuszczowymi (również krótkołańcuchowymi) zapewnia niezbędną hydrofobowość produktu. Inne postępowanie, np. dodawanie oleju do skrobi przed jej estryfikowaniem [ONTENIENTE i in. 1996] nie dawało pożądanych rezultatów. Dodatek oleju roślinnego do skleikowanej skrobi, z której z domieszką gliceryny sporządzano folie, w niewielkim tylko stopniu obniżał jej przepuszczalność dla pary wodnej [GARCIA i in. 2000].

Wnioski

1. Opracowana metoda pozwala na otrzymanie estru skrobi i długołańcuchowego kwasu tłuszczowego przez podwójną estryfikację skrobi – jej acetylowanie a następnie wymianę grup acetylowych na reszty kwasu tłuszczowego.
2. W wyniku działania chlorku kwasu kaprylowego na skrobię acetylowaną o wysokim stopniu podstawienia uzyskano skrobię acetylo-kaprylową o stopniu podstawienia kwasem kaprylowym $DS = 0,51$ i kwasem octowym DS - bliskim 2,46.
3. Otrzymane estry skrobi charakteryzowały się trzykrotnie niższą rozpuszczalnością w wodzie oraz pięćdziesięciokrotnie niższą wodochłonnością od skrobi naturalnej.

Literatura

- ABURTO J., ALRIC I., BORREDON E. 1999a. *Preparation of long-chain esters of starch using fatty acid chlorides in the absence of an organic solvent*. Starch 51: 132–135.
- ABURTO J., ALRIC I., THIEBAUD S., BORREDON E., BIKIARIS D., PRINOS J., PANAYIOTOU C. 1999b. *Synthesis, characterization and biodegradability of fatty-acid esters of amylose and starch*. J. Appl. Polym. Sci. 74: 1440–1451.
- ABURTO J., HAMAILI H., MOUYSSET-BAZIARD G., SENOCQ F., ALRIC I., BORREDON E. 1999c. *Free solvent synthesis and properties of higher fatty esters of starch*. Part 2. Starch 51: 302–307.
- ABURTO J., THIEBAUD S., ALRIC I., BORREDON E., BIKIARIS D., PRINOS J., PANAYIOTOU C. 1997. *Properties of octanoated starch and blends with polyethylene*. Carbohydrate Polymers 34: 101–112.
- BIKIARIS D., ABURTO J., ALRIC I., BORREDON E., BOTER M., BETCHEV C., PANAYIOTOU C. 1999. *Mechanical properties and biodegradability of LDPE blends with fatty-acid esters of amylose and starch*. J. Appl. Polym. Sci. 71: 1089–1100.
- BIKIARIS D., PAVLIDON E., PRINOS J., ABURTO J., ALRIC I., BORREDON E., PANAYIOTOU C. 1998. *Biodegradation of octanoated starch and its blends with LDPE*. Polymer Degradation and Stability 60: 437–447.
- GARCIA M.A., MARTINO M.N., ZARITZKY N.E. 2000. *Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings*. J. Food Sci. 65: 941–947.

LESZCZYŃSKI W. 2001. *Materiały opakowaniowe z polimerów biodegradowalnych*. Przemysł Spożywczy 49(8): 81–84.

ONTENIENTE J.P., ETIENNE F., BUREAU G., PRUDHOMME J.C. 1996. *Fully biodegradable lubricated thermoplastic starches: water desorption on extruded samples*. Starch 48: 10–16.

Słowa kluczowe: skrobia, skrobia acetylowana, estryfikacja, chlorek kwasu kaprylowego, analiza NMR

Streszczenie

Skrobia naturalna (nie przetworzona) ma stosunkowo ograniczone zastosowanie. Z tego względu najczęściej poddawana jest modyfikacjom mającym na celu dostosowanie jej właściwości do określonych wymogów. W pracy otrzymano skrobię wysokoacetylowaną metodą podwójnej acetylacji, którą następnie estryfikowano chlorkiem kwasu kaprylowego. W wyniku procesu otrzymano skrobię acetylo-kaprylową o stopniu podstawienia kwasem kaprylowym $DS = 0,51$ i kwasem octowym $DS \approx 2,46$. W celu identyfikacji oraz określenia stopnia podstawienia skrobi acetylo-kaprylowej zastosowano metodę rezonansu magnetycznego 1H NMP oraz ^{13}C NMR. Określono również rozpuszczalność i wodochłonność otrzymanych produktów estryfikacji. Stwierdzono, że otrzymane estry skrobi charakteryzowały się trzykrotnie niższą rozpuszczalnością oraz pięćdziesięciokrotnie niższą wodochłonnością od skrobi naturalnej, co pozwala na ich zastosowanie jako komponent biodegradowalnych materiałów opakowaniowych.

SOME PROPERTIES OF THE PRODUCT OBTAINED AS A RESULT OF ACETYLATED POTATO STARCH TREATED WITH CAPRYLIC ACID CHLORIDE

Hanna Boruckowska¹, Waław Leszczyński¹, Jarosław Panek²,
Tomasz Boruckowski¹, Ewa Zdybel¹

¹ Department of Food Storage and Technology,
Agricultural University, Wrocław

² Faculty of Chemistry, University of Wrocław, Wrocław

Key words: starch, acetylated starch, esterification, caprylic acid chloride, NMR analysis

Summary

The use of native starch is relatively limited. Therefore, it is usually subjected to modifications leading to fine-tuning of its properties to the specific requirements. In this study a highly acetylated starch was obtained by double acetylation, and then esterified with caprylic acid chloride. As a result of this process the acetyl-caprylic starch was obtained of substitution degree with caprylic acid $DS = 0.51$ and with acetic acid $DS \approx 2.46$. Identification and de-

degree of substitution of acetyl-caprylic starch was determined by ^1H NMR and ^{13}C NMR analysis. Solubility and water holding capacity of the esterification products were determined too. It was found that the starch esters obtained in this experiment showed the solubility 3 times lower and water holding capacity 50 times lower than the native starch, what enabled their use as the components of biodegradable packaging materials.

Dr inż. Hanna **Boruckowska**
Katedra Technologii Rolnej i Przechowywania
Akademia Rolnicza
ul. Norwida 25
50-375 WROCLAW
e-mail: hanka@wnoz.ar.wroc.pl