

Estryfikacja skrobi ziemniaczanej kwasem oleinowym w obecności lipazy z *Candida antarctica* w polu mikrofalowym oraz w warunkach ogrzewania konwencjonalnego^{*)}

Sylwia Ptak^{1), 2)}, Arkadiusz Żarski¹⁾, Tadeusz Antczak²⁾, Janusz Kapuśniak^{1), **)}

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.442

Streszczenie: Estryfikowano natywną skrobię ziemniaczaną długołańcuchowym nienasyconym kwasem oleinowym w obecności lipazy pochodzącej z *Candida antarctica*, immobilizowanej na nośniku polimerowym. Reakcję prowadzono w polu mikrofalowym oraz w warunkach ogrzewania konwencjonalnego. Przebieg estryfikacji potwierdzono za pomocą spektroskopii w podczerwieni FT-IR i magnetycznego rezonansu jądrowego ¹H NMR, proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Stwierdzono, że otrzymany produkt termoplastyczny wykazuje większą hydrofobowość niż natywna skrobia ziemniaczana.

Słowa kluczowe: skrobia termoplastyczna, hydrofobizacja, estryfikacja, kwas oleinowy, pole mikrofalowe, lipaza z *Candida antarctica*.

Esterification of potato starch with oleic acid in the presence of lipase from *Candida antarctica* in a microwave field and under conventional heating

Abstract: An attempt has been made to prepare hydrophobic, thermoplastic material through esterification of potato starch with long-chain unsaturated fatty acid. The esterification was conducted in the presence of fungal lipase from *Candida antarctica* immobilized on a polymer carrier. Reaction was conducted in a microwave field and, for comparison, under conventional heating. The completion of the esterification reaction was confirmed by spectroscopic FT-IR and ¹H NMR methods, X-ray powder diffraction and scanning electron microscopy (SEM). It was found that the obtained product exhibited higher hydrophobicity than native potato starch.

Keywords: thermoplastic starch, hydrophobization, esterification, oleic acid, microwave field, lipase from *Candida antarctica*.

Skrobia to biodegradowalny, naturalny i tani biopolimer. Niestety hydrofilowy charakter, duża polarność, mała rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych oraz nienajlepsze właściwości przetwórcze skrobi natywnej znacznie ograniczają zakres jej zastosowań [1]. Polarność skrobi wynikająca z obecności w jej strukturze licznych grup hydroksylowych o charakterze hydrofilowym, międzycząsteczkowe i wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe utrudniają możliwość jej uplastycz-

nienia. Wybrane cechy skrobi można modyfikować, wprowadzając zmiany w jej składzie i strukturze. Ze względu na przemysłowe zastosowanie jest bardzo niekorzystne, że: wartości temperatury zarówno zeszklenia, jak i topnienia są większe niż wartość temperatury jej rozkładu; skrobia natywna jest całkowicie lub częściowo niemieszalna z niepolarnymi i hydrofobowymi polimerami syntetycznymi; wykazuje charakter hydrofilowy, związany z obecnością trzech wolnych grup hydroksylowych w każdej jednostce anhydroglukozowej [2]. Na drodze przemian fizycznych, chemicznych, fizykochemicznych i enzymatycznych, a także w wyniku ich połączenia można dokonywać zmian w budowie skrobi. Jedną z metod chemicznej modyfikacji skrobi jest jej estryfikacja [3]. W literaturze są dostępne informacje dotyczące estryfikacji skrobi pochodzenia botanicznego, m.in. skrobi kukurydzianej [4–8], tapiokowej [1, 9–12], ziemniaczanej [13, 14], za pomocą krótkołańcuchowych kwasów karboksylowych [7, 15, 16], bezwodników kwasowych [17, 18] oraz długołańcuchowych kwasów tłuszczowych [1, 4–6, 8, 11–14, 19–21]. W wyniku estryfikacji skrobi dłu-

¹⁾ Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii, Al. Armii Krajowej 13/15, 42-218 Częstochowa.

²⁾ Politechnika Łódzka, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Instytut Biochemii Technicznej, ul. Wólczańska 171/173, 90-924 Łódź.

^{*)} Materiał zawarty w artykule był prezentowany podczas Sekcji Polimerowej 58. Zjazdu Naukowego PTChem w Gdańsku, który odbył się w dniach 21–25 września 2015 r.

^{**)} Autor do korespondencji; e-mail: j.kapusniak@ajd.czyst.pl

gołańcuchowymi kwasami tłuszczowymi otrzymuje się hydrofobowy i biodegradowalny materiał termoplastyczny [22] – im dłuższy łańcuch kwasowy, tym lepsze są właściwości termoplastyczne produktu [23].

Estryfikację skrobi można prowadzić w obecności katalizatora kwasowego, zasadowego lub enzymatycznego. Reakcja katalizowana kwasami: siarkowym(VI) i octowym [24, 25] ma wiele ograniczeń związanych zarówno z odzyskiwaniem katalizatora, jak i korozją sprzętu i utylizacją odpadów, co generuje wysokie koszty prowadzenia procesu. Problem z odzyskiwaniem katalizatora dotyczy również reakcji katalizowanej alkalicznie. Przyjazny natomiast dla środowiska, ze względu na łagodne warunki oraz niegenerowanie odpadów chemicznych, jest proces katalizowany lipazami [1]. Enzymy te charakteryzują się ponadto wysoką regio- i stereoselektywnością. W zależności od środowiska reakcji lipazy: w roztworach wodnych katalizują proces hydrolizy wiązań estrowych w tłuszczach prostych (triacyloglicerolach), w środowisku bezwodnym uczestniczą w procesie syntezy estrów. Lipazy katalizują wiele reakcji, m.in. hydrolizę, syntezę i transestryfikację estrów kwasów karboksylowych. Enzymy te są bardzo stabilne termicznie i wykazują dużą aktywność, nawet wtedy, gdy reakcja jest prowadzona w rozpuszczalniku organicznym. Aktywność lipaz jest zależna od obecności apolarnego składnika. Synteza estrów sacharydów przebiega między apolarną fazą substratu i frakcją zawierającą lipazę [5, 7, 14, 26, 27]. Alternatywą dla konwencjonalnych metod ogrzewania mieszaniny reakcyjnej jest zastosowanie promieniowania mikrofalowego, zgodne z kierunkiem „zielonej chemii” [26], ponadto reakcje enzymatyczne prowadzone w polu mikrofalowym zachodzą z dużą wydajnością [6, 28, 29]. Wykorzystanie pola mikrofalowego umożliwia wyeliminowanie rozpuszczalników organicznych (DMSO, DMF, pirydyna) oraz znaczne skrócenie czasu reakcji, co z kolei prowadzi do obniżenia kosztów procesu. W literaturze można znaleźć przykłady estryfikacji skrobi długiłańcuchowymi kwasami tłuszczowymi, w obecności lipazy jako katalizatora, prowadzonej z zastosowaniem ogrzewania w polu mikrofalowym [5–7, 11, 12]. W 2006 r. Rajan i wspólr. [5] estryfikowali skrobię za pomocą zhydrolizowanego oleju kokosowego trzema metodami i uzyskali następujące stopnie podstawienia (*DS*): w polu mikrofalowym – 1,55 i 1,1, odpowiednio, skrobi kukurydzianej i tapiokowej, przy użyciu ogrzewania konwencjonalnego – 0,08 skrobi tapiokowej oraz w stanie półstałym – 0,43 skrobi tapiokowej. Czas reakcji wynosił od 36 h do 6 dni, w zależności od zastosowanej temperatury (40 °C lub 60 °C) w wypadku ogrzewania konwencjonalnego, oraz 1 min w warunkach oddziaływania promieniowania mikrofalowego (80 W). Katalizatorem była lipaza z *Thermomyces lanuginosus*. Skrobię termoplastyczną o *DS* = 1,45 (ogrzewanie konwencjonalne) oraz *DS* = 0,98 (pole mikrofalowe) otrzymano w reakcji estryfikacji skrobi tapiokowej z kwasem palmitynowym, odpowiednio, w ciągu 5 h (70 °C) oraz 3 min (80 W) [11]. W 2008 r. Rajan i wspólr.

[12] przeprowadzili estryfikację skrobi tapiokowej za pomocą zhydrolizowanego oleju kokosowego w obecności lipazy z *Candida rugosa* w warunkach ogrzewania konwencjonalnego (4 h, 70 °C) oraz w polu mikrofalowym (2 min 15 s, 80 W), w której wyniku otrzymali produkty o *DS*, odpowiednio, 1,05 oraz 1,1. Estryfikację skrobi kukurydzianej kwasem oleinowym w polu mikrofalowym po raz pierwszy przeprowadzili Horchani i wspólr. [6]. Skrobię kukurydzianą estryfikowali kwasem laurynowym w DMF, w polu mikrofalowym (80 i 160 mW, 1 i 2 h) oraz w warunkach ogrzewania konwencjonalnego (25 i 80 °C, 2 i 5 h). Produkt o największym *DS* (0,513) uzyskano w polu mikrofalowym, jednocześnie w takich warunkach nastąpiła najmniejsza degradacja polisacharydu i zachowała się ziarnista struktura skrobi [7].

Celem naszej pracy było otrzymanie ze skrobi ziemniaczanej materiału termoplastycznego, hydrofobowego i biodegradowalnego. Reakcję estryfikacji prowadzono w warunkach ogrzewania mikrofalowego oraz, porównawczo, z zastosowaniem ogrzewania konwencjonalnego. Nowością była synteza bezrozpuszczalnikowa prowadzona w polu mikrofalowym w obecności katalizatora – lipazy pochodzenia grzybowego z *Candida antarctica* immobilizowanej na nośniku polimerowym. Skrobię estryfikowano nienasyconym kwasem tłuszczowym (kwasem oleinowym), co stworzyło możliwość potencjalnych modyfikacji produktu na drodze addycji do wiązania podwójnego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Skrobia ziemniaczana (Sigma-Aldrich, Poznań), suszona w temp. 105 °C przez 12 h do zawartości wody < 1 % mas.

Czysty kwas oleinowy (Chempur, Piekary Śląskie).

Immobilizowana na nośniku polimerowym lipaza, pochodząca z drożdży *Candida antarctica* (Immozyme CALB-T1-350) o aktywności 10 000 PLU*/g (Chiral Vision, Leiden, Holandia), dimetylosulfotlenek (DMSO) (Chempur, Piekary Śląskie) oraz bezwodny etanol (POCH, Gliwice).

Estryfikacja enzymatyczna

Mieszaniny reakcyjne przygotowywano z wykorzystaniem homogenizatora T25 digital ULTRA-TURRAX® (IKA, Staufen, Niemcy) (tabela 1). Reakcję estryfikacji prowadzono w polu mikrofalowym bez użycia rozpuszczalnika oraz w warunkach ogrzewania konwencjonalnego z zastosowaniem DMSO.

* PLU – liczba μmol laurynianu *n*-propylu otrzymanego w reakcji kwasu laurynowego z *n*-propanolem w temp. 60 °C w ciągu 15 min [30].

Tabela 1. Warunki prowadzenia reakcji otrzymywania oleinianów skrobiowych

Tabela 1. Reaction conditions for preparation of starch oleates

Pole mikrofalowe	
Warunki	Wartość
Stosunek mólów, skrobia:kwas	2:1; 1:1; 1:2; 1:3
Ilość enzymu, g/g skrobi	0,75; 1,50; 3,00
Moc promieniowania mikrofalowego, W	105; 210; 315
Czas reakcji (przerwa), min (s)	1(10); 2(10); 3(10); 4(10); 1(5); 2(5)
Ogrzewanie konwencjonalne	
Warunki	Wartość
Stosunek mólów, skrobia:kwas	1:1; 1:3
Ilość enzymu, g/g skrobi	0,5; 1,0
Temperatura, °C	50; 60
Czas reakcji, h	2; 3

Ogrzewanie mikrofalowe

Reakcję prowadzono na szalce Petriego w kuchenke mikrofalowej Sharp R-940 IN Inverter-Technologie (2450 MHz), z wykorzystaniem promieniowania o mocy: 105, 210 lub 315 W. Całkowity czas reakcji wynosił: 1, 2, 3 lub 4 min. W celu uniknięcia przegrzania zastosowano

ogrzewanie interwałowe w cyklach po 5 lub 10 s z przerwami 1 min (tabela 1). Po zakończeniu reakcji estry ekstrahowano za pomocą alkoholu etylowego i suszono w temp. 50 °C przez 24 h. Enzym oddzielano mechanicznie na sitach laboratoryjnych o średnicy oczek 100 oraz 250 µm.

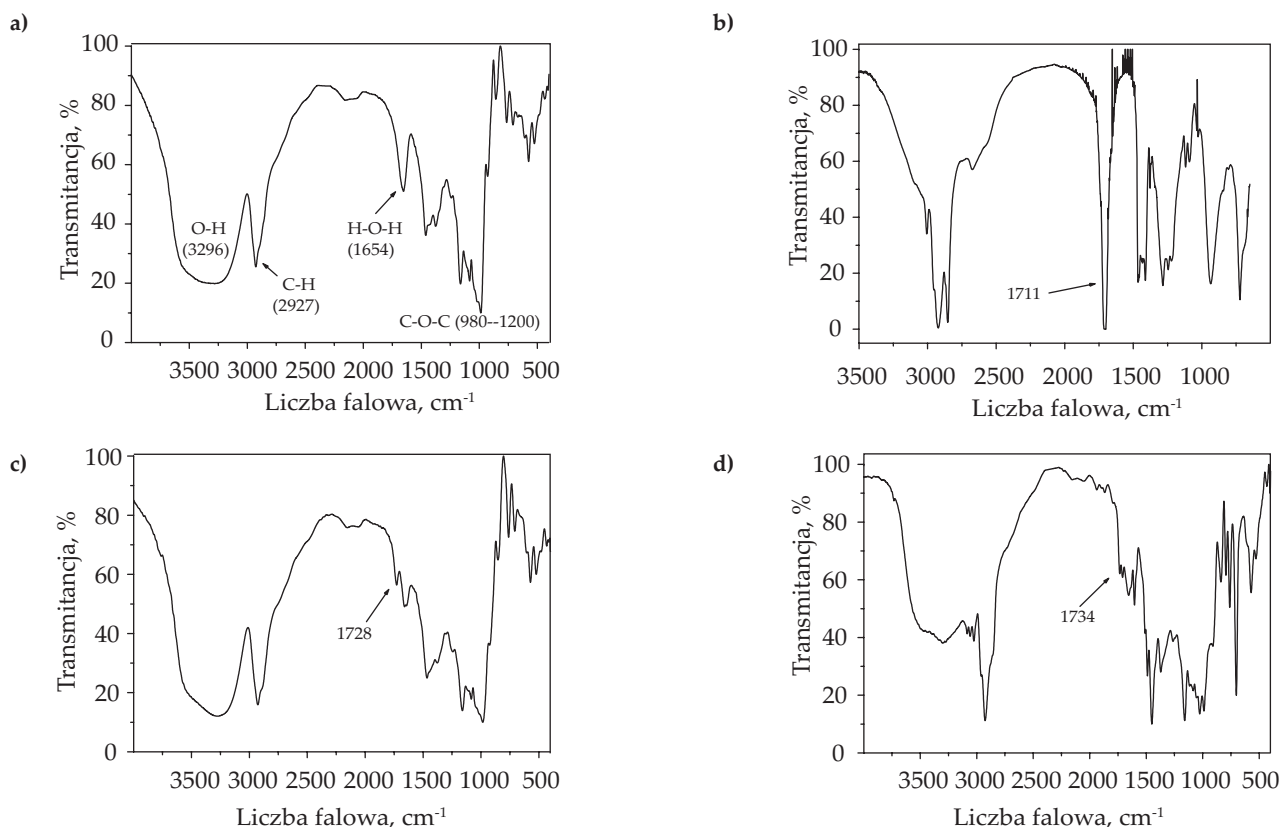
Ogrzewanie konwencjonalne

Reakcję prowadzono w kolbie okrągłodennej w łaźni wodnej o temp. 50 lub 60 °C przez 2 lub 3 h (tabela 1). W charakterze rozpuszczalnika użyto DMSO. Po zakończeniu reakcji estry ekstrahowano za pomocą alkoholu etylowego i suszono w temp. 50 °C przez 24 h. Enzym oddzielano mechanicznie na sitach laboratoryjnych o średnicy oczek 100 oraz 250 µm.

Metody badań

– Otrzymane preparaty analizowano metodą spektroskopii w podczerwieni za pomocą spektrometru Nicolet Nexus (Madison, WI, USA), przy użyciu sprasowanych pastylek bromku potasu. Widma rejestrowano w zakresie 4000–400 cm⁻¹.

– Widma ¹H NMR próbek, wybranych na podstawie analizy charakterystycznych pasm FT-IR, rejestrowano za pomocą spektrometru Bruker Avance III (Billerica,



Rys. 1. Widma FT-IR: a) skrobi natywnej, b) kwasu oleinowego, c) oleinianu skrobiowego otrzymanego w polu mikrofalowym (mSZ), d) oleinianu skrobiowego otrzymanego w warunkach ogrzewania konwencjonalnego (SZ60)

Fig. 1. FT-IR spectra of: a) native starch, b) oleic acid, c) starch oleate obtained in a microwave field (mSZ), d) starch oleate obtained under conventional heating (SZ60)

T a b e l a 2. Zawartości procentowe pierwiastków składowych skrobi natywnej i oleinianu skrobiowego otrzymanego w polu mikrofalowym (mSZ) oraz w warunkach ogrzewania konwencjonalnego (SZ60)

T a b l e 2. The percentage of the constituent elements of native starch and starch oleate obtained in a microwave field (mSZ) and under conventional heating (SZ60)

Próbka	Wartości teoretyczne, %			Analiza elementarna, %			Wzór sumaryczny	DS
	C	H	O	C	H	O		
Skrobia natywna	44,44	6,17	49,39	41,91	7,26	50,83	$C_6H_{10}O_5$ (AGU)	–
mSZ	45,62	6,36	48,06	42,94	7,6	49,46	$C_{6,4}H_{10,6}O_5$	0,02
SZ60	58,26	8,37	33,37	54,94	6,52	38,54	$C_{12,2}H_{21}O_{5,3}$	0,36

MA, USA) z częstotliwością 500 MHz. Próbkę rozpuszczano w DMSO-d₆. Pomiar wykonano w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych (Polska Akademia Nauk, Łódź, Polska).

– Analizę elementarną (oznaczanie procentowej zawartości węgla i wodoru) przeprowadzono przy użyciu mikroanalizatora Vario Micro Cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Hanau/Frankfurt, Niemcy). Pomiar wykonano w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych (Polska Akademia Nauk, Łódź, Polska).

– Rentgenogramy zarejestrowano za pomocą proszkowego dyfraktometru rentgenowskiego URD-6 (VEB Carl Zeiss, Jena) z lampą miedzianą (K α), filtrem niklowym (40 kV, 30 mA). Pomiar przeprowadzono w zakresie kątowym (2 θ) 4–45° z krokiem 0,05°.

– Zmiany w morfologii otrzymanych oleinianów skrobiowych obserwowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Tescan VEGA 3SBU (Tescan, Brno, Czechy). Napięcie przyspieszające wynosiło 3 kV. Próbek nie pokrywano materiałem przewodzącym.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W zarejestrowanym widmie FT-IR (natywnej skrobi ziemniaczanej, rys. 1a) zaobserwowano charakterystyczne szerokie pasmo w zakresie 980–1200 cm⁻¹, składające się z trzech pików przy 987, 1084 oraz 1162 cm⁻¹, które można przypisać drganiom rozciągającym wiązań glikozydowych (C-O-C). Inne charakterystyczne dla skrobi pasmo przy 3296 cm⁻¹ odpowiada drganiom rozciągającym grupy O-H. Pasmo pochodzące od drgań rozciągających wiązania C-H występuje przy 2927 cm⁻¹, natomiast drganiom zginającym wiązań H-O-H zaabsorbowanych cząsteczek wody można przypisać pasmo przy 1654 cm⁻¹.

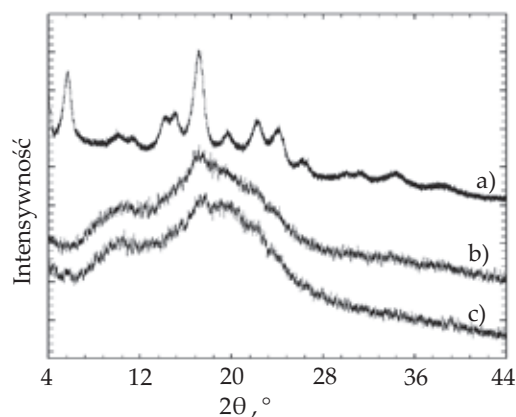
Zarejestrowano widma FT-IR wszystkich próbek przygotowanych zarówno w warunkach ogrzewania konwencjonalnego, jak i w polu mikrofalowym. Jedynie w wypadku dwóch próbek (oznaczonych symbolami mSZ i SZ60) stwierdzono obecność w widmie pasm świadczących o zachodzącej reakcji estryfikacji (rys. 1c, d). Pojawiło się pasmo w zakresie 1720–1740 cm⁻¹ niewystępujące w widmie natywnej skrobi ziemniaczanej, co można uznać za potwierdzenie przebiegu procesu estryfikacji. Pasmo to można przypisać drganiom rozciągającym grupy karbonylowej C=O wiązania estrowego. W widmie próbki mSZ

(pole mikrofalowe) pasmo to pojawiło się przy 1728 cm⁻¹, a w widmie próbki SZ60 (ogrzewanie konwencjonalne) – przy 1734 cm⁻¹. Ponadto w widmie próbki SZ60 (rys. 1d) można zauważyć znaczne zmniejszenie intensywności pasma charakterystycznego dla drgań rozciągających grupy O-H, przy ok. 3300 cm⁻¹. W widmie próbki mSZ (rys. 1c) intensywność tego pasma jest porównywalna z intensywnością odpowiedniego pasma w widmie skrobi natywnej. Zależność tę potwierdza znacznie większa wartość DS próbki SZ60 niż próbki mSZ. Wymienione dwie próbki (mSZ, SZ60) otrzymano w reakcjach estryfikacji prowadzonych w następujących warunkach:

– mSZ: stosunek molowy (skrobia:kwasy) 1:1, moc promieniowania mikrofalowego 105 W, sumaryczny czas ogrzewania 2 min (10-sekundowe cykle z 1-minutowymi przerwami), ilość enzymu 3 g/g skrobi;

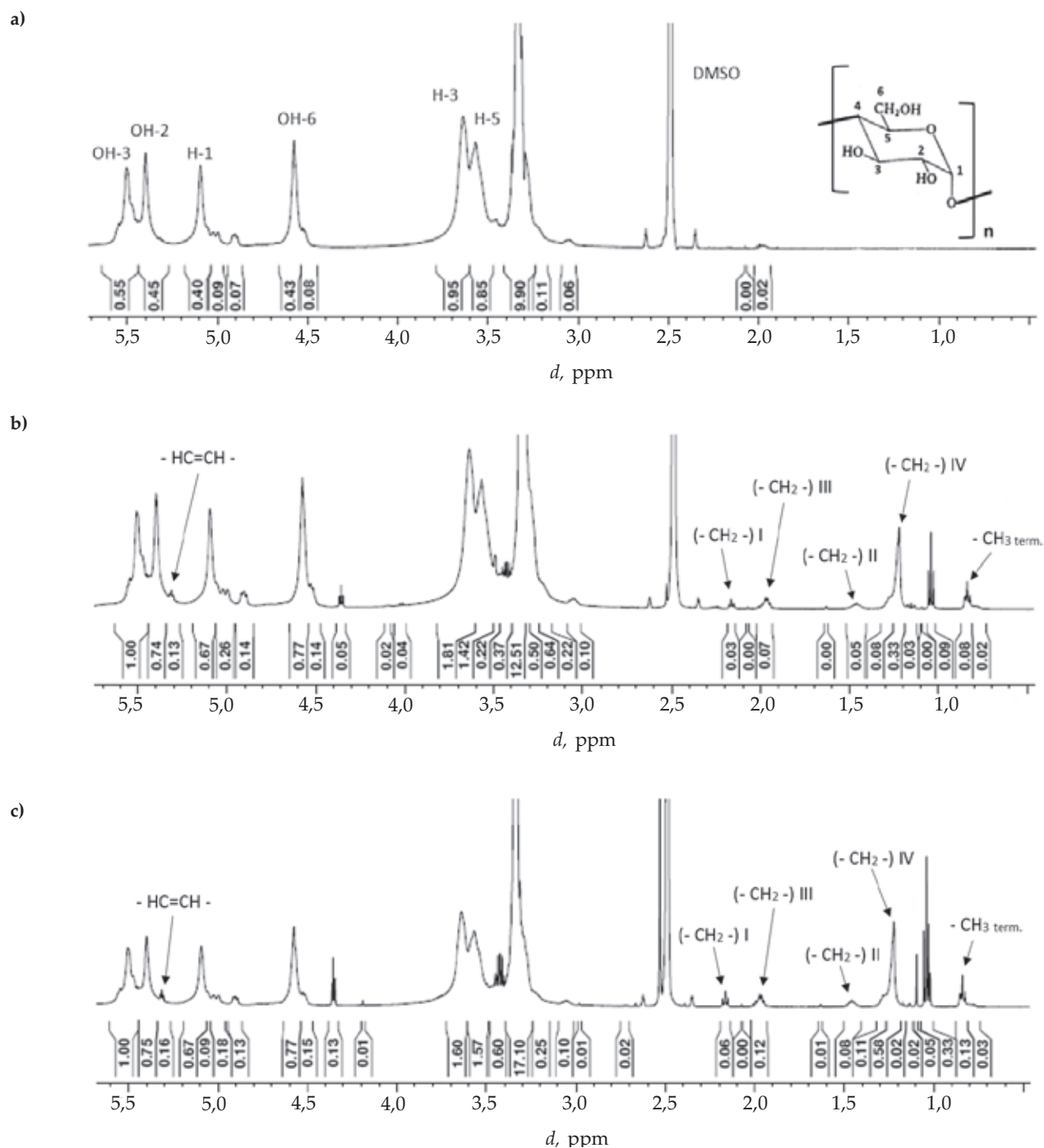
– SZ60: stosunek molowy (skrobia:kwasy) 1:3, temperatura 60 °C, czas 2 h, ilość enzymu 0,5 g/g skrobi.

W widmach ¹H NMR skrobi natywnej oraz próbek mSZ, SZ60 przedstawionych na rys. 2 w zakresie 3,3–5,6 ppm są widoczne sygnały pochodzące od protonów pierścienia glukozowego. Poszczególne sygnały można przypisać odpowiednim protonom jednostki anhydroglukozowej: 3,32 ppm – H-2, 3,7 ppm – H-3, 3,54 ppm – H-5,



Rys. 3. Dyfraktogramy: a) skrobi natywnej, b) oleinianu skrobiowego otrzymanego w polu mikrofalowym (mSZ), c) oleinianu skrobiowego otrzymanego w warunkach ogrzewania konwencjonalnego (SZ60)

Fig. 3. XRD patterns of: a) native starch; b) starch oleate obtained in a microwave field (mSZ), c) starch oleate obtained under conventional heating (SZ60)



Rys. 2. Widma ^1H NMR: a) skrobi natywnej, b) oleinianu skrobiowego otrzymanego w polu mikrofalowym (mSZ), c) oleinianu skrobiowego otrzymanego w warunkach ogrzewania konwencjonalnego (SZ60)

Fig. 2. ^1H NMR spectra of: a) native starch, b) starch oleate obtained in a microwave field (mSZ), c) starch oleate obtained under conventional heating (SZ60)

5,1 ppm – H-1. W zakresie 4,6–5,6 ppm pojawiają się sygnały pochodzące od protonów grup hydroksylowych (OH-2,3,6) [31]. Dodatkowe sygnały charakterystyczne dla estru kwasu tłuszczowego w widmach obu próbek – mSZ i SZ60 – potwierdziły przebieg reakcji estryfikacji. Tryplet w zakresie 0,8–0,9 ppm odpowiada trzem protonom terminalnej grupy metylowej łańcucha acylowego. Sygnał przy 2,2 ppm pochodzi od protonów grupy metylenowej położonej w sąsiedztwie grupy karbonylowej (rys. 2b, c; I), natomiast pik przy 1,5 ppm – od kolejnej grupy metyleno-

wej (rys. 2b, c; II). Niewielki sygnał przy 5,3 ppm można przypisać protonom związanym z atomami węgla, tworzącymi wiązanie podwójne. Grupy metylenowe położone w sąsiedztwie wiązania podwójnego (rys. 2b, c; III) dają sygnały w pobliżu 2,0 ppm, a pozostałe grupy metylenowe łańcucha kwasowego (rys. 2b, c; IV) – w pobliżu 1,25 ppm [32].

Stopień podstawienia (*DS*) skrobi definiuje się jako liczbę grup hydroksylowych podstawionych grupami acylowymi w jednostce glukozy. Maksymalna wartość

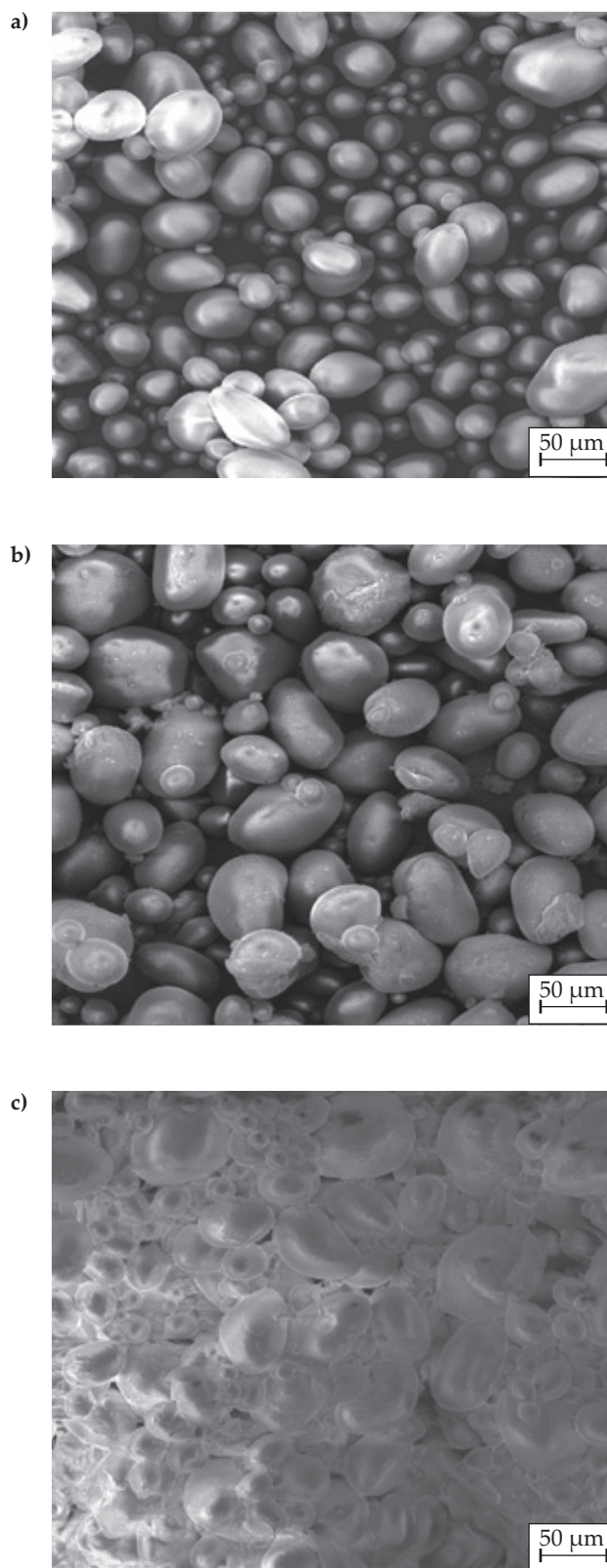
teoretyczna DS wynosi 3, ponieważ w jednostce glukozy są obecne trzy reaktywne grupy hydroksylowe. W tabeli 2 przedstawiono procentowy udział (wartości teoretyczne oraz doświadczalne) pierwiastków składowych natywnej skrobi ziemniaczanej oraz jej estrów oleinowych. Na podstawie tych danych obliczono wartość DS oraz określono wzory cząsteczkowe otrzymanych produktów reakcji estryfikacji. DS próbki mSZ był równy 0,02, próbki SZ60 – 0,36, natomiast DS dostępnych w handlu, najczęściej używanych rodzajów skrobi jest mniejsze niż 0,2 [32].

Zmiany krystaliczności skrobi oceniano metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) (rys. 3). Na dyfraktogramie natywnej skrobi ziemniaczanej można wyróżnić silne refleksy przy ok. 17° (2θ) i kilka małych refleksów przy ok. 10° , 20° , 22° (2θ), co świadczy o krystaliczności typu B badanej skrobi [33]. Struktura krystaliczna tworzy się dzięki zewnątrz- i wewnątrzcząsteczkowym wiązaniom wodorowym. Obserwowane na dyfraktogramach obu próbek zmniejszenie intensywności refleksów świadczy o rozerwaniu tych wiązań i częściowym zniszczeniu struktury semikrystalicznej [22]. Szczególnie w wypadku preparatu wytworzonego w warunkach ogrzewania konwencjonalnego można stwierdzić obecność regionów amorficznych. Podstawienie grup hydroksylowych resztami kwasu tłuszczowego, a tym samym rozerwanie wiązań wodorowych i zniszczenie uporządkowanej struktury semikrystalicznej umożliwia otrzymanie skrobi termoplastycznej o korzystnych właściwościach przetwórczych [34].

Przeanalizowano zmiany morfologii estrów skrobiowych kwasu oleinowego w odniesieniu do morfologii natywnej skrobi ziemniaczanej (rys. 4). Ziarna natywnej skrobi ziemniaczanej mają kształt owalny lub kulisty o wyraźnych krawędziach i gładką powierzchnię [9]. Rozmiar większości ziaren skrobi mieści się w przedziale 20–60 μm . Zdjęcia SEM wykazały częściowo zmienioną morfologię ziaren estrów skrobi. Powierzchnia ziaren była chropowata, a mniejsze ziarna łączyły się w aglomeraty, widoczne zwłaszcza w wypadku próbki SZ60. Wyraźniejsze zmiany morfologii ziaren skrobi w próbce SZ60 sugerują, że im większy DS estru skrobiowego, tym bardziej zniszczona struktura ziaren. Częściowe zniszczenie struktury krystalicznej skrobi dowodzi przebiegu estryfikacji potwierdzonej wynikami analizy XRD [22]. Zniszczenia ziaren spowodowały zwiększenie ich powierzchni, a więc lepszą dostępność do grup hydroksylowych, a tym samym wzrost reaktywności. Wnioski te są zgodne z wynikami wcześniejszych prac [9, 22].

PODSUMOWANIE

Opracowano metodykę wytwarzania termoplastycznej skrobi ziemniaczanej o właściwościach hydrofobowych, potencjalnie zwiększających jej mieszalność z syntetycznymi polimerami i elastomerami. Reakcję estryfikacji skrobi ziemniaczanej kwasem oleinowym w obecności immobilizowanej lipazy z *Candida antarctica* prowadzono



Rys. 4. Zdjęcia SEM: a) skrobi natywnej, b) oleinianu skrobiowego otrzymanego w polu mikrofalowym (mSZ), c) oleinianu skrobiowego otrzymanego w warunkach ogrzewania konwencjonalnego (SZ60)

Fig. 4. SEM images of: a) native starch, b) starch oleate obtained in a microwave field (mSZ), c) starch oleate obtained under conventional heating (SZ60)

w warunkach oddziaływania pola mikrofalowego oraz z zastosowaniem konwencjonalnego ogrzewania w łaźni wodnej. Przebieg reakcji potwierdzono metodami spektroskopii FT-IR oraz ^1H NMR, proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej i skaningowej mikroskopii elektronowej. Wykorzystanie przyjaznego dla środowiska promieniowania mikrofalowego nie jest efektywne. Próbkę estru otrzymanego w tych warunkach charakteryzowała się niewielką wartością DS (0,02). Ogrzewanie konwencjonalne mieszaniny reakcyjnej wymaga użycia rozpuszczalnika organicznego, ale uzyskany produkt estryfikacji skrobi kwasem oleinowym wykazuje większy stopień podstawienia, co wpływa na wzrost hydrofobowości produktu.

LITERATURA

- [1] Prasertpornsakun N., Raita M., Laosiripojana N., Champreda V.: *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry* **2015**, 79 (11), 1750.
<http://dx.doi.org/10.1080/09168451.2015.1056507>
- [2] Winkler H., Vorwerg W., Rihm R.: *Carbohydrate Polymers* **2014**, 102, 941.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.040>
- [3] Siemion P., Kapuśniak J.: *Przemysł Chemiczny* **2011**, 90 (11), 2023.
- [4] Wang Y., Xin J., Shi J. i in.: *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **2014**, 101, 73.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.molcatb.2014.01.003>
- [5] Rajan A., Prasad V.S., Abraham T.E.: *International Journal of Biological Macromolecules* **2006**, 39, 265.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2006.04.006>
- [6] Horchani H., Chaabouni M., Gargouri Y., Sayari A.: *Carbohydrate Polymers* **2010**, 79, 466.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.09.003>
- [7] Lukasiewicz M., Kowalski S.: *Starch-Stärke* **2012**, 64, 188. <http://dx.doi.org/10.1002/star.201100095>
- [8] Gao Y., Wang L., Yue X. i in.: *Starch-Stärke* **2014**, 66, 450. <http://dx.doi.org/10.1002/star.201300180>
- [9] Lin R., Li H., Long H. i in.: *Food Hydrocolloids* **2015**, 43, 352. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.06.008>
- [10] Alissandratos A., Baudendistel N., Flitsch S.L. i in.: *BMC Biotechnology* **2010**, 10, 82.
<http://dx.doi.org/10.1186/1472-6750-10-82>
- [11] Rajan A., Abraham T.E.: *Bioprocess and Biosystems Engineering* **2006**, 29, 65.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00449-006-0060-5>
- [12] Rajan A., Sudha J.D., Abraham T.E.: *Industrial Crops and Products* **2008**, 27, 50.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.07.003>
- [13] Boruckowska H., Boruckowski T., Leszczyński W. i in.: *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych* **2008**, 530, 459.
- [14] Boruckowska H., Boruckowski T., Leszczyński W. i in.: *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych* **2010**, 557, 371.
- [15] Mullen J.W.II, Pacsu E.: *Industrial and Engineering Chemistry* **1942**, 34, 1209.
<http://dx.doi.org/10.1021/ie50394a016>
- [16] Mullen J.W.II, Pacsu E.: *Industrial and Engineering Chemistry* **1943**, 35, 381.
<http://dx.doi.org/10.1021/ie50399a026>
- [17] Xu J., Zhou C.W., Wang R.Z. i in.: *Carbohydrate Polymers* **2012**, 87, 2137.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.10.035>
- [18] Parandoosh S., Hudson S.M.: *Journal of Applied Polymer Science* **1993**, 48, 787.
<http://dx.doi.org/10.1002/app.1993.070480504>
- [19] Boruckowski T., Boruckowska H., Bienkiewicz M. i in.: *Biuletyn IHAR* **2012**, 266, 191.
- [20] Boruckowska H., Boruckowski T., Leszczyński W. i in.: *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość* **2012**, 4 (83), 98.
bwmeta1.element.baztech-a922bf10-8d41-411c-bebc-bf61a94fd14a
- [21] Boruckowska H., Boruckowski T., Tomaszewska-Ciosk E. i in.: *Przemysł Chemiczny* **2013**, 92 (6), 1078.
- [22] Zhang Y., Gan T., Hu H. i in.: *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2014**, 53, 2114.
<http://dx.doi.org/10.1021/ie403186h>
- [23] Sagar A.D., Merrill E.W.: *Journal of Applied Polymer Science* **1995**, 58, 1647.
<http://dx.doi.org/10.1002/app.1995.070580927>
- [24] Shogren R.L.: *Carbohydrate Polymers* **2003**, 52, 319.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00305-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00305-3)
- [25] Guan J., Eskridge K.M., Hanna M.A.: *Industrial Crops and Products* **2005**, 22, 109.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.06.004>
- [26] Osuna V., Rivero I.A.: *Journal of Mexican Chemical Society* **2012**, 56 (2), 176.
- [27] Antczak T., Szczesna-Antczak M.: *Biotechnologia* **2003**, 3, 124.
- [28] Rufino A.R., Biaggio F.C., Santos J.C., de Castro H.F.: *International Journal of Biological Macromolecules* **2010**, 47 (1), 5.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2010.04.009>
- [29] Rejasse B., Lamare S., Legoy M.D., Besson T.: *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry* **2007**, 22 (5), 519.
<http://dx.doi.org/10.1080/14756360701424959>
- [30] Su E., You P., Wei D.: *Bioresource Technology* **2009**, 100, 5813.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.077>
- [31] Lu X., Luo Z., Fu X., Xiao Z.: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2013**, 61, 9882.
<http://dx.doi.org/10.1021/jf401467u>
- [32] Kapusniak J., Siemion P.: *Journal of Food Engineering* **2007**, 78, 323.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.09.028>
- [33] Xu Y., Miladinov Y., Hanna M.A.: *Cereal Chemistry* **2004**, 81, 735.
- [34] Gao J., Luo Z.G., Luo F.X.: *Carbohydrate Polymers* **2012**, 89, 1215.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.03.096>