



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Džiugas Mačiūnas

**Anijoninio krakmolo darinių aktyvių medžiagų
imobilizavimui gavimas ir savybės**

Baigiamasis bakalauro darbas

Vadovas

Dr. Ramunė Rutkaitė

Kaunas, 2015

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS
POLIMERŲ CHEMIJOS IR TECHNOLOGIJOS KATEDRA

TVIRTINU

Padalinio vadovas

Prof. J.V. Gražulevičius

Anijoninio krakmolo darinių aktyvių medžiagų
imobilizavimui gavimas ir savybės

Baigiamasis bakalauro darbas

Studijų programa Pramoninė biotechnologija (kodas 612J70001)

Vadovas

Dr. Ramunė Rutkaitė

Recenzentas

Renata Baranauskienė

Darbą atliko

Džiugas Mačiūnas

Kaunas, 2015



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Džiugas Mačiūnas

Studijų programa Pramoninė biotechnologija (kodas 612J70001)

„Anijoninio krakmolo darinių aktyvių medžiagų imobilizavimui gavimas ir savybės“

AKADEMINIO SĄŽININGUMO DEKLARACIJA

2015m. gegužės mėn. 29 d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano **Džiugo Mačiūno** baigiamasis darbas tema „Anijoninio krakmolo darinių aktyvių medžiagų imobilizavimui gavimas ir savybės“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena darbo dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(studento vardas ir pavardė, įrašyti ranka)

(parašas)

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tvirtinu:

Cheminės technologijos fakulteto dekanas
Prof. E.Valatka

Dekano įsakymas Nr. ST17-F-02-3
2015 m. balandžio mėn. 16 d.

Suderinta:

Polimerų chemijos ir technologijos katedros
vedėjas prof. J. V. Gražulevičius
2015 m. balandžio mėn. 16 d.

BAKALAURO BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS

Išduota studentui (-ei) Džiugui Mačiūnui

1. Darbo tema: ANIJONINIO KRAKMOLO DARINIŲ AKTYVIŲ MEDŽIAGŲ IMOBILIZAVIMUI GAVIMAS IR SAVYBĖS

2. Darbo tikslas ir uždaviniai:

Susintetinti oktenilsukcino rūgšties anhidridu modifikuotus anijoninio hidroksietilkrakmolo darinius ir ištirti jų pajėgumą imobilizuoti aktyvius lakiuosius junginius.

3. Darbo sudėtinės dalys:

1. Literatūros apžvalga:

1.1 Krakmolo sudėtis ir savybės.

1.2 Krakmolo cheminis modifikavimas

1.3 Emulsijų sudarymas.

2. Medžiagos ir metodai.

3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas:

3.1 Anijoninio hidroksietilkrakmolo sintezė ir sandara.

3.2 Anijoninio hidroksietilkrakmolo oktenilsukcinato sintezė ir sandara.

3.3 Modifikuotų hidroksietilkrakmolo darinių terminės savybės.

3.4 Modifikuotų hidroksietilkrakmolo darinių ir karvakrolio emulsijų gavimas ir savybės.

3.5 Modifikuotų hidroksietilkrakmolo darinių ir karvakrolio emulsijų stabilumo tyrimai.

3.6 Aktyvių savybių biopolimerinės medžiagos gamybos technologinė schema.

5. Išvados.

6. Bibliografinių nuorodų sąrašas.

Užduoties išdavimo data 2015 m. vasario mėn. 2 d.

Užbaigto darbo pateikimo terminas 2015 m. gegužės 19 d.

Vadovas: dr. Ramunė Rutkaitė
(vardas, pavardė)

2015-02-02 _____
(parašas, data)

Užduotį gavau: Džiugas Mačiūnas
(studento vardas, pavardė)

2015-02-02 _____
(parašas, data)

TURINYS

1.	LITERATŪROS APŽVALGA	10
1.1	Kraskolas.....	10
1.1.1	Kraskolo sudėtis ir savybės	10
1.1.2	Kraskolo cheminis modifikavimas	13
1.1.3	Anijoninis kraskolas	15
1.1.4	Kraskolo oktenilsukcinatas	16
1.2	Emulsijų susidarymas	18
2.	DARBO METODIKA.....	19
2.1	Naudotos medžiagos	19
2.2	Tyrimų metodika.....	22
2.2.1	Anijoninio hidroksietilkraskolo gavimas	22
2.2.2	Anijoninio hidroksietilkraskolo pakeitimo laipsnio nustatymas.....	22
2.2.3	Anijoninio hidroksietilkraskolo oktenilsukcinato gavimas.....	23
2.2.4	Anijoninio hidroksietilkraskolo oktenilsukcinato pakeitimo laipsnio nustatymas	23
2.2.5	Sausų medžiagų kiekio nustatymas	24
2.2.6	Termogravimetrinė analizė.....	24
2.2.7	FT-IR spektroskopija.....	24
2.2.8	Modifikuoto hidroksietilkraskolo ir karvakrolio emulsijų paruošimas.....	24
2.2.9	Emulsijų mikroskopiniai tyrimai	24
2.2.10	Emulsijų dalelių dydžio nustatymas	25
2.2.11	Emulsijų stabilumo tyrimai	25
2.2.12	Rezultatų tikslumo ir patikimumo įvertinimas	25
3.	EKSPERIMENTŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	26
3.1.	Anijoninio hidroksietilkraskolo sintezė ir sandara	26
3.2.	Anijoninio hidroksietilkraskolo oktenilsukcinato sintezė ir sandara	27
3.3.	Modifikuotų hidroksietilkraskolo darinių terminės savybės	29

3.4. Modifikuotų hidroksietilkrakmolo darinių ir karvakrolio emulsijų gavimas ir savybės	31
3.5. Modifikuotų hidroksietilkrakmolo darinių ir karvakrolio emulsijų stabilumo tyrimai	34
3.6. Aktyvių savybių biopolimerinės medžiagos gamybos technologinė schema.....	36
IŠVADOS.....	38
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	39

Mačiūnas, D. Synthesis and properties of anionic starch derivatives for immobilization of active substances. *Bachelor's work in Industrial Biotechnology* / Supervisor dr. Ramunė Rutkaitė. Kaunas University of Technology, Faculty of Chemical Technology.

Kaunas, 2015. 41 p.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ANIONIC STARCH DERIVATIVES FOR IMMOBILIZATION OF ACTIVE SUBSTANCES

SUMMARY

In this study anionic hydroxyethyl starch and its derivatives, modifications with octenylsuccinic anhydride, were synthesized and their properties examined. Anionic hydroxyethyl starch was synthesized by hydroxyethyl starch and chloroacetic acid reaction in alkaline conditions. Two anionic hydroxyethyl starch derivatives were made, according to degree of substitution, 0,25 and 0,49. Anionic hydroxyethyl starch was then modified with different amounts of octenylsuccinic anhydride in alkaline conditions. Degree of substitution in this reaction ranged from 0,01 to 0,09. Degree of substitution was found to influence aqueous emulsion stabilizing properties of anionic hydroxyethyl starch octenylsuccinate. Starch with higher degree of octenylsuccinic anhydride substitution made aqueous emulsions of oregano essential oil and modified starch stabler.

SIMBOLIAI IR SANTRUMPOS

PL – pakeitimo laipsnis

AGL – anhidrogliukozidinis likutis

KMK – karboksimetilkrakmolas

mClAR – monochloracto rūgštis

HOEK - hidroksietilkrakmolas

AOEK – anijoninis hidroksietilkrakmolas

AOEK_{0,25} – anijoninis hidroksietilkrakmolas, kurio pakeitimo laipsnis 0,25

AOEK_{0,49} – anijoninis hidroksietilkrakmolas, kurio pakeitimo laipsnis 0,49

PDADMACl – polidialidimetilamonio chloridas

OSA – oktenilsukcino rūgšties anhidridas

OSA-Kr – krakmolo oktenilsukcinatas

PAM – paviršinio aktyvios medžiagos

IVADAS

Krakmolas jau daugelį metų plačiai naudojamas įvairiose pramonės šakose: popieriaus, maisto, farmacijos ir kitose. Tai lemia ne tik jo fizikinės bei cheminės savybės, bet ir gausus paplitimas, paprasti išgavimo metodai ir maža kaina.

Pastaruoju metu gamtinio krakmolo pritaikymas tampa vis patrauklesnis dėl jo bioskaidumo savybių. Norint išplėsti krakmolo panaudojimo galimybes, ypač maisto pramonėje, krakmolas gali būti chemiškai ar/ir fiziškai modifikuojamas. Pakeičiant aktyvų hidroksigrupės vandenilį gaunami naujų funkcinių grupių turintys polisacharidų dariniai. Daugelyje pramonės šakų dažniausiai naudojami krakmolo dariniai, o ne gamtinis krakmolas. Modifikuoti krakmolo dariniai gali turėti naujų teigiamo ar neigiamo krūvio, hidrofilinių ar hidrofobinių grupių ir pasižymėti išskirtinėmis savybėmis.

Karboksimetilkrakmolas (KMK) plačiai naudojamas maisto, farmacijos, klijų, popieriaus pramonėje. Tai lemia jo maža kaina, bioskaidumas, netoksiškumas, įvairus tirpalų klampumas priklausomai nuo pakeitimo laipsnio bei stabilumas.

Hidrofobiškai modifikuotas krakmolas gali būti pritaikytas kaip emulsiklis, o emulsikliams būdingas savybes galima suteikti krakmolą modifikuojant oktenilsukcino rūgšties anhidridu (OSA). Pagrindiniai OSA modifikuoto krakmolo privalumai yra didesnė kleisterių klampa, sumažėjusi kleisterizacijos temperatūra, geras emulsijų stabilizavimas. Be to, OSA modifikuoti krakmolo dariniai yra blogiau virškinami. Taip modifikuoto krakmolo savybės leidžia sudaryti aliejaus emulsijas vandenyje, kurios gali būti panaudojamos svarbių maisto ingredientų bei biologiškai aktyvių medžiagų įkapsuliavimui į maisto produktus. OSA modifikuotas krakmolas jau daugiau kaip pusę amžiaus naudojamas įvairiose pramonės šakose, daugiausiai kaip maisto priedas (E1450).

Darbo tikslas: Susintetinti oktenilsukcino rūgšties anhidridu modifikuotus anijoninio hidroksietilkrakmolo darinius ir ištirti jų pajėgumą įmobilizuoti aktyvius lakiuosius junginius.

Šiam tikslui pasiekti keliame tokie *uždaviniai:*

- Susintetinti anijoninį hidroksietilkrakmolą su įvairiu pakeitimo laipsniu.
- Susintetinti oktenilsukcino rūgšties anhidridu modifikuotus anijoninio hidroksietilkrakmolo darinius.
- Ištirti modifikuoto hidroksietilkrakmolo darinių ir karvakrolio emulsijų susidarymo sąlygas ir savybes.
- Įvertinti modifikuoto hidroksietilkrakmolo darinių ir karvakrolio emulsijų stabilumą.
- Paruošti aktyvių savybių biopolimerinės medžiagos gamybos technologinę schemą.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Krakmolas

1.1.1 Krakmolo sudėtis ir savybės

Krakmolas yra gamtinis, atsinaujinantis, ir bioskaidus polimeras gaunamas iš augalų, kuriuose jis kaupiamas kaip energijos šaltinis. Tai antra pagal biomasės kiekį medžiaga randama gamtoje. Krakmolas aptinkamas augalų šaknyse, sėklose ir kuokšteliniuose augaluose tokiuose kaip: ryžiai, kukurūzai, kviečiai, tapijoka ir bulvės [1].

Pramoninėje gamyboje krakmolas išgaunamas ir išgryninamas naudojant šlapią malimą, sijojimą ir džiovinimą. Toliau šis polimeras naudojamas kaip „gamtinis krakmolas“ (natūralus) arba modifikuojamas cheminėmis reakcijomis, norint suteikti norimas specifines savybes, ir gaunamas „modifikuotas krakmolas“. Pagrindiniai krakmolo šaltiniai pasaulyje yra kukurūzai (82%), kviečiai (8%), bulvės (5%) ir manijoka (5%) iš kurios gaunamas tapijokos krakmolas. Apskaičiuota, kad 2008 metais pasaulinė krakmolo gamyba siekė 66 milijonų tonų, tuo tarpu Europos Sąjungoje 2013 metais ši gamyba siekė 10 milijonų tonų, iš kurių 24% sudarė gamtinis krakmolas ir 76% modifikuotas krakmolas [1,4].

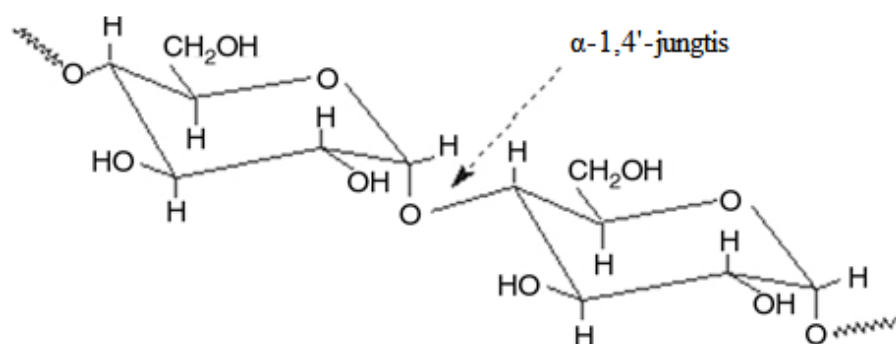
Krakmolą išskiriant iš augalų gaunami šaltame vandenyje netirpūs balti milteliai. Šiuos miltelius sudaro mikroskopinės granulės, kurių dydis priklausomai nuo krakmolo šaltinio siekia nuo 2 iki 100 μm (1.1 lentelė) [1].

1.1 lentelė. Krakmolo gauto iš įvairios gamtinės žaliavos granulių forma ir dydis [1]

Parametras	Kukurūzų	Daug amilozės turinčių javų	Kviečių	Ryžių	Bulvių	Tapijokos
Žaliava	grūdai	grūdai	grūdai	grūdai	šakniavaisiai	šaknys
Skersmuo, μm	5 – 30	5 – 30	1 – 45	1 – 3	5 – 100	4 – 35
Forma	daugiakampis, rutulys	daugiakampis, rutulys	rutulys, lęšio formos	daugiakampis, rutulys	ovalas, rutulys	ovalas

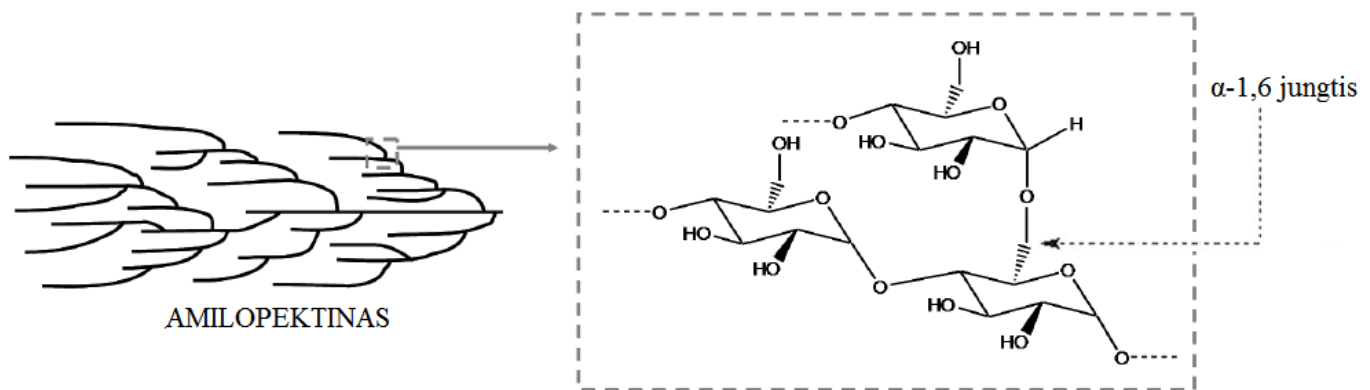
Krakmolo cheminė formulė yra $(C_6H_{10}O_5)_n$, pagrindinė monomerinė grandis yra α -D-gliukozė (gliukopiranozė). Polimero granulės sudarytos iš dviejų skirtingų gliukopiranozės homopolimerų: amilozės ir amilopektino. Dažniausiai amilozės masės dalis krakmole svyruoja tarp 72 ir 82%, o amilopektino tarp 18 ir 28%. Šie polisacharidai tarpusavyje sujungti gliukozidiniais ryšiais 1,4 ir 1,6 padėtyse (amilopektine). Kiekvieno polisacharido grandinės gale yra laisva aldehido grupė. Amilozė yra vaizduojama kaip sudaryta linijinių makromolekulių (1.1 pav.), o amilopektinas iš didesnių ir šakotų makromolekulių (1.2. pav.). Skirtinga šių homopolimerų struktūra turi didelės įtakos krakmolo savybėms, o to pasekoje ir panaudojimui [2].

Amilozės makromolekulės sudaro spirales. Spirālės išorėje yra hidroksigrupės, todėl jos vidus yra hidrofobinis. Ši savybė leidžia amilozei sudaryti kompleksus su jodu, riebalų rūgštimis, fosfolipidais, kai kuriais alkoholiais. Susidarant kompleksams keičiasi krakmolo kleisterių savybės, tokios kaip: kleisterizacijos temperatūra, kleisterio struktūra ir klampa, retrogradacija [2].



1.1.pav. Amilozės fragmentas.

Amilopektiną sudaro šakotos makromolekulės, prie α -1,4 ryšiais sujungtų trumpų gliukozės atkarpų α -1,6 ryšiais yra prijungtos atšakos (1.2. pav.). Atšakos prijungtos vidutiniškai kas 22 gliukozės monomerinės grandys. Apskaičiuota, kad apie 4 – 6 % amilopektino molekulėje esančių ryšių yra α -1,6 ryšiai. Polimerizacijos laipsnis kinta atskirose amilopektino grandinėse.



1.2.pav. Amilopektino fragmentas.

Kraskmolo lipidai sudaro nuo 0,6 iki 1,2% kraskmolo granulių masės. Šie lipidai skirstomi į paviršinius ir vidinius, priklausomai nuo jų vietos granulėje. Paviršinius lipidus sudaro įvairių lipidų dariniai, pvz. iš tri-, di-, ir monoacilgliceroliai, fosfolipidai, laisvosios riebalų rūgštys. Vidiniai lipidai skirstomi į monoacilglicerolius ir laisvasias riebalų rūgštis. Abiejų tipų vidiniai lipidai kraskmolo granulėje sudaro įtarpos kompleksus su amiloze, ir tai įtakoja kraskmolo brinkimo ir kleisterizacijos savybes [3].

Kraskmolo baltymų kiekis priklauso nuo jo kilmės ir išgryninimo laipsnio. Javų kraskmole jų randama nuo 0,2 iki 0,6%, šakniagumbių ir šaknų kraskmole - mažiau nei 0,05%. Kraskmolo baltymai priklausomai nuo jų vietos buvimo granulėje taip pat skirstomi į vidinius ir paviršinius. Zeinas ir friabilinas yra dažniausiai, atitinkamai, kukurūzų ir kviečių kraskmole, randami paviršiniai baltymai. Šie baltymai yra endospermo baltymų likusių ant granulių po kraskmolo išskyrimo liekanos. Tuo tarpu vidiniai kraskmolo baltymai yra fermentų, dalyvavusių kraskmolo biosintezėje ir granulės formavime, liekanos [3].

Neorganiniai komponentai sudaro mažiau nei 0,4% kraskmolo masės. Labiausiai įtakojantis kraskmolo savybes iš jų yra fosforas (mažiau nei 0,1% masės). Fosforas randamas trijose formose: kraskmolo fosfatiniai monoesteriai, fosfolipidai, neorganiniai fosfatai [3].

Gamtinio kraskmolo molekulės yra netirpios šaltame vandenyje, tačiau šildant makromolekulių tvarkingas išsidėstymas mažėja ir kraskmolas pradeda kleisterizuotis. Vidinė tvarka suardoma skirtingose temperatūrose, priklausomai nuo kraskmolo rūšies. Kraskmolą šildant vandenyje granulės brinksta tol, kol suyra. Tada amilozė ir amilopektinas sudaro koloidinį tirpalą (vandeninę suspensiją). Kraskmolo ir vandens sąveika pasireiškia šiais etapais: brinkimas, kleisterizacija, retrogradacija [2].

Brinkimas. Kraskmolo brinkimas yra susijęs su jo granulės struktūros suirimu, kas įtakoja kraskmolo molekulių tirpimą vandenyje, dėl šios priežasties brinkimas yra išskirtinė ir viena svarbiausių šio polimero savybių. Kaitinant vandenyje granulės suyra dėl nutraukiamų vandenilinių ryšių. Manoma, kad brinkimas prasideda amorfinėse granulės srityse, kuriose

vandenilinių ryšių kiekis yra mažesnis, dėl to makromolekulės lengviau pereina į tirpalą. Dėl spartaus granulės plėtimosi susilpnėja jos struktūra. Ne visos krakmolo granulės brinksta vienu metu [5].

Kleisterizacija. Tęsiant šildymą, krakmolo granulės dar labiau išbrinksta, to pasekoje didėja ir kleisterio klampa. Kleisteris pasiekia maksimalią klampą, kai išbrinksta didžioji dalis granulių. Toks krakmolo tirpalas yra pilnai kleisterizuotas. Tęsiant kaitinimą, kleisterio klampa pradeda mažėti. Brinkimas vyksta granulėms esant vandenyje, kai mažesnės ir linijinės amilozės makromolekulės pradeda tirpti ir atsiskiria nuo granulių. Toliau šildant, iš granulės atsiskiria ir amilopektinas. Vykstant kaitinimui krakmolo makromolekulių tirpumas auga, granulės praranda struktūrinį vientisumą ir pradeda skaidytis. Vėsinant, kleisterio klampa ir sandara keičiasi, pradeda vykti retrogradacija (gelio formavimasis) [2].

Retrogradacija. Kaitinant ištirpę krakmolo makromolekulės ir likę netirpūs granulių fragmentai yra linkę reasocijuoti. Toks procesas vadinamas retrogradacija. Amilozės makromolekulės turi didelį polinkį reasocijuotis ir sudaryti vandenilinius ryšius, amilopektino makromolekulės taip pat gali retrograduoti. Įvykus retrogradacijai vizualiai krakmolo kleisteris atrodo matinis. Tokie krakmolo kleisteriai yra nestabilūs, jie retrograduoja, iškrinant netirpioms nuosėdoms. Retrogradacijos greitis priklauso nuo amilozės kiekio, kleisterio temperatūros ir koncentracijos. Retrogradacija sukelia nepageidaujamus reiškinius: kleisterio klamos pasikeitimą, drumstumą, netirpios plėvelės atsiradimą kleisterio paviršiuje, netirpių dalelių atsiradimą, vandens išsiskyrimą iš kleisterio [2].

1.1.2 Krakmolo cheminis modifikavimas

Natūralaus gamtinio krakmolo panaudojimas dažnai yra apribotas tam tikrų jo savybių, tokių kaip blogas tirpumas, prastos mechaninės savybės ir nestabilumas aukštoje temperatūroje ar pH. Siekiant išplėsti krakmolo panaudojimo galimybes ir pagerinti savybes, jis yra chemiškai modifikuojamas. Taip pat gali būti taikomi fizikocheminiai modifikavimo metodai: cheminis modifikavimas veikiant mikrobangomis, radiacija ar mechaniniu poveikiu. Modifikavimo metu gali keistis krakmolo fizinės savybės, vykti kontroliuojama destrukcija ir cheminis modifikavimas. Modifikuojant krakmolą, pakeičiamos jo savybės, tačiau skirtumai tarp skirtingos kilmės krakmolų išlieka. Tam tikru būdu modifikuotas krakmolos yra leistinas vartoti kaip maisto priedas, ir dažniausiai naudojamas kaip tirštiklis ar stabilizatorius. Taip pat krakmolo dariniai naudojami farmacijoje, tekstilėje, kuro ir klijų gamyboje. Naujausios jo panaudojimo galimybės apima bioskaidžias pakavimo ir termoplastines medžiagas [6].

Modifikuojant krakmolą galima pakeisti vieną ar keletą iš šių savybių [6]:

- kleisterizacijos temperatūrą ir kitus rodiklius;
- tos pačios koncentracijos krakmolo tirpalų klampą;
- kleisterių atsparumą rūgščių, šarmų ar mechaniniam veikimui;
- retrogradaciją;
- disociacijos gebą;
- giminiškumą vandeniui ir kitiems cheminiams junginiams.

Krakmolo cheminio modifikavimo metodai pagal paruošimo būdą skirstomi taip [6]:

1. vandeninio krakmolo kleisterio modifikavimas;
2. sausų arba pusiau sausų krakmolo granulių modifikavimas;
3. krakmolo granulių suspensijų modifikavimas.

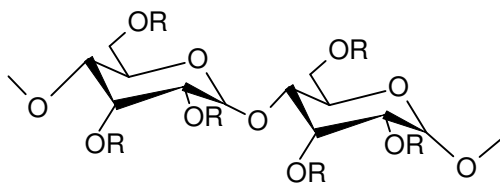
Krakmolą galima modifikuoti, vykdant esterinimo ar eterinimo šarminėje terpėje reakcijas. Prijungtų pakaitų skaičius nurodomas kaip krakmolo pakeitimo laipsnis (PL). PL parodo vidutinį pakaitų skaičių, tenkantį vienam anhidroglukozidiniam likučiui (AGL). Pramonėje naudojami krakmolo dariniai dažniausiai turi PL mažesnę nei 0,2, nors didžiausia šio parametro vertė gali būti 3,0. Pakaitai gali pakeisti prie 2, 3 arba 6 anglies atomo (C2, C3 ar C6) esančių AGL hidroksigrupių vandenilį. Prie kurios grupės prisijungs pakaitas priklauso nuo hidroksigrupių aktyvumo ir reakcijos prigimties. Krakmolo acetate, karboksimetil-, hidroksialkilkrakmole ir katijoniniam krakmole, pakaitas paprastai būna prijungtas prie C6 atomo. Kiti pakaitai gali būti ir prie C2 ir C3 atomų. Modifikavimo metu prie krakmolo gali būti prijungti anijoniniai, katijoniniai ir nejonogeniniai pakaitai [6].

Vykdant krakmolo tinklinimą, naudojami cheminiai reagentai turintys dvi ir daugiau funkcinę grupę, kurios gali reaguoti su dviem ar daugiau hidroksigrupių toje pačioje krakmolo makromolekulėje. Dažniausiai tinklintas krakmolas gaunamas krakmolo granulėms reaguojant su šiais tinklinimo reagentais: fosforo oksichloridu, natrio trimetafosfatu, epichlorhidrinu arba adipo rūgšties anhidrido ir acto rūgšties anhidrido mišiniu šarminėje terpėje (pH= 7,5-12). Paprastai reakcija vyksta 25-50°C temperatūroje, reakcijos trukmė – 0,5-24 val. Po reakcijos krakmolas neutralizuojamas, nufiltruojamas, praplaunamas ir džiovinamas. Tinklinė struktūra turi didelę įtaką krakmolo klampai, nes tokios struktūra neleidžia krakmolo granulėms brinkti kleisterizacijos metu [2].

1.1.3 Anijoninis krakmolas

Jonogeninis krakmolas turi unikalių savybių, kuriomis nepasižymi gamtinis krakmolas, todėl gali labiau pasitarnauti kuriant naujus produktus. Toks krakmolas geriau tirpsta šaltame vandenyje, brinksta žemesnėje temperatūroje, pasižymi didesniu pH stabilumu. Anijoninis krakmolas gaunamas chemiškai modifikuojant gamtinį krakmolą, prijungiant hidroksi-, karboksi-, sulfo- ar fosfatogrupes, atitinkamai vykdant oksidacijos, karboksilinimo, sulfoninimo ir fosforilinimo reakcijas. Populiariausias anijoninis krakmolas yra karboksimetilkrakmolas (KMK) [7].

Karboksimetilkrakmolas pirmą kartą buvo gautas 1924 m. kaip krakmolo ir monochloracto rūgšties reakcijos produktas, reakciją vykdant šarminėje terpėje [18]. Išskirtines KMK savybes nulemia neigiamo krūvio CH_2COO^- funkcinės grupės.



čia $\text{R} = \text{H}$ arba CH_2COO^-

1.3 pav. Karboksimetilkrakmolo makromolekulės fragmentas.

Karboksimetilkrakmolas priklauso modifikuotų biomedžiagų grupei. Tokių medžiagų paklausa pastaraisiais metais vis auga. Tai lemia maža produkto kaina, bei jo savybės: biologinis suderinamumas, bioskaidumas ir netoksiškumas. KMK plačiai taikomas maisto pramonėje kaip tirštiklis. Taip pat naudojamas vaistų gamyboje [8], tekstilėje [9], skalbimo priemonėse, popieriaus dangoje ir vandens pagrindu pagamintuose klijuose [10], apdorojant atliekas bei regeneruojant metalus iš nuotekų ir kt. [11,12].

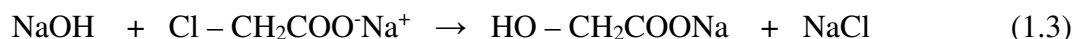
Karboksimetilkrakmolas gaunamas eterinant krakmolą su monochloracto rūgštimi (mClAR) šarminėje aplinkoje. Reakcija vyksta dviem stadijomis. Pirmoje stadijoje vyksta šarminimo reakcija, krakmolo hidroksigrupė ($-\text{OH}$) yra aktyvuojama ir paverčiama į reaktingesnę formą – $(\text{Kr}-\text{O}^-)$:



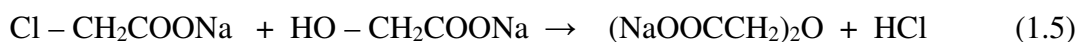
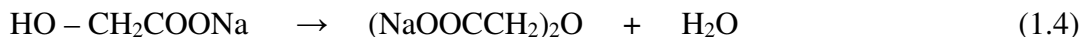
Antroje stadijoje vyksta eterinimo reakcija:



Taip pat gali vykti ir mClAR ir šarmo (NaOH) šalutinė reakcija:



Monochloracto rūgštis gali taip pat reaguoti ir su vandeniu, bet ši reakcija yra žymiai lėtesnė nei mClAR reakcija su natrio šarmu. Toliau gali vykti susidariusios natrio druskos reakcija su tokiais pat molekulėmis arba su mClAR, susidarant dvigubai natrio druskai:



Vykdamas karboksimetilkrakmolo sintezę, pakeitimo laipsnį lemia reagentų koncentracija, reakcijos temperatūra ir reakcijos laikas [7]. Krakmolo karboksimetilinimą galima atlikti keliais būdais. Vienas iš jų, kai vanduo naudojamas kaip reakcijos terpė, tačiau tai riboja gaunamo KMK pakeitimo laipsnį iki 0,07. Šis metodas nereikalauja sudėtingų reakcijos sąlygų, naudojama įranga yra paprasta, tačiau vienas iš didžiausių privalumų yra maža kaina [13]. Produktas, kurio PL didesnis už 0,07 pradeda kleisterizuotis ir tampa lipnus, tai sukelia aglomeraciją, kuri trukdo tolygiai disperguoti reakcijos mišinį. Kitas būdas šiai reakcijai vykdyti - karboksilinamas naudojant organinius tirpiklius. Šio proceso privalumai: lengviau gaunamas KMK su didesniu PL (apie 1), krakmolą išlieka granuliu formos, todėl šalutiniai produktai ir reagentų likučiai gali būti lengvai išplaunami [13].

1.1.4 Krakmolo oktenilsukcinatas

Krakmolo oktenilsukcinatas (OSA-Kr) gaunamas reakcijos tarp krakmolo hidroksigrupių ir oktenilsukcinorūgšties anhidrido (OSA) metu. Taip modifikuotas krakmolą gali būti pritaikytas kaip emulsiklis [14,15]. OSA-Kr maistui FDA buvo aprobuotas dar 1972 metais [16]. OSA-Kr taip yra patvirtintas maisto priedas Europos Sąjungoje ir žymimas E 1450 [17].

Krakmolo modifikavimas su OSA pirmą kartą buvo patentuotas Caldwell ir Wurzburg 1953 metais [18]. Tai buvo krakmolo esterinimas su OSA silpnai šarminėje vandeninėje terpėje. Esant tokioms reakcijos sąlygoms, susilpnėja vandeniliniai ryšiai tarp krakmolo grandinių, kas lemia tai, kad krakmolo granulės šiek tiek brinksta ir pagerėja OSA difuzija į krakmolo granules. Kadangi reakcija yra heterogeninė, tai gali būti, kad krakmolą bus modifikuotas netolygiai, OSA grupės išsidėstys granuliu paviršiuje. Tai buvo patvirtinta remiantis Furjė transformacijų infraraudonosios spektroskopijos ir Ramano konfokalinės mikroskopijos tyrimais [19-21]. Jeon, Viswanathan ir Gross buvo pirmieji, kurie sistemingai aprašė įvairių parametrų įtaką krakmolo esterinimo įvairiais sukcinatais reakcijose. Jie nustatė, kad OSA su krakmolu reaguoja geriau nei ilgesnės alifatinės grandinės turintys dodekanil-, heksadekanil- ir oktadekanilsukcino rūgšties anhidridai [22].

Galimi ir alternatyvūs OSA-Kr sintezės būdai. Xu su bendraautoriais atliko modifikavimą OSA, kai prieš modifikavimą krakmolą buvo apdorojamas fermentais, tokiu atveju esterinio reakcija vyksta žymiai greičiau, kai naudojama vos 0,6%, lyginant su krakmolo mase, lipazės. Tačiau norint gauti optimalius rezultatus krakmolą turi būti aktyvuojamas šarminėje terpėje (pH=8) 65°C temperatūroje, 15 minučių prieš OSA ir lipazės pridėjimą [23].

Nustatyta, kad krakmolą aktyvuojant mechaniškai, reakcijos efektyvumas taip pat padidėja. Zhang ir kt. prieš cheminį modifikavimą su OSA, Indica ryžių krakmolą 50 val. malė rutuliniame malūne kambario temperatūroje. Tokio apdorojimo metu yra suardoma granulinių kristalinė struktūra (kristališkumas sumažėja nuo 17,18% iki 1,05%), o reakcijos efektyvumas padidėja nuo 54,6% iki 90,4%. Granulės sumalus, taip pat padidėja reaguojančio paviršiaus plotas, o tuo pačiu ir reakcijos efektyvumas, tačiau toks apdorojimas stipriai pažeidžia krakmolo granulės [24].

Kitas būdas, galintis padidinti krakmolo dalelių paviršiaus plotą ir palengvinti cheminių reagentų patekimą į krakmolo granulės vidų, yra apdorojimas α -amilaze, gaunant mikroporėtą krakmolą. Tokiu būdu OSA gali prisijungti ne tik prie granulinių paviršiuje esančių hidroksigrupių, bet ir prie vidinėse bei kristalinėse srityse esančių hidroksigrupių. Deja, pastarosios reakcijos efektyvumas mažėja, didėjant krakmolo hidrolizės laipsniui [25].

Viswanathan pirmasis aprašė bevandenės sintezės sąlygas, t.y. vietoj vandens naudojant piridiną. Šis tirpiklis padidina krakmolo granulinių reaktingumą ir veikia kaip katalizatorius, sudarydamas kompleksą su OSA. Nors ir pasiekiamas didesnis reakcijos efektyvumas, šis metodas pramoninėje gamyboje sunkiai pritaikomas dėl didelio piridino toksiškumo [26,27].

Kitas metodas padidinantis reakcijos efektyvumą bei sutrumpinantis reakcijos trukmę yra krakmolo modifikavimas OSA esant didelei temperatūrai ir slėgiui. Dar vienas kelias greitai gauti didelio pakeitimo laipsnio krakmolo oktenilsukcinatą - naudoti mikrobangų spinduliuotę, tačiau per didelio intensyvumo spinduliuotė taip pat gali ir suardyti krakmolą [28-30].

Pagrindiniai OSA modifikuoto krakmolo privalumai yra didesnė kleisterių klampa, sumažėjusi kleisterizacijos temperatūra ir gebėjimas stabilizuoti emulsijas. OSA krakmolą suteikia stabilumą karšties ir šaldyties produktams, taip pat juo galima dalinai pakeisti riebalus, nes jis suteikia riebumo pojūtį. Be to, yra duomenų, kad OSA-Kr turi specialią mitybinę vertę ir laikomas atspariu virškinimui krakmolu, kuris gali būti naudojamas kaip funkcinės skaidulos tinkamos gydant tam tikras žmonių ligas [31,32].

Įkapsuliavimas yra greitai besiplečianti technologija su daugybe pritaikymo sričių įskaitant ir maisto pramonę. Pagrindinis mikrokapsuliavimo tikslas yra surišti jautrius lakius ingredientus į kietos būsenos matricas, kad padidinti jų apsaugą, sumažinti garavimą, padaryti naudojimą patogesnį ir reguliuoti įkapsuliuotų junginių atpalaidavimą saugojimo ir eksploatacijos metu.

Džiovinimas išpurškiant emulsijas yra ganėtinai paprastas ir ekonomiškai efektyvus lakių aliejų ir kvapiųjų junginių mikroįkapsuliavimo metodas. OSA-Kr ir jo dariniai (dekstrinai) yra naudojami sudaryti emulsijas įkapsuliavimui ir gali sulaikyti iki 50 % eterinių aliejų, ir išlaikyti takumo savybes.[33-36]

1.2 Emulsijų susidarymas

Emulsija – tai dviejų nesimaišančių skysčių dispersinė sistema. Disperguota fazė pasiskirsčiusi dispersijos fazėje mažais lašeliais. Emulsijos gali būti, pavyzdžiui, vandens lašeliai aliejuje arba aliejaus lašeliai vandenyje, tačiau abejais atvejais reikalingas stabilizatorius lašelių koalescencijos išvengimui ir emulsijos išsiskyrimui į vandens ir aliejaus sluoksnius. Toks stabilizavimas dažnai pasiekiamas pridedant paviršiaus aktyvių medžiagų (PAM) ar emulsiklių. Šios medžiagos susilpnina tarp fazių paviršių atsirandančius įtempius taip padidinant emulsijos stabilumą [37].

Dalelėmis stabilizuotos emulsijos tai tokios emulsijos, kurių tarpfaziniame paviršiuje yra adsorbuotos kietosios emulsiklio dalelės. Taip stabilizuotos emulsijos pasižymi ilgalaikiu stabilumu, net esant dideliems disperguotos fazės lašams. Emulsijų stabilizavimas dalelėmis yra įmanomas kai dalelės yra tam tikro dydžio (maždaug 10 nm ir didesnio skersmens) ir yra gerai drėkinamos disperguotos fazės. Tokios dalelės adsorbuojamos ir sudaro vienasluoksnį dalelių paviršių ant disperguotos fazės paviršiaus taip sumažindamos koalescenciją [38].

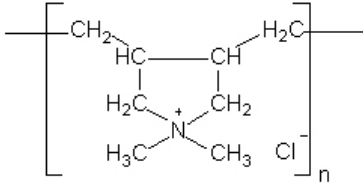
Lyginant su kitais emulsikliais krakmolos (įskaitant hidrofobiškai modifikuotus jo darinius) yra plačiai paplitęs, pigus ir išskiriamas iš natūralių šaltinių. Nors gamtinis krakmolos nėra hidrofobiškas ir dažniausiai netinka adsorbacijai vandens – aliejaus tarpfaziniame paviršiuje, tačiau hidrofobinės savybės gali būti padidintos modifikuojant įvairiomis cheminėmis reakcijomis pvz.: vykdant reakciją su oktenilsukcino rūgšties anhidridu (OSA). OSA modifikuotas krakmolos (OSA-Kr) yra leistinas kaip maisto priedas, neturintis jokių naudojimo apribojimų, todėl patogus naudoti maisto pramonėje [38].

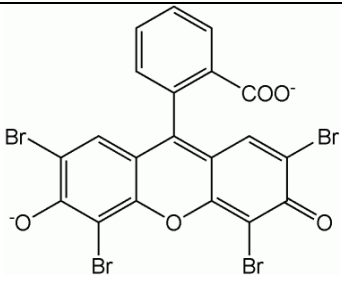
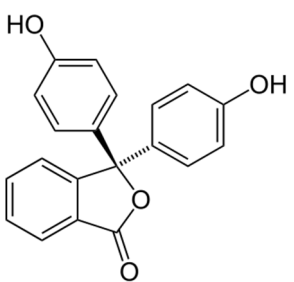
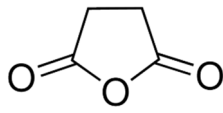
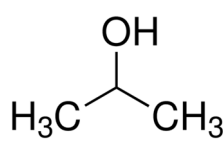
2. DARBO METODIKA

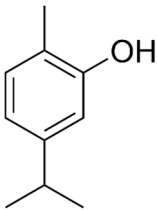
2.1 Naudotos medžiagos

Darbe naudotos medžiagos ir reagentai pateikti 2.1 lentelėje.

2.1 lentelė. Naudotos cheminės medžiagos ir reagentai

Pavadinimas, markė ir savybės	Formulė	Santrumpa
Bulvių hidroksietilkrakmolas Kollotex 1250, (PL=0,06-0,08; AVEBE)	$[[C_6H_7O_2(OH)_{n-m}[O(CH_2)_2OH]_m]$	HOEK
Monochloracto rūgštis (chemiškai švari, 99 %, Chempur)	$ClCH_2COOH$	mClAR
Natrio hidroksidas (chemiškai švarus, 98% , Lachner)	$NaOH$	-
Polidialildimetilamonio chloridas (labai mažos molekulinės masės, 35% vandeninis tirpalas, Sigma-Aldrich)		PDADMACl
Vandenilio chloridas (koncentruotas, 35%, Penta)	HCl	-

Pavadinimas, markė ir savybės	Formulė	Santrumpa
Indikatorius – Eozinas (rūgštinis dažas, chemiškai švarus, 0,1 % vandeninis tirpalas)		-
Indikatorius – Fenolftaleinas (Chemiškai švarus, 0,1 % etanolinis tirpalas)		-
Modifikuotos celiuliozės dializės membrana [Nadir® – dializės membrana, porų dydis 25–30 Å].	-	-
Oktenilsukcino rūgšties anhidridas (chemiškai švarus, 97%, Aldrich)		OSA
Izopropilo alkoholis (chemiškai švarus, Eurochem)		-

Pavadinimas, markė ir savybės	Formulė	Santrumpa
Acetonas (chemiškai švarus, Eurochem)	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	-
Jodo bromidas (chemiškai švarus, 0,1M vandeninis tirpalas)	JBr	-
Kalio jodidas (chemiškai švarus, 10% vandeninis tirpalas)	KI	-
Natrio tiosulfatas (chemiškai švarus, 0,1M vandeninis tirpalas)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	-
Jodas (chemiškai švarus, 0,05M vandeninis tirpalas)	I_2	-
Karvakrolis (chemiškai švarus, 98%, SAFC, Sigma-Aldrich)		-

2.2 Tyrimų metodika

2.2.1 Anijoninio hidroksietilkrakmolo gavimas

Vandenyje tirpaus anijoninio hidroksietilkrakmolo (AOEK) sintezė atlikta vykdant hidroksietilkrakmolo (HOEK) eterinimo reakciją su natrio monochloracto rūgštimi (mClAR) šarminėje terpėje. Reakcija vykdyta 50–55 °C temperatūroje, esant moliniam santykiui HOEK : mClAR : NaOH = 1 : 1,0 : 2,4 (gautas AOEK, kurio pakeitimo laipsnis (PL) buvo 0,25) ir HOEK : mClAR : NaOH = 1 : 1,5 : 3,6 (gautas AOEK su PL=0,49). Reakcija vykdyta 5 val. Po to AOEK kleisteris grynintas distiliuotame vandenyje, naudojant modifikuotos celiuliozės dializės membraną [Nadir® – Dialysiershläuche, porų dydis 25–30 Å]. Dializė baigiama kai tirpale nelieka NaOH (tikrinama fenoftaleinu). Sausas AOEK gautas liofizijuojant.

2.2.2 Anijoninio hidroksietilkrakmolo pakeitimo laipsnio nustatymas

AOEK pakeitimo laipsnis nustatytas pašarminą polimero 0,1 N NaOH tirpalą titruojant 0,01 M polidialildimetilamonio chlorido vandeniniu tirpalu, kaip indikatorį naudojant 0,1 % eozino tirpalą. Ekvivalentinis taškas nustatomas susidarius kompaktiškomis nuosėdoms ir tirpalui pakeitus spalvą iš oranžinės į raudoną.

PL apskaičiuotas pagal formulę:

$$PL = \frac{165,22 \cdot KM \%}{5800 - 58 \cdot KM \%}; \quad (2.1)$$

$KM\%$ – procentinis karboksimetilo grupių kiekis anijoniniame hidroksietilkrakmole

$$KM \% = \frac{V \cdot M \cdot 0,058 \cdot 100}{m \cdot m_{s.m.}}; \quad (2.2)$$

čia: V – PDADMACl kiekis sunaudotas mėginio titravimui, ml;

M – PDADMACl koncentracija, mol/l;

m – paimto AOEK bandinio masė, g;

$m_{s.m.}$ – AOEK sausų medžiagų masės dalis bandinyje.

2.2.3 Anijoninio hidroksietilkrakmolo oktenilsukcinato gavimas

Anijoninio hidroksietilkrakmolo oktenilsukcinatas (AOEK-OSA) gautas esterinant skirtingų pakeitimo laipsnių AOEK oktenilsukcino rūgšties anhidridu (OSA) šarminėje terpėje. 45% AOEK vandens suspensija buvo šarminama pridedant 3% NaOH tirpalo iki pH 8, sudedamas reikiamas kiekis (3, 10 arba 20 % nuo sausos AOEK masės) OSA. Reakcijos mišinio pH palaikomas apie 8, lašinant 3% NaOH. Reakcija baigiama, kai reakcijos mišinio pH nesikeičia. Po to reakcijos tirpalas neutralizuojamas iki pH 5 su HCl vandeniniu tirpalu, gautas polimeras išsėdintas acetone, nufiltruotas ir išdžiovintas.

2.2.4 Anijoninio hidroksietilkrakmolo oktenilsukcinato pakeitimo laipsnio nustatymas

Analizė atliekama su 2 g sauso AOEK-OSA. Bandinys ištirpinamas 50 ml distiliuoto vandens ir užpilamas 10 ml 0,1 M jodo bromido tirpalo. Reakcija vykdoma tamsoje 1 valandą, maišant magnetine maišykle. Po to užpilama 5 ml 10% kalio jodido tirpalo, išmaišoma ir greitai užpilama 25 ml 0,1 M natrio tiosulfato tirpalo, maišoma kol dingsta mėlyna spalva. Natrio tiosulfato perteklius nutitruojamas 0,1 N jodo tirpalu. Kaip indikatorius naudojamas tirpus krakmolos. Tuščiam bandiniui naudojamas OSA nemodifikuotas hidroksietilkrakmolos.

OSA kiekis (%) bandinyje apskaičiuojamas pagal formulę

$$OSA\% = \frac{210 \cdot N(V - V_0)}{2000 \cdot m} \quad (2.3)$$

OSA pakeitimo laipsnis apskaičiuojamas pagal formulę:

$$PL = \frac{165,22 \cdot N \cdot (V - V_0)}{2000 \cdot m - 210 \cdot N(V - V_0)} \quad (2.4)$$

čia: N – I₂ normalinė koncentracija;

V ir V₀ – bandiniui ir tuščiam bandiniui nutitruoti sunaudotas I₂ tūris, ml;

m – analizei paimto bandinio masė, g.

2.2.5 Sausų medžiagų kiekio nustatymas

Sausų medžiagų kiekis medžiagose buvo nustatytas, naudojant drėgnomatį *Kern MRS 120* – 3 (Vokietija). Medžiagoje esantis drėgmės kiekis (ω) procentais apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\omega = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100\%, \quad (2.5)$$

čia m_0 – medžiagos masė prieš džiovinimą, g; m_1 – medžiagos masė po džiovinimo, g.

Sausų medžiagų kiekis, esantis medžiagoje, randamas pagal formulę:

$$\omega_s = 100 - \omega, \quad (2.6)$$

čia ω_s – sausų medžiagų kiekis medžiagoje, %.

2.2.6 Termogravimetrinė analizė

Termogravimetrinė analizė (TG) atlikta *PerkinElmer TGA 4000* terminiu analizatoriumi azoto aplinkoje (tiekimo greitis – 20ml/min). Temperatūros kėlimo greitis 10°C/min, temperatūros intervalas 35 - 650°C, etalonas – tuščia sausa kiuvetė.

2.2.7 FT-IR spektroskopija

AOEK ir AOEK-OSA sausų medžiagų FT-IR spektrai buvo užrašyti naudojant *PerkinElmer FT-IR* spektrometrą *Frontier*. Skiriamoji geba 1 cm⁻¹, skenavimo greitis 0,2 cm/s, skenavimų skaičius – 16 kartų. Bandinių pralaidumo spektrams užrašyti naudoti 0,1-0,2 g sausi polimerų bandiniai.

2.2.8 Modifikuoto hidroksietilkrakmolo ir karvakrolio emulsijų paruošimas

Į 28 ml paruošto 5% modifikuoto hidroksietilkrakmolo vandeninio tirpalo buvo įpilta 7 g karvakrolio, gautas mišinys homogenizuotas 5 min. *IKA Ultra-Turrax T-25* digital homogenizatoriumi naudojant 10 000 aps/min dažnį.

2.2.9 Emulsijų mikroskopiniai tyrimai

Nuo 100 iki 400 kartų padidintų emulsijų nuotraukos gautos, stebint vaizdą optiniu mikroskopu *OLYMPUS Cx31* (Filipinai) ir fotografuojant skaitmeniniu fotoaparatu *OLYMPUS*.

2.2.10 Emulsijų dalelių dydžio nustatymas

Gautų emulsijų lašelių dydis išmatuotas Delsa™ NanoC (Backman Coulter) prietaisu. Emulsijos skiestos vandeniui 50 kartų. Prietaisu išmatuotas lašelių diametras ir jų pasiskirstymas pagal dydį. Kiekvienas bandinys matuotas 3 kartus, darant 20 pakartojimų.

2.2.11 Emulsijų stabilumo tyrimai

Gautų emulsijų stabilumas tirtas jas supylus į 25 ml graduotus mėgintuvėlius ir laikant juos kambario temperatūroje 7 paras bei, stebint išsisluoksniavimą. Atsiskyrusios emulsijos kiekis S (%) apskaičiuotas pagal formulę:

$$S = \frac{\text{Atsiskyrusio sluoksnio kiekis}}{\text{Bendras emulsijos kiekis}} \cdot 100\% \quad (2.7)$$

Emulsijos stabilumas ST (%) apskaičiuotas pagal formulę:

$$ST = 100\% - S \quad (2.8)$$

Emulsijų bandinių nuotraukos buvo gautos fotografuojant skaitmeniniu fotoaparatu *OLYMPUS*.

2.2.12 Rezultatų tikslumo ir patikimumo įvertinimas

Bandymų rezultatai buvo paskaičiuoti kaip bandymų aritmetiniai vidurkiai pagal formulę:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N} \quad (2.9)$$

Vidutinis kvadratinis nuokrypis apskaičiuojamas pagal formulę:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{(N-1) \cdot N}} \quad (2.10)$$

čia: $\bar{X}$ – aritmetinis vidurkis;

N – bandymų skaičius;

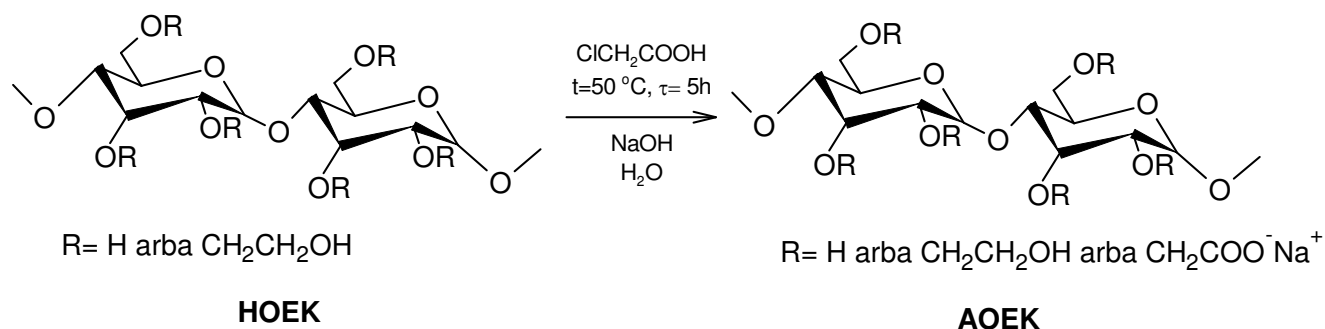
X_i – vieno bandymo rezultatas;

s – atsitiktinio rezultato nuokrypis nuo aritmetinio vidurkio.

3. EKSPERIMENTŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Anijoninio hidroksietilkrakmolo sintezė ir sandara

Anijoninis hidroksietilkrakmolą (AOEK) gautas vykdant hidroksietilkrakmolo (HOEK) eterinimo reakciją natrio monochloracto rūgštimi šarminėje terpėje (3.1 pav).



3.1 pav. Anijoninio hidroksietilkrakmolo (AOEK) sintezės schema.

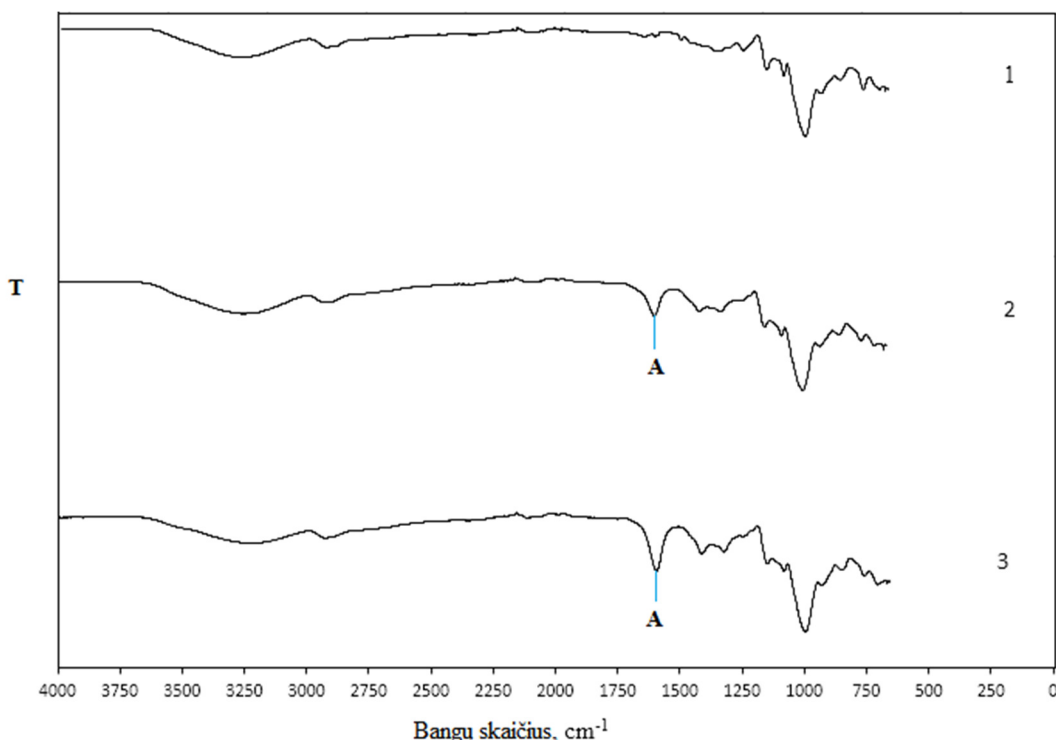
Cheminis modifikavimas vykdytas homogeninėje terpėje, o gautas produktas – klampus, koncentruotas AOEK vandeninis tirpalas. Modifikuotas krakmolą grynintas dializuojant gautą tirpalą vandeniu, o vėliau buvo liofilizuotas. Reakcijoje naudojant skirtingą monochloracto rūgšties ir natrio šarmo kiekį, gautas AOEK su skirtingu anijoninių grupių pakeitimo laipsniu (PL) (3.1 lentelė): AOEK su PL = 0,25 ir AOEK su PL = 0,49. Gauti anijoniniai hidroksietilkrakmolo dariniai atitinkamai pažymėti AOEK_{0,25} ir AOEK_{0,49}.

3.1 lentelė. Anijoninio hidroksietilkrakmolo darinių cheminė sudėtis.

Hidroksietilkrakmolo darinys	Teorinis anijoninių grupių pakeitimo laipsnis	Nustatytas anijoninių grupių pakeitimo laipsnis	Reakcijos išeiga, %
AOEK _{0,25}	0,25	0,25	100
AOEK _{0,49}	0,57	0,49	85,8

Anijoninių hidroksietilkrakmolo darinių cheminei sandarai patvirtinti buvo užrašyti jų FT-IR spektrai ir palyginti su HOEK FT-IR spektru (3.2 pav., 1 kreivė). „Pirštų atspaudų“ srityje krakmolo dariniams yra būdingos absorbcijos smailės prie 1156 cm⁻¹, 1083 cm⁻¹, 1020 cm⁻¹ ir 915 cm⁻¹, kurios yra priskiriamos C-O ryšio valentiniais virpesiams. Didelio intensyvumo smailės apie 1156 cm⁻¹ ir 1083 cm⁻¹ yra priskiriamos C-OH grupei, taip pat smailė prie 1020 cm⁻¹ yra charakteringa anhidroglukozidinio likučio O-C ryšiui. Kaip matyti 3.2 pav.,

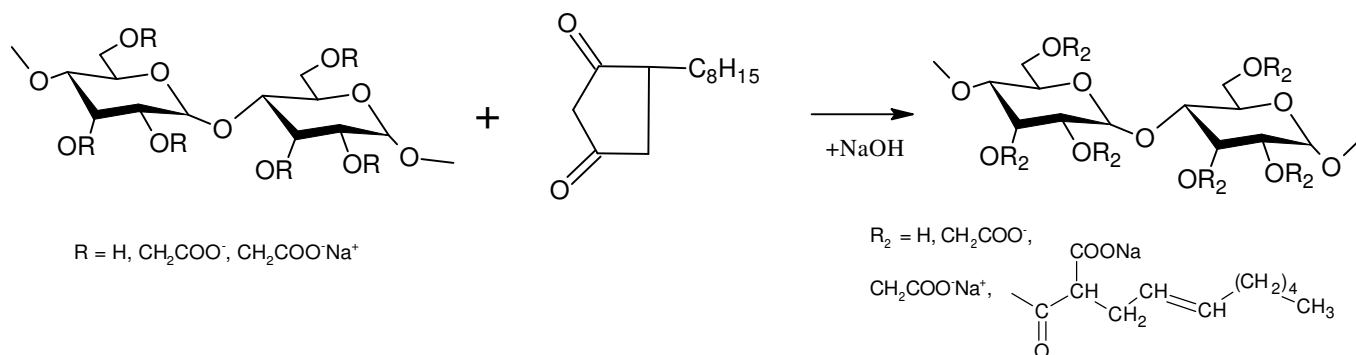
anijoninio hidroksietilkrakmolo spektre (2, 3 kreivės) papildomai atsiranda absorbcijos smailė prie 1578 cm^{-1} (A), o HOEK spektre jos nėra. Ši smailė būdinga AOEK spektrui, o jos intensyvumas priklauso nuo modifikavimo reakcijos metu prijungtų karboksimetilgrupių kiekio: AOEK_{0,49} FT-IR spektre ši smailė yra didesnio intensyvumo negu AOEK_{0,25} spektre.



3.2 pav. HOEK (1), AOEK_{0,25} (2) ir AOEK_{0,49} (3) FT-IR spektrai.

3.2. Anijoninio hidroksietilkrakmolo oktenilsukcinato sintezė ir sandara

Anijoninio hidroksietilkrakmolo oktenilsukcinatas (AOEK-OSA) gautas vykdant AOEK_{0,25} ar AOEK_{0,49} esterinio reakciją su oktenilsukcino rūgšties anhidridu (OSA) šarminėje terpėje (3.2 pav.). Reakcijos vykdytos naudojant skirtingą OSA kiekį: 3, 10 ir 20 % nuo AOEK sausų medžiagų kiekio.

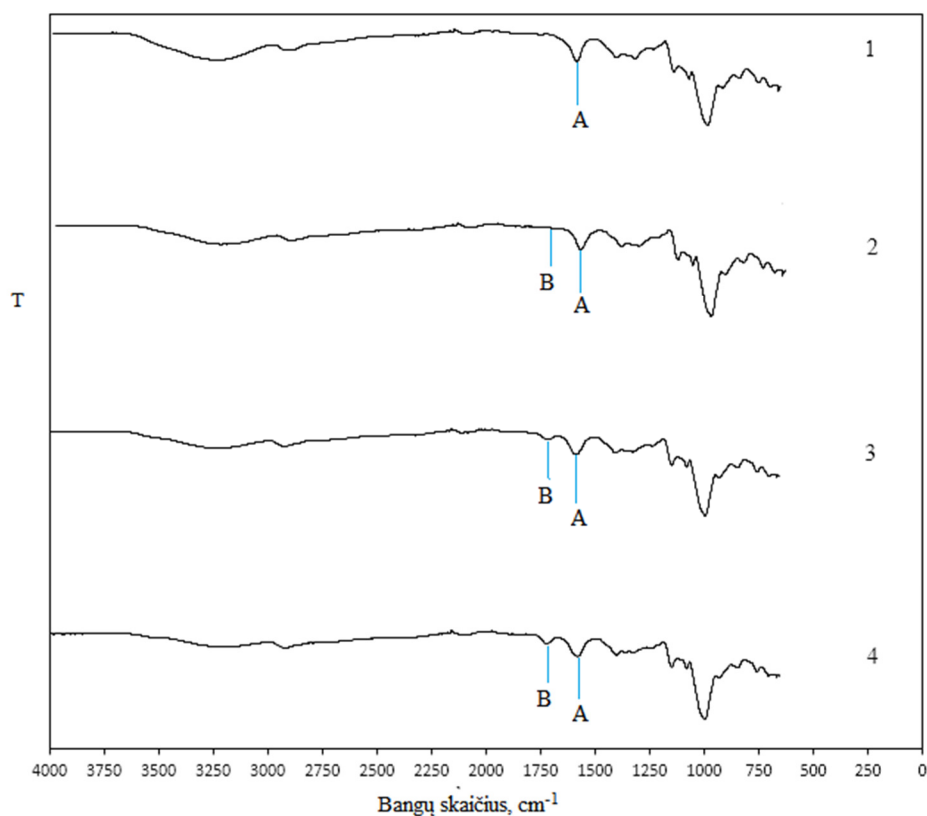


3.3 pav. Anijoninio hidroksietilkrakmolo oktenilsukcinato (AOEK-OSA) gavimo schema

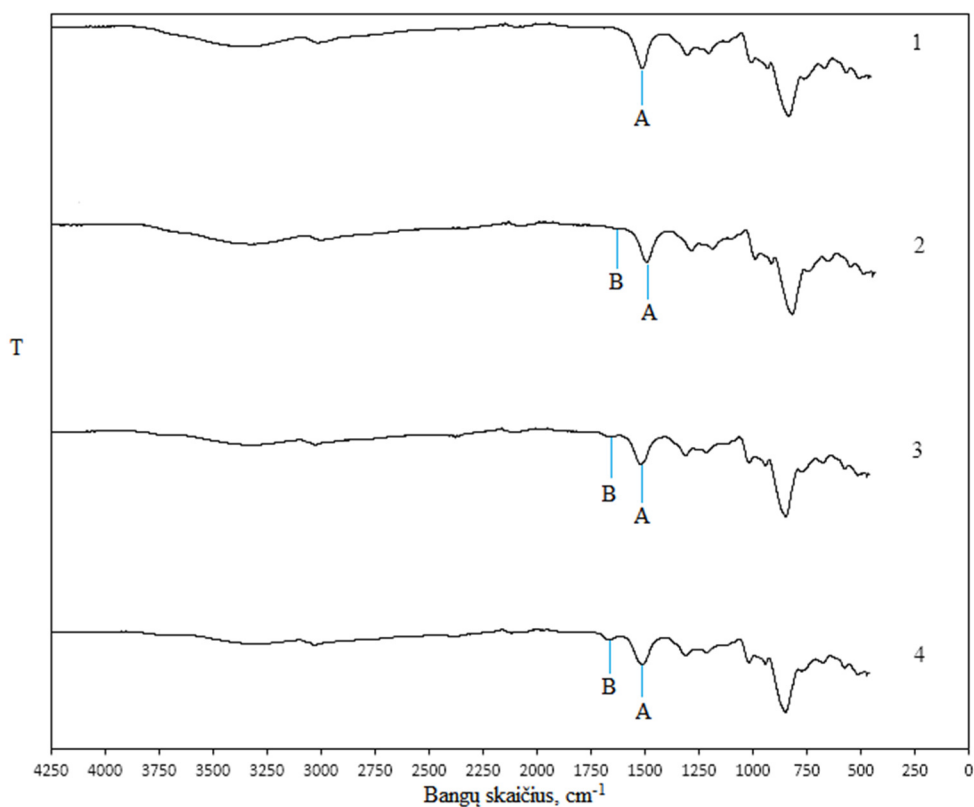
3.2 lentelė. OSA modifikuotų anijoninio hidroksietilkrakmolo darinių cheminė sudėtis

Modifikuotas hidroksietilkrakmolo darinys	Reakcijoje naudotas AOEK	Reakcijoje naudotas OSA kiekis, %	Prijungto OSA kiekis, %	OSA pakeitimo laipsnis	Reakcijos išeiga, %
AOEK _{0,25} -OSA _{0,02}	AOEK _{0,25}	3	2,095	0,017	69,83
AOEK _{0,25} -OSA _{0,06}	AOEK _{0,25}	10	7,387	0,063	73,87
AOEK _{0,25} -OSA _{0,09}	AOEK _{0,25}	20	10,395	0,091	51,98
AOEK _{0,49} -OSA _{0,01}	AOEK _{0,49}	3	1,628	0,013	54,27
AOEK _{0,49} -OSA _{0,05}	AOEK _{0,49}	10	5,618	0,047	56,18
AOEK _{0,49} -OSA _{0,08}	AOEK _{0,49}	20	9,713	0,085	48,57

3.2 lentelėje pateikta gautų AOEK_{0,25} OSA darinių ir AOEK_{0,49} OSA darinių cheminė sudėtis. Kaip matyti iš lentelėje pateiktų rezultatų, modifikuojant AOEK oktenilsukcino rūgšties anhidridu, reakcijos išeiga siekė 49 -74 %. Reakcijoje naudojant skirtingą OSA kiekį, gauti AOEK-OSA dariniai su skirtingu OSA pakeitimo laipsniu.



3.4 pav. AOEK_{0,25} ir OSA modifikuotų jo darinių FT-IR spektrai: 1 - AOEK_{0,25}, 2 - AOEK_{0,25}-OSA_{0,02}, 3 - AOEK_{0,25}-OSA_{0,06}, 4 - AOEK_{0,25}-OSA_{0,09}.



3.5 pav. AOEK_{0,49} ir OSA modifikuotų jo darinių FT-IR spektrai: 1 - AOEK_{0,49}, 2 - AOEK_{0,49}-OSA_{0,01}, 3 - AOEK_{0,49}-OSA_{0,05}, 4 - AOEK_{0,49}-OSA_{0,08}.

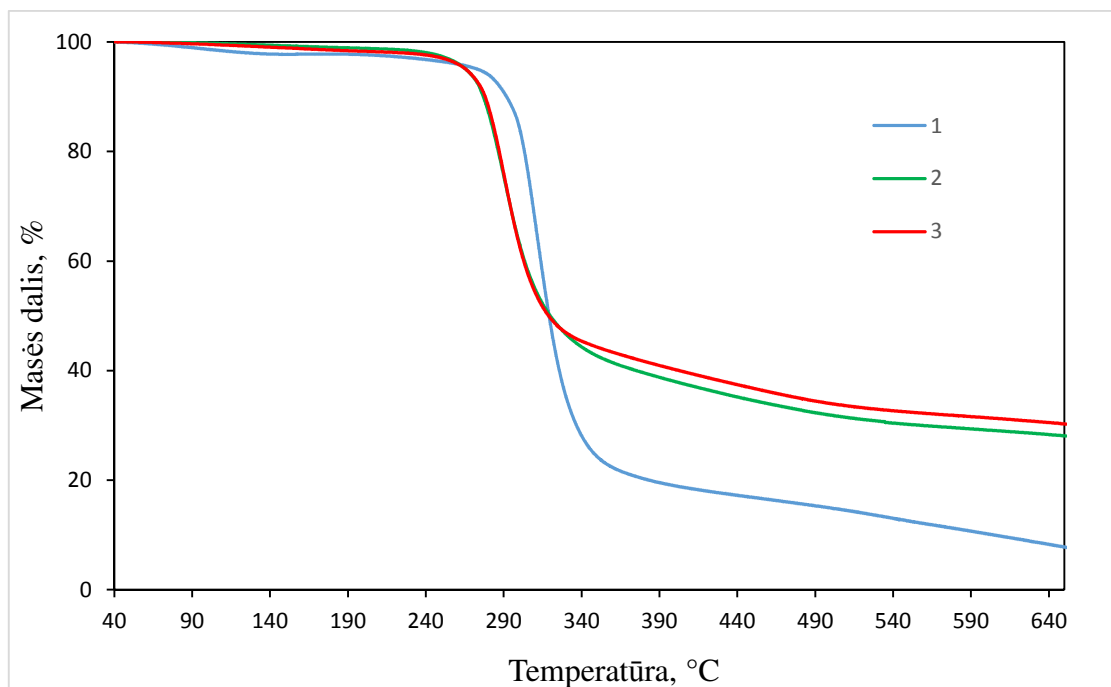
Gautų AOEK-OSA produktų FT-IR spektrai pateikti 3.4 ir 3.5 pav. Kaip matyti iš pateiktų rezultatų prie AOEK prijungus OSA FTIR spektre (2 – 4 kreivės) šalia AOEK būdingos absorbcijos smailės (A), atsiranda nauja smailė (B), nebūdinga AOEK spektrui (1 kreivė). Jos intensyvumas didėja, didėjant prijungto OSA kiekiui. Smailė 1721 cm⁻¹ priskiriama oktenilsukcinato karboksigrupės C=O svyravimams. Jos intensyvumas didėjo, didėjant OSA grupių skaičiui polimere.

3.3. Modifikuotų hidroksietilkrakmolo darinių terminės savybės

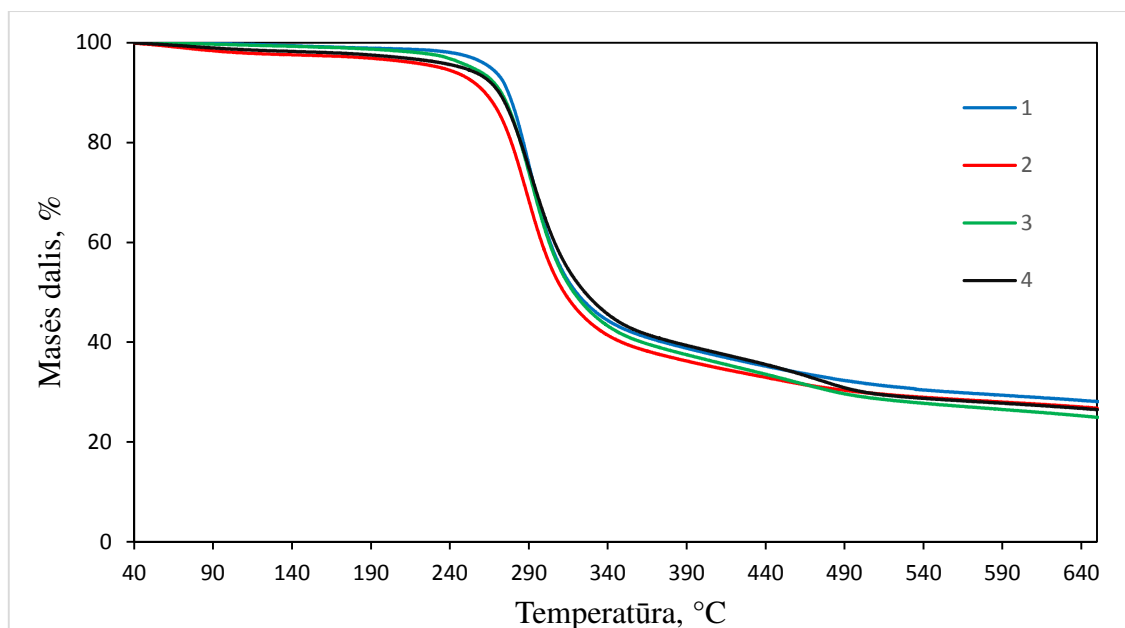
Kadangi formuojant gaminius dažnai yra svarbios naudojamų medžiagų terminės savybės, tame tarpe jų terminis atsparumas, buvo atlikta susintetintų hidroksietilkrakmolo darinių termogravimetrinė analizė (žr. 3.6 – 3.8 pav.).

Kaip matyti š 3.6 paveikslėlyje pateiktų termogramų, hidroksietilkrakmolai (1 kreivė) yra atsparesnis terminiam skilimui, nes skyla didesnėje temperatūroje nei jo modifikuoti anijoniniai dariniai AOEK_{0,25} ir AOEK_{0,49}. Taip pat akivaizdu, AOEK_{0,25} ir AOEK_{0,49} skyla mažesnėje temperatūroje, o jų skilimo reakcijų metu susidaro mažiau lakių junginių, todėl AOEK_{0,25} ir AOEK_{0,49} termogramų (2, 3 kreivės) pabaigoje fiksuojama didesnė likutinė masės dalis. HOEK

ir AOEK likutinė masės dalis skiriasi žymia dalimi, nes skylant hidroksietilkrakmolui susidaro daugiau dujinių darinių, nei skylant anijoniniam hidroksietilkrakmolui.



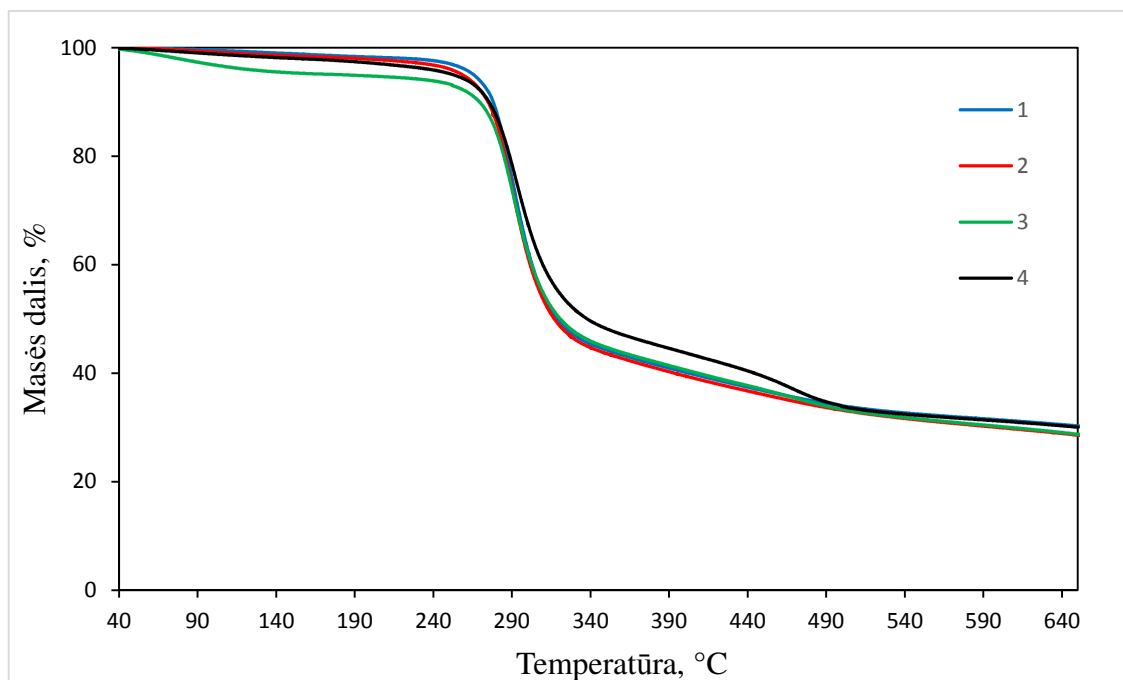
3.6 pav. HOEK (1), AOEK_{0,25} (2) ir AOEK_{0,49} (3) termogramos



3.7 pav. AOEK_{0,25} ir OSA modifikuotų jo darinių termogramos: 1 - AOEK_{0,25}, 2 - AOEK_{0,25}-OSA_{0,02}, 3 - AOEK_{0,25}-OSA_{0,06}, 4 - AOEK_{0,25}-OSA_{0,09}.

Paveikslėliuose 3.5 ir 3.6 pateikti, atitinkamai, AOEK_{0,25} ir AOEK_{0,49} bei jų OSA darinių termogramos. Iš šių duomenų galima spręsti, kad nemodifikuoto ir OSA modifikuoto AOEK terminio skilimo temperatūros sutampa. AOEK_{0,25}-OSA_{0,02} išsiskiria mažesne nei kitų AOEK_{0,25}

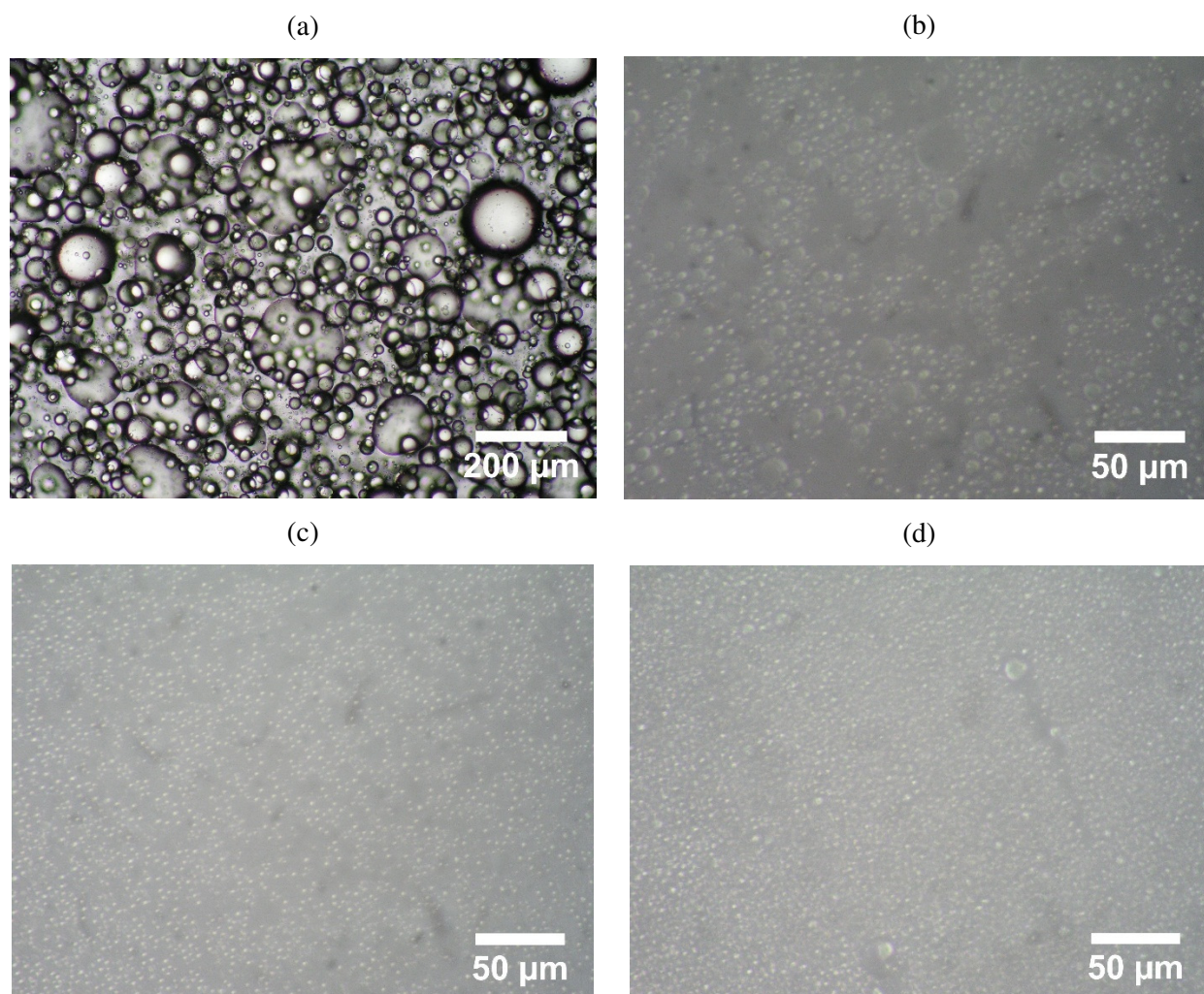
darinių skilimo temperatūra (3.7 pav., 2 kreivė), o $\text{AOEK}_{0,49}\text{-OSA}_{0,08}$ išsiskiria šiek tiek didesne, negu kitų $\text{AOEK}_{0,49}$ darinių skilimo temperatūra (3.8 pav., 4 kreivė).



3.8 pav. $\text{AOEK}_{0,49}$ ir OSA modifikuotų jo darinių termogramos: 1 - $\text{AOEK}_{0,49}$, 2 - $\text{AOEK}_{0,49}\text{-OSA}_{0,01}$, 3 - $\text{AOEK}_{0,49}\text{-OSA}_{0,05}$, 4 - $\text{AOEK}_{0,49}\text{-OSA}_{0,08}$.

3.4. Modifikuotų hidroksietilkrakmolo darinių ir karvakrolio emulsijų gavimas ir savybės

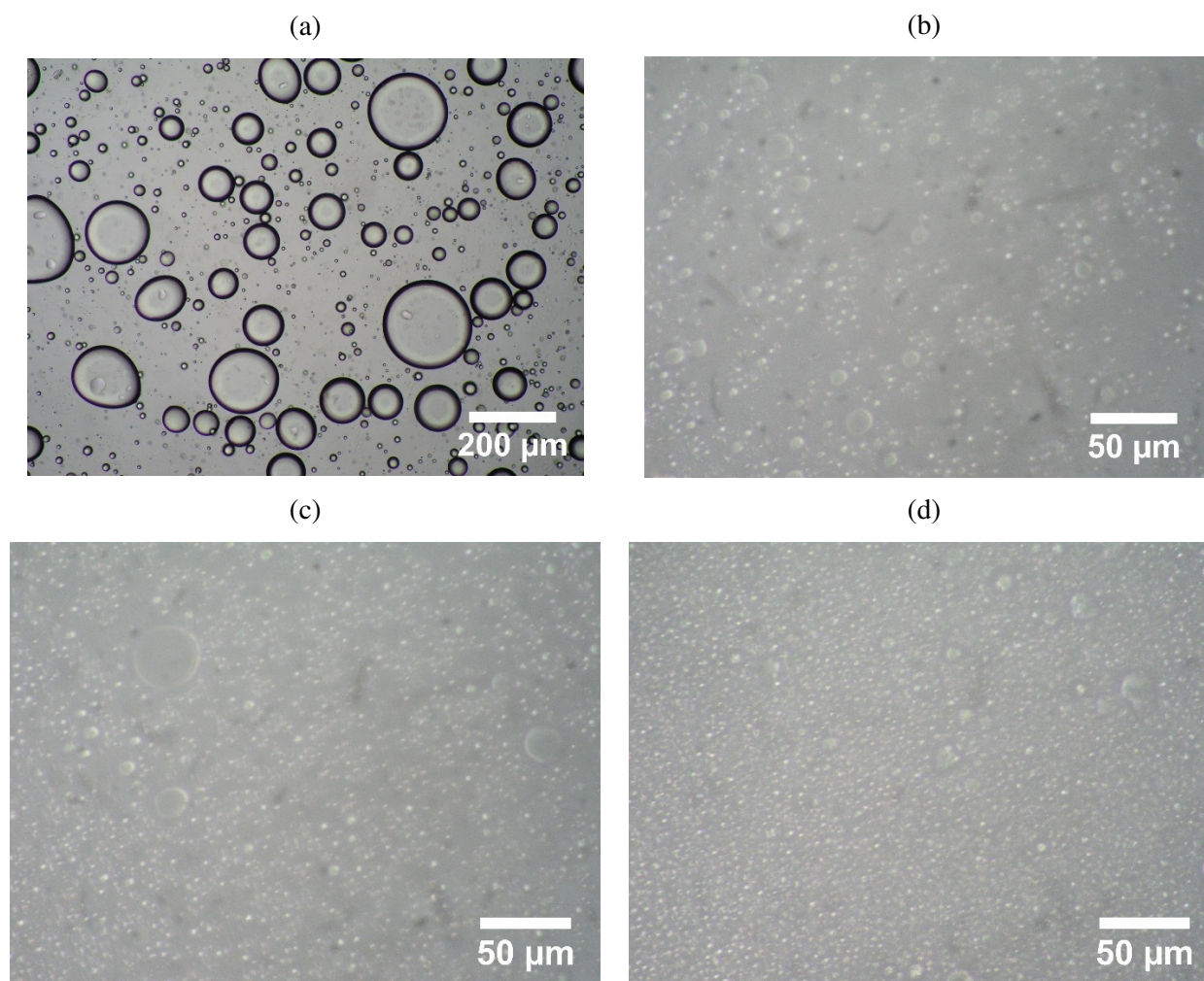
Emulsijos buvo ruošiamos modifikuoto hidroksietilkrakmolo darinio 5 % vandeninį tirpalą ir karvakrolį intensyviai maišant 5 min. homogenizatoriumi 10000 aps/min. dažniu. Homogenizavimas vykdytas naudojant 500 % karvakrolio nuo modifikuoto hidroksietilkrakmolo masės. Naudojant skirtingus modifikuoto hidroksietilkrakmolo darinius (AOEK ir AOEK-OSA) buvos gautos emulsijos, kurių optinės mikroskopijos nuotraukos pateiktos 3.9 ir 3.10 pav. Kaip matyti $\text{AOEK}_{0,25}$ ir $\text{AOEK}_{0,49}$ emulsijų lašeliai yra didžiausi, jų diametras siekia kelias dešimtis ar net kelis šimtus mikronų. Galima pastebėti, kad $\text{AOEK}_{0,25}$ emulsijos lašeliai (3.9 pav. (a)) yra mažesni už $\text{AOEK}_{0,49}$ emulsijos lašelius (3.10 pav. (a)). Taip matyti, kad OSA modifikuotų AOEK darinių ir karvakrolio emulsijų lašeliai žymiai mažesni, o jų dydis mažėja, didėjant OSA grupių skaičiui AOEK-OSA .



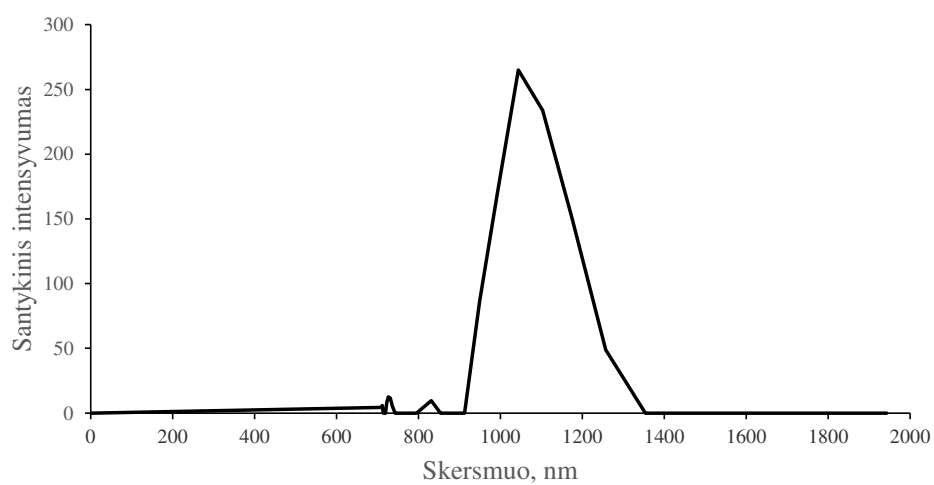
3.9 pav. AOEK_{0,25} ir OSA modifikuotų jo darinių ir karvakrolio emulsijų optinės mikroskopijos nuotraukos: (a) - AOEK_{0,25}, (b) - AOEK_{0,25}-OSA_{0,02}, (c) - AOEK_{0,25}-OSA_{0,06}, (d) - AOEK_{0,25}-OSA_{0,09}.

3.3 lentelė. Modifikuotų hidroksietilkrakmolo darinių ir karvakrolio emulsijų lašelių dydis

Modifikuotas hidroksietilkrakmolo darinys	Lašelių diametras, nm
AOEK _{0,25} -OSA _{0,02}	4506,3 ± 539,4
AOEK _{0,25} -OSA _{0,06}	3409,9 ± 574,6
AOEK _{0,25} -OSA _{0,09}	1222,5 ± 190,8
AOEK _{0,49} -OSA _{0,01}	7112,33 ± 1015,7
AOEK _{0,49} -OSA _{0,05}	6659,2 ± 362,0
AOEK _{0,49} -OSA _{0,08}	4841,9 ± 593,9



3.10 pav. AOEK_{0,49} ir OSA modifikuotų jo darinių ir karvakrolio emulsijų optinės mikroskopijos nuotraukos: (a) - AOEK_{0,49}, (b) - AOEK_{0,49}-OSA_{0,01}, (c) - AOEK_{0,49}-OSA_{0,05}, (d) - AOEK_{0,49}-OSA_{0,08}.



3.11 pav. AOEK_{0,25} modifikuoto 20% OSA (nuo krakmolo masės) dalelių dydžio pasiskirstymo kreivė. AOEK_{0,25}-OSA_{0,09} ir karvakrolio emulsijos lašelių dydžio pasiskirstymo kreivė.

Norint tiksliau charakterizuoti paruoštų emulsijų lašelių dydį, buvo atlikti jų dydžio matavimai. 3.11 pav. pateikta vienos iš tirtų emulsijų lašelių dydžio pasiskirstymo kreivė, o 3.3 lentelėje pateiktos visų emulsijų lašelių skersmens vidutinės vertės. Kaip matyti iš 3.3 lentelės duomenų, emulsijų lašeliai yra mikroninio dydžio, o jų dydis priklauso nuo AOEK-OSA oktenilsukcinato grupių pakeitimo laipsnio. Didėjant OSA kiekiui modifikuoto hidroksietilkrakmolo darinyje jo emulsijų lašelių dydis mažėjo. Taip pat galima teigti, kad AOEK_{0,25} OSA darinių emulsijų vidutinis lašelių dydis yra beveik du kartus mažesnis nei AOEK_{0,49} OSA darinių emulsijų. Šie rezultatai visiškai sutampa su vizualinių tyrimų (3.9 ir 3.10 pav.) rezultatais.

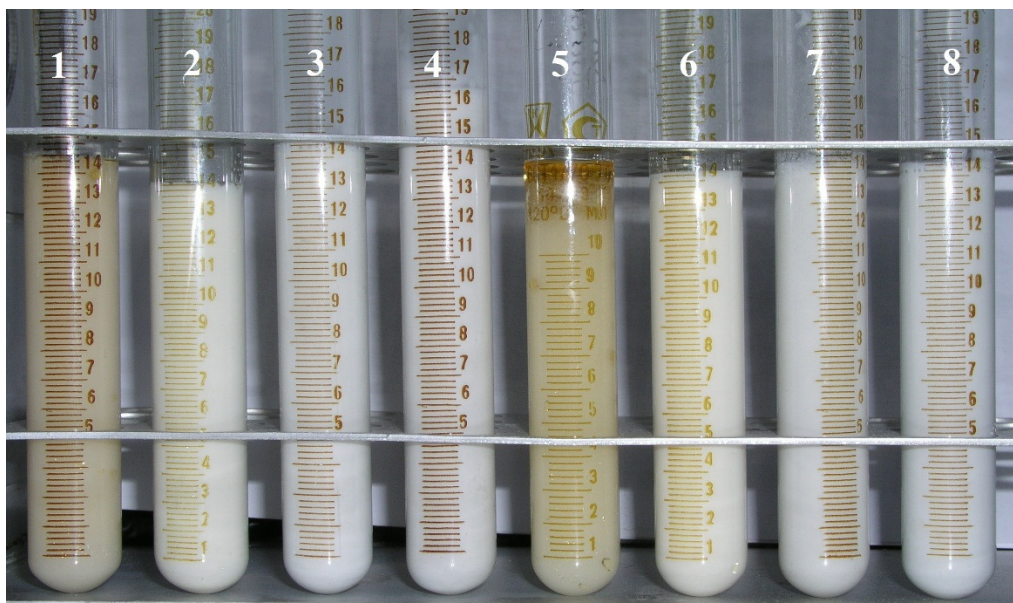
3.5. Modifikuotų hidroksietilkrakmolo darinių ir karvakrolio emulsijų stabilumo tyrimai

Kita svarbi emulsijų charakteristika yra jų stabilumas. Tai ypač svarbu emulsijas naudojant praktiškai. Paruoštos skirtingų modifikuoto hidroksietilkrakmolo darinių ir karvakrolio emulsijos buvo saugomos kambario temperatūroje 7 paras (166 val.) ir tiriamas jų stabilumas (žr. 3.4 lentelę, 3.12 ir 3.13 pav.).

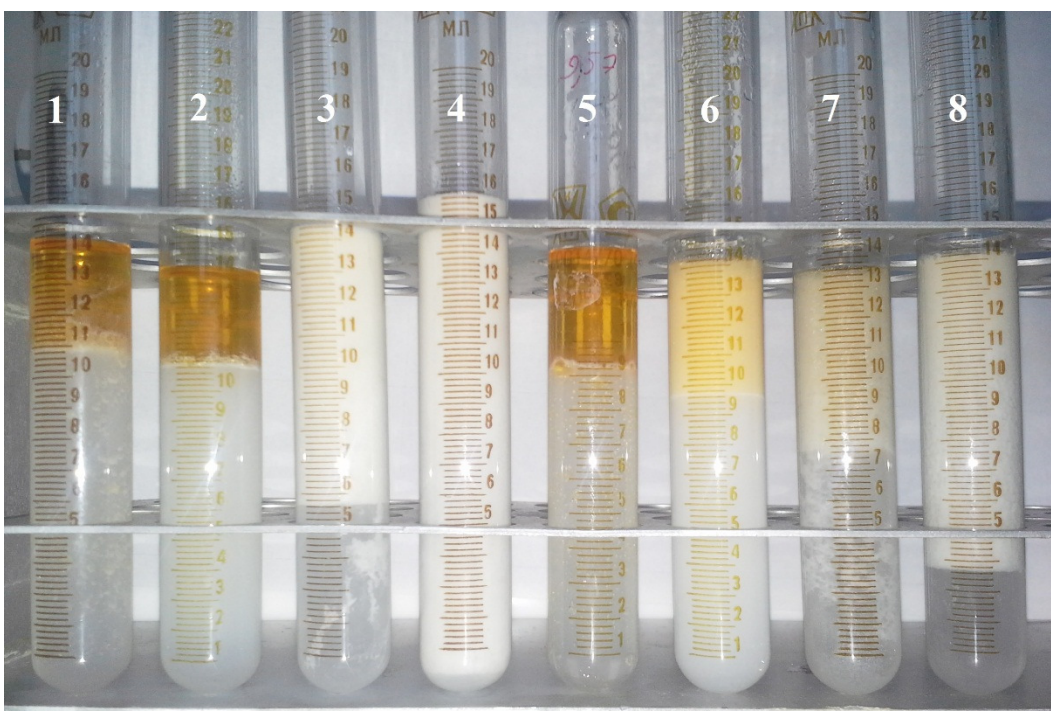
3.4 lentelė. Modifikuotų hidroksietilkrakmolo darinių ir karvakrolio emulsijų stabilumas

Modifikuotas hidroksietilkrakmolo darinys	Trukmė, val.				
	0	24	45	141	166
	Emulsijos stabilumas, %				
AOEK _{0,25}	100,0	29,6	29,6	22,5	22,5
AOEK _{0,25} -OSA _{0,02}	100,0	36,2	32,9	22,0	22,0
AOEK _{0,25} -OSA _{0,06}	100,0	100,0	95,8	64,8	64,8
AOEK _{0,25} -OSA _{0,09}	100,0	100,0	100,0	98,75	98,75
AOEK _{0,49}	86,1	29,3	29,3	29,2	29,28
AOEK _{0,49} -OSA _{0,01}	100,0	100,0	67,4	35,5	31,4
AOEK _{0,49} -OSA _{0,05}	100,0	100,0	85,7	48,5	41,2
AOEK _{0,49} -OSA _{0,08}	100,0	100,0	92,9	92,9	85,8

Nustatyta, kad AOEK emulsijos yra nestabiliausios ir du sluoksniai atsiskiria jau per pirmas 24 val., o naudojant AOEK_{0,49} stabilios emulsijos gauti iš viso negalima (3.12 pav., 5 bandinys). Ši emulsija buvo akivaizdžiai nehomogeniška ir nestabili, iš karto buvo stebimas jos išsisluoksniavimas.



3.12 pav. AOEK ir OSA modifikuotų jo darinių ir karvakrolio šviežiai paruoštų emulsijų fotonuotraukos: 1 - AOEK_{0,25}, 2 - AOEK_{0,25}-OSA_{0,02}, 3 - AOEK_{0,25}-OSA_{0,06}, 4 - AOEK_{0,25}-OSA_{0,09}, 5 - AOEK_{0,49}, 6 - AOEK_{0,49}-OSA_{0,01}, 7 - AOEK_{0,49}-OSA_{0,05}, 8 - AOEK_{0,49}-OSA_{0,08}.



3.13 pav. AOEK ir OSA modifikuotų jo darinių ir karvakrolio emulsijų laikytų 166 val. fotonuotraukos: 1 - AOEK_{0,25}, 2 - AOEK_{0,25}-OSA_{0,02}, 3 - AOEK_{0,25}-OSA_{0,06}, 4 - AOEK_{0,25}-OSA_{0,09}, 5 - AOEK_{0,49}, 6 - AOEK_{0,49}-OSA_{0,01}, 7 - AOEK_{0,49}-OSA_{0,05}, 8 - AOEK_{0,49}-OSA_{0,08}.

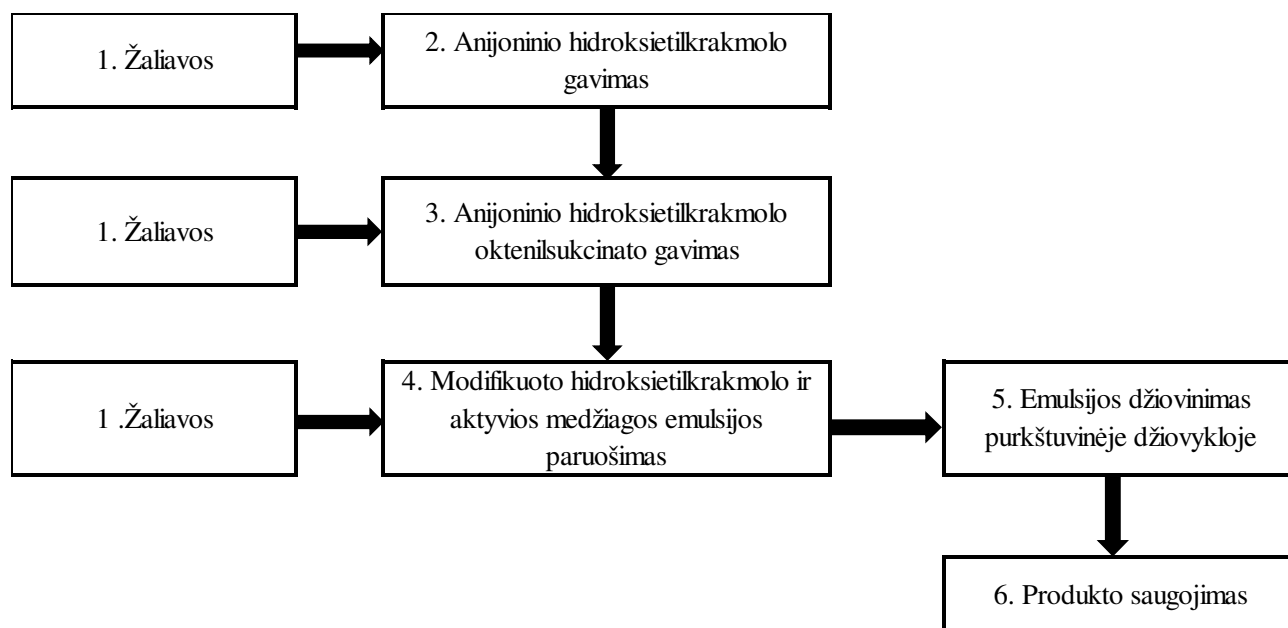
AOEK_{0,25}-OSA_{0,02} emulsijos fazės atsiskiria šiek tiek lėčiau nei AOEK_{0,25} emulsijos, tačiau eksperimento pabaigoje išsisluoksniavimas buvo panašus (3.13 pav., 1 ir 2 bandiniai). Tuo tarpu AOEK_{0,25}-OSA_{0,06} emulsijos fazių atsiskyrimas buvo žymiai lėtesnis. Fazių atsiskyrimas užfiksuotas po 45 val., o po 166 val. atsiskyręs sluoksnis (žr. 3.13 pav., 4 bandinys) yra beveik dvigubai mažesnis nei AOEK_{0,25}. AOEK_{0,25}-OSA₀, stabilumas yra didžiausias iš visų tirtų bandinių, atsiskyrimas neužfiksuotas iki 144 val., o eksperimento pabaigoje stabili emulsijos dalis sudarė 98,75 % (3.13 pav., 4 bandinys).

AOEK_{0,49}-OSA_{0,01} išliko visiškai stabili 24 val., vėliau buvo stebimas emulsijos fazių atsiskyrimas, o eksperimento pabaigoje išsisluoksniavimas (3.13 pav., 6 bandinys) buvo panašus į AOEK_{0,49} emulsijos. AOEK_{0,49}-OSA_{0,05} emulsija buvo žymiai stabilesnė pirmas 2 paras, tačiau po 166 val. išsisluoksniavimas (3.13 pav., 7 bandinys) taip pat buvo panašus į AOEK_{0,49} emulsijos. Tuo tarpu AOEK_{0,49}-OSA_{0,08} emulsija pasižymėjo didžiausiu stabilumu tarp AOEK_{0,49} darinių, o eksperimento pabaigoje stabili emulsijos dalis sudarė 85,8 % (3.13 pav., 8 bandinys).

Stebint emulsijų stabilumą jas saugojant, apibendrinant, galima daryti išvadą, kad emulsijų stabilumas priklausė nuo oktenilsukcinato grupių kiekio modifikuoto hidroksietilkrakmolo darinyje: didėjant oktenilsukcinato grupių kiekiui modifikuoto hidroksietilkrakmolo darinyje, emulsijos stabilumas didėjo. Didžiausiu stabilumu pasižymėjo anijoninio hidroksietilkrakmolo oktenilsukcinato su anijoninių pakeitimo laipsniu 0,25 ir oktenilsukcinato grupių pakeitimo laipsniu 0,09 (AOEK_{0,25}-OSA_{0,09}) emulsija.

3.6. Aktyvių savybių biopolimerinės medžiagos gamybos technologinė schema

Nustatyta, kad gauti anijoninio hidroksietilkrakmolo ir anijoninio hidroksietilkrakmolo oktenilsukcinato dariniai pasižymi emulsiklių savybėmis ir yra tinkami aktyvių savybių lakiųjų junginių, pvz. tokių kaip karvakrolis, įmobilizavimui sudarant emulsijas. Tokias emulsijas išdžiovinus, galima gauti ir sausus aktyvių savybių biopolimerinių medžiagų produktus. Tokių produktų gamybai buvo pasiūlyta aktyvių savybių biopolimerinės medžiagos gamybos principinė technologinė schema (3.14 pav.). Tokios gamybos technologinis planas susideda iš 6 pagrindinių operacijų: žaliavos (1) yra naudojamos anijoniniam hidroksietilkrakmolui gauti (2), kuris toliau modifikuojamas oktenilsukcino rūgšties anhidridu ir gaunamas anijoninis hidroksietilkrakmolo oktenilsukcinatas (3), iš pastarojo biopolimero tirpalo ir aktyvių savybių eterinio aliejaus gaunama emulsija (4), kuri džiovinama purkštuvinėje džiovykloje (5) ir gaunamas galutinis produktas - aktyvių savybių biopolimerinė medžiaga.



3.14 pav. Aktyvių savybių biopolimerinės medžiagos gamybos principinė technologinė schema: 1- žaliavų saugojimas, 2- anijoninio hidroksietilkrakmolo gavimas, 3 - anijoninio hidroksietilkrakmolo oktenilsukcinato gavimas, 4 – modifikuoto hidroksietilkrakmolo ir aktyvios medžiagos emulsijos paruošimas, 5 – emulsijos džiovinimas purkštuvinėje džiovykloje, 6 – produkto saugojimas.

IŠVADOS

1. Bulvių hidroksietilkrakmolą modifikuojant atitinkamu kiekiu monochloracto rūgšties, gautas anijoninis hidroksietilkrakmolą su anijonių grupių pakeitimo laipsniu 0,25 (AOEK_{0,25}) ir 0,49 (AOEK_{0,49}).
2. Anijoninį hidroksietilkrakmolą su anijonių grupių pakeitimo laipsniu 0,25 ir 0,49 modifikuojant oktenilsukcino rūgšties anhidridu, atitinkamai, gautas anijoninio hidroksietilkrakmolo oktenilsukcinatas (AOEK-OSA) su oktenilsukcinato grupių pakeitimo laipsniu nuo 0,02 iki 0,09 ir nuo 0,01 iki 0,08.
3. Ištirtos modifikuoto hidroksietilkrakmolo darinių ir karvakrolio emulsijų susidarymo sąlygos ir savybės. Nustatyta, kad kokybišką mikroninio dydžio lašelių emulsiją galima gauti naudojant 5 % AOEK_{0,25} ar AOEK-OSA vandeninį tirpalą ir 500 % karvakrolio nuo modifikuoto hidroksietilkrakmolo masės, o naudojant AOEK_{0,49} stabilios emulsijos gauti negalima.
4. Ištirtas modifikuoto hidroksietilkrakmolo darinių ir karvakrolio emulsijų stabilumas. Nustatyta, kad emulsijų stabilumas priklausė nuo oktenilsukcinato grupių kiekio modifikuoto hidroksietilkrakmolo darinyje: didėjant oktenilsukcinato grupių kiekiui modifikuoto hidroksietilkrakmolo darinyje, emulsijos stabilumas didėjo. Didžiausiu stabilumu pasižymėjo anijoninio hidroksietilkrakmolo oktenilsukcinato su anijoninių pakeitimo laipsniu 0,25 ir oktenilsukcinato grupių pakeitimo laipsniu 0,09 emulsija.
5. Pasiūlyta aktyvių savybių biopolimerinės medžiagos gamybos principinė technologinė schema.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Le Corre D., Bras J., Dufresne A.. Starch Nanoparticles: A Review . *Biomacromolecules*. 2010, p.1139 – 1153.
2. Thomas D. J., Atwell W. A., Starches. Eagen Press., 1999.
3. Hyun-Seok K., Byung-Yong K., Moo-Yeol B., Application of Ultra High Pressure (UHP) in Starch Chemistry. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. Taylor & Francis. 2011, p. 124.
4. Starch Europe, [viewed 22 05 2015]. Available from: <http://www.starch.eu/european-starch-industry/>
5. Ratnayake W.S., Jackson D.S., Gelatinization and Solubility of Corn Starch during Heating in Excess Water: New Insights. University of Nebraska – Lincoln. 2006.
6. Swinkels J.J.M. Industrial Starch Chemistry. Properties, modifications and applications of starches. AVEBE.
7. Nattapulwat N., Purkkao N., Suwithayapan O. Preparation and Application of Carboxymethyl Yam (*Dioscorea esculenta*) Starch . *AAPS PharmSciTech*. 2009, p. 10-1.
8. Huyghebaert N, Snoeck V., Vermeire A., Cox E., Goddeeris B. M., J. P. Remon: Development of an enteric-coated pellet formulation of F4 fimbriae for oral vaccination of suckling piglets against enterotoxigenic *Escherichia coli* infections . *Eur. J. Pharm. Biopharm* 2005, p. 273-281.
9. Mostafa K. M., Morsy M. S., Tailoring a new sizing agent via structural modification of pregelled starch molecules Part 1: Carboxymethylation and grafting . *Starch/Stärke* 2004, p. 254-261.
10. Reinisch G., Radics U., Roatsch B., Rationelle Stärkeacetat-Synthesen . *Angew. Makromol. Chem.* 1995, p. 1131-20.
11. Kim B. S, Lim S. T., Removal of heavy metal ions from water by cross-linked carboxymethyl corn starch . *Carbohydr. Polym.* 1999, p. 217-223.
12. Xu S., Feng S., Peng G., Wang J., Yushan A., Removal of Pb (II) by crosslinked amphoteric starch containing the carboxymethyl group . *Carbohydr. Polym.* 2005, p. 301-305.
13. Hofreiter B. T.: Miscellaneous modifications in: *Modified Starches: Properties and Uses*, CRC Press, Inc., 1986.
14. Tesch S., Gerhards Ch., Schubert H.. Stabilization of emulsions by OSA starches. *Journal of Food Engineering*, 2002, vol. 54, p. 167–174.

15. Varona S., Martkñ A., Cocero M.J. Formulation of a natural biocide based on lavandin essential oil by emulsification using modified starches. *Chem. Eng.Process*, 2009, vol. 48, p. 1121–1128
16. FDA. (1994). Code of Federal Regulations. Title 21, Chap. I, Part 172, Food Additives Permitted in Foods for Human Consumption, Section 172.892, *Food Starch-Modified*, U.S. Government Printing Office.
17. International Starch Institute, [viewed 22 05 2015]. Available from: <http://www.starch.dk/isi/applic/E-numbers.htm>
18. Caldwell C. G., Hills F., Wurzburg O. B. Polysaccharides derivatives of substituted dicarboxylic acids. U.S. Patent 2,661,349, 1953.
19. Bai, Y., Shi, Y.-C., & Wetzel, D. L. Fourier transform infrared (FT-IR) microspectroscopic census of single starch granules for octenyl succinate ester modification. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, vol. 57, p. 6443–6448.
20. Wetzel, D. L., Shi, Y.-C., & Schmidt, U. Confocal Raman and AFM imaging of individual granules of octenyl succinate modified and natural waxy maize starch. *Vibrational Spectroscopy*, 2010, p. 173–177.
21. Wetzel, D. L., Shi, Y. C., & Reffner, J. A. Synchrotron infrared confocal microspectroscopical detection of heterogeneity within chemically modified single starch granules. *Applied Spectroscopy*, 2010, p. 282–285.
22. Jeon Y. S., Viswanathan A., Gross R. A. Studies of starch esterification: reactions with alkenyl- succinates in aqueous slurry systems. *Starch – Stärke*, 1999, vol. 51, p. 90–93.
23. Xu, J., Zhou, C.-W., Wang, R.-Z., Yang, L., Du, S.-S., Wang, F.-P., et al. Lipase coupling esterification of starch with octenyl succinic anhydride. *Carbohydrate Polymers*, 2012 p. 2137–2144.
24. Zhang, Z., Zhao, S., & Xiong, S. Synthesis of octenyl succinic derivative of mechanically activated indica rice starch. *Starch – Stärke*, 2010, p. 78–85.
25. Huang, Q., Fu, X., He, X. W., Luo, F. X., Yu, S. J., & Li, L. The effect of enzymatic pretreatments on subsequent octenyl succinic anhydride modifications of cornstarch. *Food Hydrocolloids*, 2010, p. 60–65.
26. Viswanathan, A. Effect of degree of substitution of octenyl succinate starch on the emulsification activity on different oil phases. *Journal of Polymers and the Environment*, 1999, vol. 7, p. 191–196.
27. Bhandari, P. N., & Singhal, R. S. Effect of succinylation on the corn and amaranth starch pastes. *Carbohydrate Polymers*, 2002, p. 233–240.

28. Shogren, R. L. Rapid preparation of starch esters by high temperature/ pressure reaction. *Carbohydrate Polymers*, 2003, p. 319–326.
29. Biswas, A., Shogren, R. L., Kim, S., & Willett, J. L. Rapid preparation of starch maleate half-esters. *Carbohydrate Polymers*, 2006, p. 484–487.
30. Rivero, I. E., Balsamo, V., & Muller, A. J. Microwave-assisted modification of starch for compatibilizing LLDPE/starch blends. *Carbohydrate Polymers*, 2009, p. 343–350.
31. J. Bao, J. Xing; D. L. Phillips, H. Corke. Physical properties of octenyl succinic anhydride modified rice, wheat and potato starches. *Journal of agriculture and food chemistry*, 2003, vol. 51, p. 2283-2287.
32. Wolf B. W., Bauer L. L., Fahey G. C. Effects of chemical modification on in vitro rate and extent of food starch digestion: An attempt to discover a slowly digested starch. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1999, vol. 47, p. 4178–4183.
33. Gouin S. Microencapsulation: Industrial appraisal of existing technologies and trends. *Trends Food Sci. Technol.*, 2004, vol. 15, p. 330-347.
34. McNamee B. F., E. D. O’Riordan, M. O’Sullivan. Emulsification and microencapsulation properties of gum arabic. *J. Agric. Food Chem.* 1998, p. 4551-4555.
35. Soottitantawat A., Bigeard F., Yoshii H., Furuta T., Ohkawara M., Linko P. Influence of emulsion and powder size on the stability of encapsulated D-limonene by spray-drying. *Inn. Food Sci. Emerg. Technol.* 2005, vol. 6, p. 107-114.
36. Brener J., Henderson G. H., Bergensten R. W. Process of encapsulating an oil and product produced thereby. U.S. Patent 3,971,852, 1976.
37. Rayner M., Timgren A., Sjoo M. and Dejmek P. Quinoa starch granules: a candidate for stabilising food-grade Pickering emulsions. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2011.
38. Rayner M., Timgren A., Sjoo M. and Dejmek P. Starch particles for food based Pickering emulsions, *SciVerse ScienceDirect*, 2011.