



Surowce odnawialne jako alternatywa do otrzymania biodegradowalnych tworzyw

Renewable raw materials as an alternative to receiving biodegradable materials

Agnieszka FOLENTARSKA,^{1,*} Magdalena KRYSZYJAN,² Hanna Maria BARANOWSKA,³ Wojciech CIESIELSKI¹

¹ Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie, 42-200 Częstochowa, Armii Krajowej 13/15, Polska;

² Wydział Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie, 30-149 Kraków, Balicka 122, Polska;

³ Katedra Fizyki, Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, 60-637 Poznań, Wojska Polskiego 38/42, Polska

Zawartość

1. Wstęp.....	121
2. Skrobia jako naturalny, odnawialny surowiec.....	121
3. Kompleksy polimerowe na bazie skrobi jako tworzywa biodegradowalne.....	122
4. Podsumowanie.....	123
Literatura.....	123

Streszczenie: Artykuł stanowi przegląd literaturowy dotyczący surowców naturalnych, odnawialnych, takich jak polisacharydy, białka, tłuszcze, mogących posłużyć jako alternatywa do otrzymania biodegradowalnych materiałów. Omówiono właściwości skrobi jako polisacharydu będącego surowcem biodegradowalnym i pozyskiwanym ze źródeł odnawialnych. Opisano kompleksy polimerowe oparte na skrobi jako przyszłościowe tworzywa biodegradowalne wykorzystywane w różnych dziedzinach przemysłu.

Słowa kluczowe: naturalne surowce, surowce odnawialne, skrobia, kompleksy polimerowe, tworzywa biodegradowalne

Abstract: The article is a review of the literature concerning natural and renewable raw materials, such as polysaccharides, proteins, fats, which can be used as an alternative to obtain biodegradable materials. Properties of the starch as a polysaccharide which is a raw biodegradable material harvested from renewable resources were discussed. Polymer complexes based on the starch in the various systems as future biodegradable materials used in various industries were described.

Keywords: natural raw materials, renewable raw materials, starch, polymer complexes, biodegradable materials

1. Wstęp

Z powodu wyczerpujących się surowców petro- i karbochemicznych, czynników ekonomicznych, politycznych (dyktat surowcowy) oraz ekologicznych (zanieczyszczenie środowiska, zwłaszcza przy chemicznej przeróbce węgla) coraz więcej uwagi zwraca się na naturalne surowce odnawialne, takie jak polisacharydy, białka i tłuszcze. Tworzywa biodegradowalne, takie jak skóra, drewno czy jelita zwierząt znane były od pradziejów. W powszechnym użyciu były słoma i trzcina, bawełna i wełna, a już w głębokiej starożytności znano pergamin, papirus, a potem papier. Hossa na znany od późnego Średniowiecza kauczuk naturalny zaczęła się po opanowaniu przez Goodyeara jego sieciowania siarką (wulkanizacja). Goodyear stworzył gumę nadającą się m.in. na dętki i opony. Mocno usieciowany siarką kauczuk znany był jako ebonit.

Jednak biodegradowalność tych produktów była mizerna. Na przełomie XIX i XX w. Henry Ford szczylił się garniturem z włókna otrzymanego przez sieciowanie białka formaldehydem. Jako tworzywa biodegradowalne zrobiły karierę otrzymywane z kwasowej kazeiny (z mleka) galalit [1] oraz produkty słabo nitrowanej celulozy celofan i celulozoid.

2. Skrobia jako naturalny, odnawialny surowiec

Unia Europejska planuje ok. 300% wzrost produkcji przemysłu chemicznego do 2040 roku [2]. Wymaga to poszukiwania nowych źródeł surowców, ponieważ zasoby obecnie istniejących mogą okazać się niewystarczające do zrealizowania tego założenia. Sytuację dodatkowo pogarszają coraz ostrzejsze regulacje ekologiczne. Wywołało to energiczne poszukiwania nowych surowców. Jako surowce dla przemysłu chemicznego bierze się pod uwagę rośliny. Zainteresowanie roślinami jako surowcem wynika z ich dostępności, natury chemicznej, odnawialności, czasami wielokrotnie w ciągu roku i biodegradowalności. Gromadzą one w biomasie znaczące

* Autor korespondencyjny.
Adres e-mail: a.folentarska@ajd.czyst.pl (A. Folentarska).

ilości węglowodanów – skrobi, cukrów prostych, celulozy, lipidów oraz białka. Niektóre z nich znajdują powszechne zastosowanie jako środki spożywcze, a każdy z tych składników znajduje również zastosowanie niespożywcze.

Dostępne krajowe zasoby surowców polisacharydowych można wykorzystywać, także bez głębokiego ich przetwarzania, przystosowując je do różnych celów przez modyfikacje fizykochemiczne, fizyczne, chemiczne i enzymatyczne. Przykładem takich zastosowań mogą być tworzywa biodegradowalne [3–7]. Polisacharydy stanowią bardzo ważną grupę składników żywności. Ich zawartość i właściwości w dużym stopniu decydują o przydatności technologicznej oraz wartości surowców pochodzenia roślinnego [8,9].

Spśród licznej grupy polisacharydów, najważniejszą rolę jako składnika żywności odgrywa skrobia. Jest ona najbardziej rozpowszechnionym polisacharydem zapasowym roślin. Skrobia powstaje podczas asymilacji CO₂ w zielonych częściach roślin jako tzw. skrobia asymilacyjna i jest magazynowana w ziarnach, owocach i korzeniach. Jest ona mieszaniną dwóch związków: amylozy i amylopektyny.

Skrobia w cyklu rocznym jest najłatwiej pozyskiwanym i najbardziej masowo uprawianym naturalnym surowcem odnawialnym. Surowiec ten jest łatwo biodegradowalny w środowisku naturalnym. W wyniku rozkładu skrobi uwalnia się do atmosfery duża ilość CO₂ (wcześniej pobieranego przez rośliny) [10]. Dodana do innych polimerów sprawia, że tworzywa sztuczne z dodatkiem skrobi w bardzo krótkim czasie ulegają biodegradacji.

Szerokie wykorzystanie skrobi jako odnawialnego surowca wynika m.in. z wielu możliwości jej modyfikacji różnymi metodami, np. fizycznymi, chemicznymi i biotechnologicznymi. Jest stosowana także w postaci mieszanin (ang. *blends*) z polimerami syntetycznymi. Dzięki modyfikacjom, naturalne polimery biodegradowalne mogą być powszechniej wykorzystane. Celem modyfikacji jest zmiana lub polepszenie ich właściwości [11]. Stąd może ona służyć nie tylko jako tradycyjne pożywienie, ale również jako źródło energii, surowiec do produkcji wielu wyrobów, także do celów niespożywczych. Produkcja przemysłu chemicznego oparta na wykorzystaniu polisacharydów będzie czynnikiem stymulującym rozwój polskiego rolnictwa.

W Europie skrobia produkowana jest głównie z pszenicy, kukurydzy i ziemniaków. Jest to około 99% całkowitej produkcji skrobi. Pozostała niewielka część produkcji przypada na skrobie innego pochodzenia. Jest to m.in.: skrobia amarantusowa, ryżowa, bananowa i grochowa. W 1994 roku całkowita produkcja skrobi w Europie wyniosła ponad 6 milionów ton, z czego 55% jej wykorzystania przypadała na przemysł spożywczy, a 45% na cele z nim niezwiązane [12].

Skrobia natywna, skrobia modyfikowana i hydrolizaty skrobi (syrupy i dekstryny) są szeroko stosowane równocześnie do celów przemysłowych, jak i konsumpcyjnych [13]. Otrzymano szereg produktów opartych na wykorzystaniu skrobi, które zwiększyło przez to ekologiczność samych procesów przemysłowych [13,14].

Funkcjonalne właściwości skrobi, tj. żelowanie, wytrzymałość mechaniczna czy zdolność do biodegradacji, zależą od jej mikrostruktury. Dzięki badaniom fizykochemicznym skrobi i otrzymywanych produktów, coraz większe znaczenie ma możliwość manipulacji zachowaniem skrobi w celu uzyskania konkretnych, oczekiwanych właściwości końcowego produktu.

Biotechnologia dodatkowo rozszerza zakres wykorzystania skrobi. W ostatnich latach rozwijają się badania nad możliwością zwiększenia produkcji skrobi oraz badania nad zmianą jej struktury podczas syntezy w roślinach. Prowadzi to do otrzymania skrobi o nowych lub ulepszonych właściwościach funkcjonalnych, m.in. do obniżenia temperatury kleikowania oraz zwiększenia odporności mechanicznej [14].

3. Kompleksy polimerowe na bazie skrobi jako tworzywa biodegradowalne

O przydatności tworzyw biodegradowalnych decydują obok właściwości fizycznych, takich jak wytrzymałość mechaniczna i termiczna, właściwości barierowe, adekwatny do potrzeb czas ich rozkładu w środowisku i powstające produkty rozkładu.

W latach osiemdziesiątych ubiegłego wieku starano się wprowadzić do użytku przedmioty jednorazowego użycia, jak wypraski i ekstrudaty skrobiowe, z których produkowano np.: naczynia stołowe, foremki i opakowania [15–20]. Ich wytrzymałość mechaniczna i trwałość były zbyt niskie i dlatego do skrobi domieszkowano kilka procent naturalnych włókien [21] i polimerów syntetycznych [22]. Z łączenia skrobi z syntetycznymi, lecz biodegradowalnymi polimerami, jak różne poliestry, otrzymano powoli biodegradujące się polimery typu Mater-Bi [23,24]. Dużą popularność zyskały polimery biodegradowalne otrzymywane bez użycia skrobi. Wśród nich znajdują się: kwas polimlekowy i polilaktydy [25–30] oraz inne polihydroksykwasu alkanowe [31,32], a także ich kopolimery z molekułami nisko- i wysokocząsteczkowymi [33–36]. Biodegradowalnymi tworzywami syntetycznymi są poliester-polikaprolakton [37,38] i poliamid-polikaprolaktam; ten ostatni znany jest jako nylon 6 [39].

Równolegle rozpoczęto użytkowanie tzw. tworzyw zielonych, którymi były kompozyty produkowane np. ze skrobi (do 40%) wprasowanej w polimery winylowe, np. polietylen. Takie tworzywa w większym stopniu zaspokajały wymogi estetyczne niż ekologiczne. Skrobia dość szybko rozkładała się na CO₂ i wodę, pozostawiając w środowisku nierozłożony, ale zdypergowany i gołym okiem niewidoczny polimer syntetyczny [40].

Znane są też całkowicie degradowalne do CO₂ i H₂O syntetyczne tworzywa z polimeryzowanych monomerów winylowych zawierające odpowiednie katalizatory (tworzywa d₂w), ale z racji swego pochodzenia, nie spełniają one dyrektywy Unii Europejskiej w sprawie wykorzystania materiałów odnawialnych. Ponadto ich wytwarzanie pochłania zbyt dużo energii. Wymogi takie spełniają kompozyty tworzone przez polisacharydy, białka i tłuszcze. Znane są w literaturze biodegradowalne tworzywa trójskładnikowe, ale nie są to tworzywa składające się z polisacharydów, białek i lipidów. Zazwyczaj obok polisacharydów i białek zawierają one polikwasu, poliestry lub poliamidy. Otrzymane przydatne praktycznie kompozyty z surowców odnawialnych, ich właściwości użytkowe oraz cena są konkurencyjne wobec kompozytów w pełni wykonanych z materiałów syntetycznych lub zawierających tworzywa syntetyczne jako kluczowy składnik.

Na właściwości użytkowe kompozytów polimerowych, w tym złożonych z polisacharydów i/lub białek, mają wpływ także czynniki strukturalne określane jako drugo- lub trzeciorzędowe, np. splątania łańcuchów, które jak dotąd, nie dają

się modelować numerycznie, ale manifestują się, przykładowo, we właściwościach reologicznych i termicznych.

Badając zachowanie się wody (czasy relaksacji) w binarnych kompozytach składających się wyłącznie z polisacharydów za pomocą niskopolowego protonowego rezonansu jądrowego, poznano mechanizmy odpowiedzialne za powstawanie i właściwości tych kompozytów [41–49]. Kompozyty takie nadają się jako czynniki kontrolujące reologię żeli i ich teksturę.

Kompozyty polisacharydowo-białkowe otrzymywano albo poprzez elektrosyntezę albo współstrącenie w punkcie izoelektrycznym. Niektóre z tych kompozytów posiadają wytrzymałość kopolimerów styrenowo-butadienowych.

Znana jest także synteza kompozytu polisacharydowo-fosfolipidowego [50]. Składnik polisacharydowy tych kompleksów musi mieć charakter anionowy (skrobia ziemniaczana, karboksymetyloceluloza, pektyny, syntetyczna skrobia fosforylowana, karageniany, kwas hialuronowy, guma ksantanova).

W odróżnieniu od kompleksów polisacharydowo-białkowych, które tworzą się dzięki wiązaniom wodorowym, polisacharydy tworzą z lipidami kompleksy heliakalne [51]. Tworzenie helisy możliwe jest dzięki odpowiedniej orientacji łańcucha polisacharydowego względem hydrofobowej nitki lipidu. Dzięki temu, zewnętrzna strona kompleksu staje się hydrofilowa. Takie uporządkowanie struktury jest najczęściej wykorzystywane do nadawania odpowiedniej tekstury i właściwości tiksotropowych artykułom spożywczym (ciasta, kremy, sosy) i kosmetykom.

Kompleksy białkowo-tłuszczowe (lipoproteidy) są interesujące przede wszystkim z powodu ich znaczenia fizjologicznego. Badania skupiają się na oddziaływaniach białek błon komórkowych z lipidami [52–56], co wiąże się z budową i funkcjami tych błon. Tego rodzaju oddziaływania stwarzają możliwości odtwarzania błon komórkowych [57]. Lipoproteidy, mając zwiększone powinowactwo do tłuszczów, odpowiedzialne są za transport tłuszczów i substancji tłuszczopodobnych w organizmie [58]. Budowa błon komórkowych została wykorzystana do konstrukcji membran osmotycznych i dializacyjnych [59].

Opisane tworzywa biodegradowalne służą do celów konstrukcyjnych (np. nakrycia stołowe jednorazowego użycia, opakowania) oraz spożywczych (jadalne osłonki i opakowania, mikrokapsułki). Ponieważ surowce do otrzymywania tych tworzyw są pochodzenia rolniczego, może to rzutować na politykę rolną kraju. Obecnie rozwój naszego rolnictwa jest krępowany unijnymi limitami produkcji żywności. Limity te nie dotyczą produkcji rolnej na cele niespożywcze, np. na cele energetyczne. Produkcja biodegradowalnych tworzyw całkowicie z produktów rolnych potencjalnie stanowi szansę dla rewitalizacji produkcji rolnej w Polsce, w tym też na hodowlę zwierząt oraz stanowi drogę do niespożywczego wykorzystania produktów rolnych. Wytwarzane biodegradowalne i biozgodne, zgoła jadalne, opakowania żywności z produktów pochodzenia organicznego dotyczą ważnej ekonomicznie dziedziny związanej ze składowaniem odpadów, w tym odpadów spożywczych.

4. Podsumowanie

Polimery otrzymywane z naturalnych, odnawialnych surowców, ulegające biodegradacji, stanowią ważną grupę polimerów, które, zdaniem wielu autorów, mogą w przyszłości

rozwiązać problemy zarówno surowcowe, jak i związane z zagospodarowaniem odpadów. Duża dostępność odnawialnych surowców otwiera szerokie możliwości wytwarzania biopolimerów stosowanych w bardzo różnorodnych dziedzinach przemysłu. Badania nad budową i właściwościami biopolimerów, w połączeniu ze znaczącym postępowaniem w dziedzinie inżynierii materiałowej, przyczyniły się do rozwoju technik wytwarzania nowych tworzyw biodegradowalnych z surowców naturalnych. Duże osiągnięcia w tym zakresie nastąpiły dzięki wykorzystaniu wiedzy o wzajemnych oddziaływaniach między polisacharydami i białkami oraz tłuszczami. Obok znanych, typowych zastosowań w przemyśle spożywczym pojawiają się nowe, w obszarach ochrony środowiska, biotechnologii czy kosmetyki. Duże perspektywiczne znaczenie ma także stosowanie kompleksów polisacharydów i białek oraz tłuszczów jako materiałów biodegradowalnych. Ważnym problemem przy wytwarzaniu z nich różnych wyrobów jest zachowanie odpowiedniej wytrzymałości. Omawiane kompleksy wielokrotnie wykazują lepsze właściwości mechaniczne niż komponenty, z których powstają. Dlatego też stanowią one duże zainteresowanie instytucji zajmujących się wytwarzaniem opakowań biodegradowalnych. Istotną zaletą takich produktów jest ich naturalne pochodzenie oraz to, że są materiałami odnawialnymi i biodegradowalnymi.

Literatura

- [1] R. Hassa, J. Mrzigod, J. Nowakowski, **Podręczny słownik chemiczny**, Videograf II, Katowice, 2004.
- [2] P. Tomasik, *Chem. Inz. Ekol.*, **1999**, 6, 831–838.
- [3] P. Tomasik, C.H. Schilling, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **1998**, 53, 345–426. doi: 10.1016/S0065-2318(08)60047-5
- [4] P. Tomasik, C.H. Schilling, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **2004**, 59, 175–403. doi: 10.1016/S0065-2318(04)59005-4
- [5] C.H. Schilling, S.B. Biner, H. Goel, J. Jane, *J. Environ. Polym. Degr.*, **1995**, 3, 153–160. doi: 10.1007/BF02068466
- [6] C.H. Schilling, P. Tomasik, M. Sikora, C.J. Kim, V.J. Garcia, C.P. Li, *Żywn. Technol. Jakość*, **1998**, 4, 217–233.
- [7] M. Sikora, C.H. Schilling, P. Tomasik, C.P. Li, *J. Eur. Ceramic Soc.*, **2002**, 22, 625–628. doi: 10.1016/S0955-2219(01)00337-5
- [8] Z.E. Sikorski, **Chemiczne i funkcjonalne właściwości składników żywności**, WNT, Warszawa, 1994.
- [9] Z.E. Sikorski, **Chemia żywności**, PWN, Warszawa, 1988.
- [10] W. Ciesielski, P. Tomasik, *Carbohydr. Polym.*, **1997**, 31, 205–210. doi: 10.1016/S0144-8617(96)00122-1
- [11] K. Kupryaniuk, M. Krecisz, A. Matysiak, K. Kasprzak, **Naturalne tworzywa biodegradowalne – wybrane aspekty**, [w:] **Wybrane zagadnienia z zakresu ochrony środowiska i energii odnawialnej**, K. Kropiwek, M. Szala (red.), Wyd. Nauk. Tygiel, Lublin, 2016, s. 48.
- [12] S. Ball, H.P. Guan, M. James, A. Myers, P. Keeling, G. Mouille, A. Buléon, P. Colonna, J. Preiss, *Cell*, **1996**, 86, 349–352. doi: 10.1016/S0092-8674(00)80107-5
- [13] H. Roper, *Carbohydr. Org. Raw Mater.*, **1996**, 17–35.
- [14] T.R. Noel, R. Parker, S.G. Ring, *Carbohydr. Res.*, **1996**, 282, 193–206. doi: 10.1016/0008-6215(95)00388-6
- [15] G.J.L. Griffin, **Chemistry and technology of biodegradable polymers**, Chapman and Hall, Glasgow, 1994.
- [16] D. Lourdin, L. Coignard, H. Bizot, P. Colonna, *Polymer*, **1997**, 38, 5401–5406. doi: 10.1016/S0032-3861(97)00082-7

- [17] S.H.D. Hulleman, F.H.P. Janssen, H. Feil, *Polymer*, **1998**, 39, 2043–2048. doi: 10.1016/S0032-3861(97)00301-7
- [18] H.M. Park, S.R. Lee, S.R. Chowdhury, T.K. Kang, H.K. Kim, S.H. Park, C.S. Ha, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 86, 2907–2915. doi: 10.1002/app.11332
- [19] R.A. De Graaf, A.P. Karman, L.P.B.M. Janssen, *Starch/Staerke*, **2003**, 55, 80–86. doi: 10.1002/star.200390020
- [20] L. Mościcki, L.P.B.M. Janssen, T. Oniszczuk, S. Juško, *Procesy ciśnieniowo-termiczne w przetwórstwie skrobi termoplastycznej*, http://www.old.actaagrophysica.org/artykuly/acta_agrophysica/ActaAgr_146_2007_1_9_431.pdf [odczyt: 8.10.2016].
- [21] M. Wollerdorfer, H. Bader, *Ind. Crops Prod.*, **1998**, 8, 105–112. doi: 10.1016/S0926-6690(97)10015-2
- [22] H. Serghat-Derradji, A. Copinet, G. Bureau, Y. Couturier, *Starch*, **1999**, 51, 369–375. doi: 10.1002/(SICI)1521-379X(199910)51:10<369::AID-STAR369>3.0.CO;2-8
- [23] R. Malinowski, *Polimery biodegradowalne*, <http://www.pan-ol.lublin.pl/wydawnictwa/TBud2/Malinowski.pdf> [odczyt: 10.11.2016].
- [24] J. Gołębiowski, E. Gibas, R. Malinowski, *Polimery*, **2008**, 53, 799–807.
- [25] M. Murariu, A. Da Silva Ferreira, E. Duquesne, L. Bonnaud, P. Dubois, *Macromol. Symp.*, **2008**, 272, 1–12. doi: 10.1002/masy.200851201
- [26] F. Faÿ, I. Linossier, G. Legendre, K. Vallée-Réhel, *Macromol. Symp.*, **2008**, 272, 45–51. doi: 10.1002/masy.200851205
- [27] W. Tomaszewski, A. Duda, M. Szadkowski, J. Libiszowski, D. Ciechańska, *Macromol. Symp.*, **2008**, 272, 70–74. doi: 10.1002/masy.200851209
- [28] J.R. Sarasua, E. Zuza, N. Imaz, E. Meaurio, *Macromol. Symp.*, **2008**, 272, 81–86. doi: 10.1002/masy.200851211
- [29] J.D. Badía, R. Moriana, L. Santonja-Blasco, A. Ribes-Greus, *Macromol. Symp.*, **2008**, 272, 93–99. doi: 10.1002/masy.200851213
- [30] V. Sedlarik, N. Saha, J. Sedlarikova, P. Saha, *Macromol. Symp.*, **2008**, 272, 100–103. doi: 10.1002/masy.200851214
- [31] M. Kawalec, H. Janeczka, G. Adamus, P. Kurcok, M. Kowalczyk, M. Scandola, *Macromol. Symp.*, **2008**, 272, 63–69. doi: 10.1002/masy.200851208
- [32] M. Koller, A. Atlić, Y. Gonzalez-Garcia, C. Kutschera, G. Braunegg, *Macromol. Symp.*, **2008**, 272, 87–92. doi: 10.1002/masy.200851212
- [33] I.W. Velthoen, E.J. Tijsma, P.J. Dijkstra, J. Feijen, *Macromol. Symp.*, **2008**, 272, 13–27. doi: 10.1002/masy.200851202
- [34] E. Vidović, D. Klee, H. Hoecker, *Macromol. Symp.*, **2008**, 272, 39–44. doi: 10.1002/masy.200851204
- [35] J.B. Chaudhuri, M.G. Davidson, M.J. Ellis, M.D. Jones, X. Wu, *Macromol. Symp.*, **2008**, 272, 52–57. doi: 10.1002/masy.200851206
- [36] I. Poljanšek, M. Gričar, E. Žagar, M. Žigon, *Macromol. Symp.*, **2008**, 272, 75–80. doi: 10.1002/masy.200851210
- [37] M. Labet, W. Thielemans, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 3484–3504. doi: 10.1039/B820162P
- [38] V.R. Sinha, K. Bansal, R. Kaushik, R. Kumria, A. Trehan, *Int. J. Pharm.*, **2004**, 278, 1–23. doi: 10.1016/j.ijpharm.2004.01.044
- [39] H.K. Reimschuessel, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **1977**, 12, 65–139.
- [40] E.S. Stevens, *Green plastics: An introduction to the new science of biodegradable plastics*, Princeton Univ. Press, Princeton, New Jersey USA, **2001**.
- [41] S. Kowalski, M. Sikora, P. Tomasik, M. Krystyjan, *Polimery*, **2008**, 53, 457–464.
- [42] M. Sikora, S. Kowalski, P. Tomasik, *Food Hydrocoll.*, **2008**, 22, 943–952. doi: 10.1016/j.foodhyd.2007.05.007
- [43] H.M. Baranowska, M. Sikora, S. Kowalski, P. Tomasik, *Food Hydrocoll.*, **2008**, 22, 336–345. doi: 10.1016/j.foodhyd.2006.12.014
- [44] M. Sikora, M. Krystyjan, P. Tomasik, *Polimery*, **2010**, 55, 582–590.
- [45] M. Sikora, P. Tomasik, M. Krystyjan, *Starch/Staerke*, **2010**, 62, 341–349. doi: 10.1002/star.200900256
- [46] H.M. Baranowska, M. Sikora, M. Krystyjan, P. Tomasik, *J. Food Eng.*, **2012**, 109, 685–690. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2011.11.025
- [47] H.M. Baranowska, M. Sikora, M. Krystyjan, P. Tomasik, *Polimery*, **2011**, 56, 478–483.
- [48] M. Fiedorowicz, J. Kapusniak, S. Karolczyk-Kostuch, G. Khachatryan, S. Kowalski, A. Para, M. Sikora, H. Staroszczyk, J. Szymonska, P. Tomasik, *Polimery*, **2006**, 51, 517–523.
- [49] M. Sikora, M. Krystyjan, *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, **2008**, 1, 23–40.
- [50] T. Białopiotrowicz, B. Jańczuk, M. Fiedorowicz, G. Khachatryan, P. Tomasik, D. Bakos, *Mater. Chem. Phys.*, **2006**, 95, 99–104.
- [51] P. Tomasik, C.H. Schilling, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **1998**, 53, 345–426. doi: 10.1016/S0065-2318(08)60047-5
- [52] R.B. Gennis, *Biomembranes, Molecular structure and function*, Springer Verlag, New York, **1989**.
- [53] H.L. Scott Jr, T.J. Coe, *Biophys J.*, **1983**, 42, 219–224. doi: 10.1016/S0006-3495(83)84389-6
- [54] A. Mashaghi, M.J. Swann, J. Popplewell, M. Textor, E. Reimhult, *Anal. Chem.*, **2008**, 80, 3666–3676. doi: 10.1021/ac800027s
- [55] T.H. Lee, C. Heng, M.J. Swann, J.D. Gehman, F. Separovic, M.I. Aguilar, *Biochim. Biophys. Acta, Biomembranes*, **2010**, 1798, 1977–1986. doi: 10.1016/j.bba.mem.2010.06.023
- [56] N. Sanghera, M.J. Swann, G. Ronan, T.J.T. Pinheiro, *Biochim. Biophys. Acta, Biomembranes*, **2009**, 1788, 2245–2251. doi: 10.1016/j.bbamem.2009.08.005
- [57] A. Darszon, C.A. Vanderberg, M. Schoenfeld, M.H. Elisman, N.C. Spitzer, M. Montal, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **1980**, 77, 239–240.
- [58] H.D. Jakubke, H. Jeschkeit, *Aminokwasy, peptydy, białka*, PWN, Warszawa, **1982**.
- [59] R. Wódzki, *Membrany, teoria i praktyka*, Wyd. UMK, Toruń, **2009**.