

PIOTR TOMASIK, JÓZEF GŁADKOWSKI

POLISACHARYDY A EKONOMIA XXI WIEKU

Streszczenie

Omówiono rolę polisacharydów w kształtowaniu ekonomii oraz rozwoju przemysłu chemicznego i pokrewnych w XXI wieku. Pod uwagę wzięto dostępność polisacharydów, możliwości ich wykorzystywania, jako nośnika energii i surowca energetycznego, akceptowalność z punktu widzenia ekologii.

Sytuacja surowcowa i energetyczna świata w pięćdziesięcioleciu 1990–2040 [15]

Prognozy Unii Europejskiej do 2040 r. przewidują, że w tym okresie populacja ludzi zwiększy się o pół miliarda. Równocześnie dokonujący się wciąż postęp społeczny i technologiczny spowoduje ponad dwu i półkrotny wzrost zapotrzebowania na energię i ponad trzykrotny wzrost zapotrzebowania na materiały organiczne. Wynika stąd, że aby sprostać zapotrzebowaniu rynku, produkcja przemysłu chemicznego organicznego musi też wzrosnąć o 300%. Bazą surowcową tego przemysłu są: węgiel, ropa naftowa i gaz ziemny. Jednak te same surowce są obecnie głównymi nośnikami energii, gdyż z nich pochodzi ponad 75% wytwarzanej energii. Oznacza to, że jeśli pozostaniemy przy wykorzystywaniu tradycyjnych surowców do pozyskiwania energii, obecnie panująca komfortowa sytuacja pełnego pokrycia na energię zmieni się niebawem w dramatyczną, nie tylko dlatego, że wymaga to intensyfikacji pozyskiwania tych surowców, ale też dlatego, że surowce te wyczerpują się. Przykładem jest wyczerpywanie się polskich zasobów węgla i rosyjskich, głównie syberyjskich złóż ropy naftowej. Na tę sytuację nakładają się jeszcze czynniki ekonomiczne wynikające z kosztów produkcji. Na przykład, koszty czynią przerób węgla nieopłacalnym nie tylko dlatego, że służą do tego celu tzw. brudne technologie. Pocięszające sygnały, że ratunek przed energetycznym krachem może przyjść ze strony wzmożonego wykorzystania materia-

łów rozszczepialnych, energii płynącej wody (hydroelektrownie), słońca i wiatru, po głębszej analizie nie są nadmiernie optymistyczne. Te źródła będą do 2040 roku pokrywać nieco ponad 30% zapotrzebowania na energię. Około 50% energii ma w tym okresie pochodzić z wykorzystania węgla, ropy i gazu i to tylko dlatego, że te ostatnie surowce tracą na znaczeniu jako źródła przemysłowych surowców organicznych. Powstaje więc pozornie 20% deficyt nośników energii. Te rozszady na rynku nośników energii i surowców przemysłowych stały się możliwe dzięki uwzględnieniu w bilansie surowców roślinnych. Wielkim atutem tych surowców jest ich odnawialność i biodegradowalność. To właśnie one (przede wszystkim jako tzw. biomasa) mają pokryć 20% zapotrzebowania na energię. Jednak na bilans ten rzuca cień, przewidywana w okresie do 2040 roku utrata ok. 18% obszarów rolniczych. Wynika stąd potrzeba ingerencji w strukturę produkcji rolniczej. Podnoszenie wydajności z hektara jedynie poprzez intensyfikację nawożenia wydaje się mało skuteczne. Prognozy Unii Europejskiej dużą rolę przypisują tzw. nowej biomase, otrzymywanej z roślin ulepszanych genetycznie.

W obecnym okresie, w skali rocznej, można pozyskać ok. $2 \cdot 10^{11}$ ton surowców odnawialnych (zboż, drewna, roślin oleistych, trzciny cukrowej, owoców, bulw, korzeni, igliwia, siana, słomy, liści), jednak ich zużycie roczne sięga tylko ok. $6 \cdot 10^9$ ton. Dla porównania, w tym okresie zużywa się zaledwie o ok. 15% kopalni więcej, w przeliczeniu na równoważnik ropy. Przy zasobach kopalni o przeszło dwa rzędy większych od zasobów surowców odnawialnych, obecna sytuacja energetyczna nie byłaby szczególnie niepokojąca, gdyby rozpatrywać ją bez uwzględniania potrzeb przemysłu chemicznego i jego gałęzi pokrewnych.

Znaczenie biomasy jako źródła energii i surowców dla przemysłu chemicznego [4]

Obecnie tradycyjna biomasa (poza składnikami wymienionymi powyżej, także obornik i gnojowica oraz organiczne odpady komunalne) w 16% pokrywa zapotrzebowanie na energię, dając $55 \cdot 10^{18}$ J rocznie. Mimo, że do 2040 r. będzie się z jej przetworu otrzymywać $60 \cdot 10^{18}$ J rocznie, jej udział w produkcji energii spadnie do 6%. Nowa biomasa, obecnie niewykorzystana, ponieważ jeszcze jej nie ma, ma w 2040 r. dostarczyć $120 \cdot 10^{18}$ J, pokrywając tym samym 13% zapotrzebowania na energię. Z uwagi na wartość opałową biomasy nie wydaje się, aby przy najbardziej optymistycznych założeniach, spalaniem lub przerobem biomasy można było pokryć ponad 30% zapotrzebowania na energię.

Biomasę można też przerabiać na chemikalia w procesach średnio- i wysokotemperaturowych oraz biochemicznych; są to zawsze procesy rozkładcze. Procesami temperaturowymi są: uwodornienie ($250\text{--}600^\circ\text{C}$), termoliza ($450\text{--}800^\circ\text{C}$), zgazowanie ($650\text{--}1200^\circ\text{C}$), piroliza (1500°C). Poza CO_2 i wodą dostarczają one karbonizatu i wę-

glowodorów. Ze względu na węglowodory najciekawsze są: zgazowanie dające metan i piroliza dająca acetylen. Bioprocessy, takie jak fermentacja i procesy anaerobowe dają odpowiednio etanol i metan.

Także w produkcji tradycyjnej biomasy odnotowuje się istotny postęp. Jednym z najstarszych sposobów jej przemysłowego przerobu jest produkcja papieru. Ta uciążliwa dla środowiska technologia, z powodu ługów bisulfitowych, została ostatnio unowocześniona. Ługujące celulozę związki siarki zastąpiono alkoholami [18].

Prawdopodobne jest, że już w najbliższym czasie zmienią się dotychczasowe proporcje wykorzystania kopalin i surowców odnawialnych w energetyce i przemyśle chemicznym. Kopaliny w 93% są wykorzystywane do celów energetycznych i tylko w 7% w przemyśle. Surowce odnawialne w 97% zużywa się do celów spożywczych i tylko 3% wykorzystuje przemysł. Dane te są wielkościami pochodzącymi z Republiki Federalnej Niemiec.

Najważniejsze polisacharydy [28]

Grupę polisacharydów stanowi co najmniej 30 związków pochodzenia naturalnego i syntetycznego. Większość z nich nie ma żadnego znaczenia gospodarczego i technologicznego. Głównymi polisacharydami naturalnymi, o znaczeniu gospodarczym i technologicznym są skrobie, celuloza i pektyny. Wykorzystuje się pewne ilości polisacharydów dla nas egzotycznych, jak: agar, furcelaran, karageniany, gumy - arabską, guarową, karaja, gatti, tragakantową i z chleba świętojańskiego oraz mąkę tamaryszkową. Niemal w całości są one wykorzystywane przez przemysł spożywczy jako środki teksturyzujące. Agar, podobnie jak guma arabska i guarowa, stosowany jest w produkcji klejów. Agar jest też składnikiem pożywek mikrobiologicznych.

Ze względu na swe działanie fizjologiczne, pewną wartość handlową mają siarczany chondroityny, glikogen, heparyna, inulina i kwas hialuronowy. Z polisacharydów syntetycznych (z bioprocessów) w praktyce stosuje się dekstran, który używany jest jako sorbent chromatograficzny i preparat krwiopodobny. W przemyśle spożywczym wykorzystuje się gumę ksantanową (stabilizator hydrokoloidów) i maltodekstryny (zagęstniki, wypełniacze, środki adhezyjne). Pozostałe znane syntetyczne polisacharydy: gelan, lewan i pullulan nie mają dotąd powszechnego zastosowania.

Polski rynek polisacharydowy

Rodzimy rynek polisacharydowy to przede wszystkim rynek skrobi ziemniaczanej. W ostatnim dziesięcioleciu jej produkcja wynosiła 160 tys. ton rocznie [16]. Jak podaje Leszczyński [12], jakość tej skrobi przypomina jakość skrobi produkowanej w Europie Zachodniej, jednak tak ważny parametr jakim jest lepkość kleików skrobiowych jest dla rodzimych skrobi niższy. Ilość produkowanej w Polsce skrobi jest uzu-

pełniana importem sięgającym 90 tys. ton rocznie. Skrobię ziemniaczaną przerabia się na wiele produktów, a mianowicie: syropy skrobiowe, estry skrobi, dekstryny i malto-dekstryny. W Polsce przerabia się też pewne ilości skrobi pszennej. Skrobię pszenną produkuje Zakład w Namysłowie oraz Krochmalnia Cargill w Bielanych pod Wrocławiem. Ta ostatnia całą skrobię pszenną przetwarza na syrop skrobiowy. Ze względu na rolę kapitału zagranicznego w przemyśle celulozowo-papierniczym niedostępne są dla autorów dane dotyczące wielkości produkcji celulozy w Polsce.

W Polsce produkuje się też pewną ilość pektyny. Jest to pektyna jabłkowa. Produkuje ją Zakłady „Pektowin” w Jaśle. Źródłem pektyn są też wytloki buraczane z cukrowni, jednak w całości wykorzystuje się je do spasaniania trzody.

Przemysł farmaceutyczny produkuje niewielkie ilości dekstranu, inuliny, heparyny i glikogenu.

Swoistość skrobi ziemniaczanej

Skrobia ziemniaczana odróżnia się od innych rodzajów skrobi przede wszystkim swą naturą chemiczną. Amylopektyna ziemniaczana jest estrem kwasu fosforowego. Według różnych źródeł co 30., 40., a nawet co 200. jednostka glukozy jest zestryfikowana tym kwasem. Miejscami reakcji w jednostkach glukozy są grupy $6\text{-CH}_2\text{OH}$, jedyne pierwszorzędowe grupy alkoholowe w makrocząsteczce. Fosfor w tych grupach (żargonowo nazywany fosforem organicznym) jest przyswajalny w odróżnieniu od fosforu stanowiącego domieszkę nieorganiczną, która towarzyszy innym rodzajom skrobi. Grupy estrowe są zazwyczaj zobojętnione kationami metali pobieranymi w czasie vegetacji przez roślinę z gleby. Dlatego skrobia taka jest też nośnikiem sodu, potasu oraz przyswajalnego wapnia i magnezu. Sole estru amylopektynowego dysocjują w wodzie, co nadaje całej skrobi ziemniaczanej charakter wymieniaacza jonowego. Znane są sole estru z wieloma metalami [11].

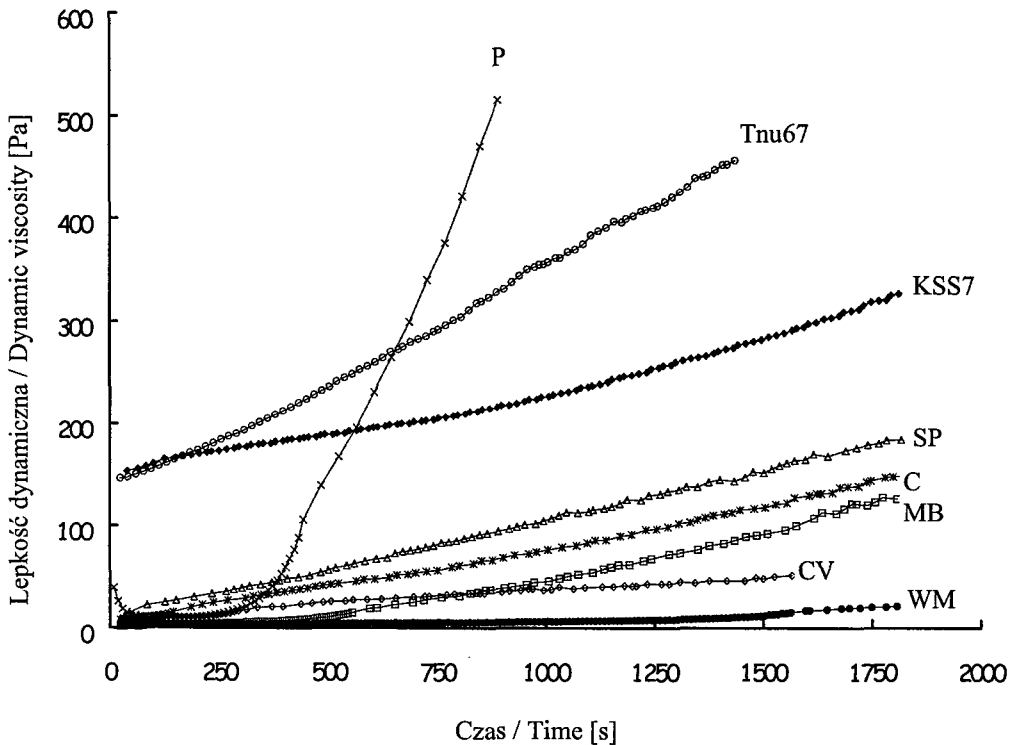
Dysocjacja soli kwasu amylopektynofosforowego powoduje, że na tym polisacharydzie pozostają ładunki ujemne. Dzięki temu skrobia staje się tzw. skrobią anionową. Stwarza to możliwość uzyskania elektrycznego dopasowania się np. z białkami, co prowadzi do powstawania kompleksów skrobiowobiałkowych, z których można by otrzymywać biodegradowalne tworzywa na opakowania i do innych celów. Istotnie, ostatnio otrzymano kompleksy skrobi ziemniaczanej z kazeiną [33] i z izolatem białka serwatkowego [34].

W odróżnieniu od wielu innych rodzajów, skrobia ziemniaczana jest wolna od zanieczyszczeń lipidowych i białkowych. Skrobia ta zawiera w swych ziarenkach tylko śladową ilość enzymów, stąd analiza elementarna wykazuje śladową zawartość azotu.

Swoistość skrobi ziemniaczanej polega też na wielkości jej ziarenek. Skrobia ziemniaczana ma największe ziarenka spośród wszystkich znanych rodzajów skrobi. Ułatwia to jej izolowanie (łatwiejsza sedymentacja, wirowanie i oddzielanie w cyklo-

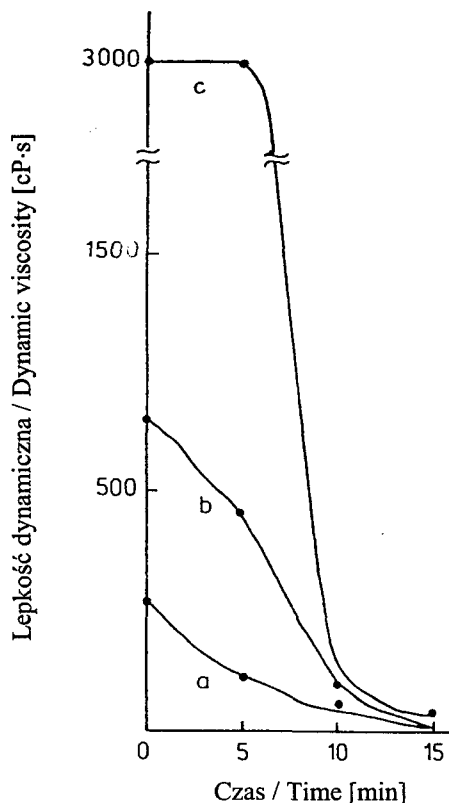
nach). Rozmiar gałeczek skrobiowych ma istotne znaczenie w produkcji porowatych czerepów ceramicznych, a także tworzeniu mikrokapsulek nowej generacji [30].

Rozmiar gałeczek skrobiowych ma wpływ na pęcznienie (rys. 1) [13], a ta właściwość, łącznie z estrowym charakterem amylopektyny, wpływa na charakterystykę kleikowania, lepkość kleików i termiczną odporność żelu (rys. 2) [14].



Rys. 1. Zmiany lepkości dynamicznej η^* w czasie, zawiesin skrobi w nasyconych wodnych roztworach NaCl, w punkcie tzw. „sztuczki magicznej”. C – skrobia kukurydziana; CV – skrobia tapiokowa; KSS7 – skrobia ryżowa (z odmiany indyjskiej); MB – skrobia fasolowa (z fasoli mung), P – skrobia ziemniaczana; SP – skrobia ze słodkich ziemniaków; Tnu67 – skrobia ryżowa (odmiana japońska); WM – skrobia kukurydziana woskowa [34].

Fig. 1. Changes of absolute viscosity of starch suspensions in NaCl saturated water solutions at so called “magic point”. C – maize starch; CV – tapioca starch; KSS7 – rice starch (of India variety); MB – bean starch (of Mung bean); P – potato starch; SP – sweet potato starch; Tnu67 – rice starch (of Japan variety); WM – waxy maize starch.



Rys. 2. Lepkość 5% kleików sporządzonych z powietrznie suchej skrobi kukurydzianej (a), skrobi tapiokowej (b) i skrobi ziemniaczanej (c) w trakcie ogrzewania w piecyku mikrofalowym przy średniej energii [30].

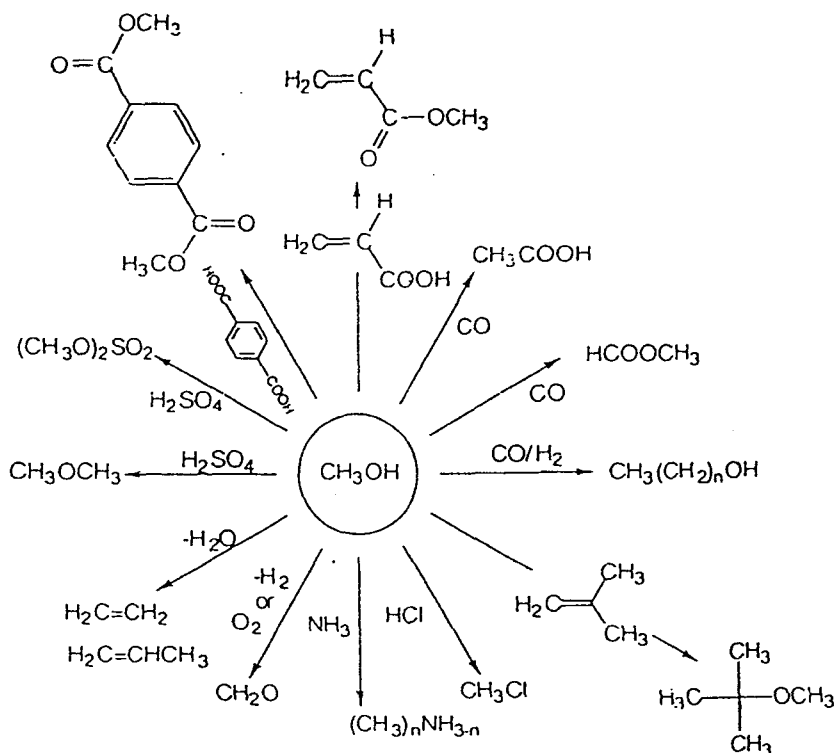
Fig. 2. Viscosity of 5% starch glues made of air dry maize starch (a), tapioca starch (b) and potato starch (c) during heating in microwave oven at mean energy.

Z łatwości pęcznienia wynika też większa podatność na modyfikacje chemiczne oraz fizykochemiczne, np. tworzenie kompleksów inkluzyjnych.

Gospodarcze i technologiczne znaczenie skrobi

Najważniejszym surowcem przemysłu chemicznego XXI wieku będzie metanol, z którego otrzymuje się wiele podstawowych produktów i półproduktów co przedstawiono na rys. 3 [27].

Metanol otrzymuje się przez uwodornienie CO_2 lub metanalu. CO_2 powstaje we wszystkich procesach rozkładu biomasy, natomiast metanal uzyskuje się przez depolimeryzację sacharydów i polisacharydów.



Rys. 3. Metanol jako surowiec przemysłu chemicznego [14].

Fig. 3. Methanol as raw material in chemical industry [14].

Jak dotąd, we wszystkich procesach petro- i karbochemicznych, zachodzących z uwodornieniem, najdroższym elementem przeróbki jest wodór. I w tej dziedzinie zarysowuje się znaczny postęp. Wodór będzie otrzymywany poprzez sztuczną fotosyntezę, z udziałem słońca, w komórkach Graetzla, tj. na kompleksie rutenu osadzonym na nanokrystalicznym TiO_2 .

Potencjalnie depolimeryzacja skrobi do metanolu może bardzo poważnie zwiększyć zapotrzebowanie na ten surowiec. Do jego dalszej przeróbki na żywice, np. mocznikowo-formaldehadowe, wodór nie będzie potrzebny.

Nadchodząca rewolucja w wykorzystaniu skrobi nie wpłynie na jej konsumpcję w postaci chemicznie niezmienionej, tzn. jako składnik ciast, makaronów, zagęstników, krochmalu. Pewnych zmian w tym względzie należy się spodziewać w wykorzystaniu skrobi modyfikowanych fizycznie. Modyfikacje te polegają na tworzeniu większych agregatów polisacharydowych (skrobie retrogradowane i skrobie odporne – RS), odpowiadając na zapotrzebowanie na żywność o obniżonej kaloryczności, a także w kie-

runku skrobi rozpuszczalnych, np. skrobi α , w której bez zmiany ciężaru cząsteczkowego, dzięki zerwaniu między- i wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych, osiągnięto lepszą rozpuszczalność w wodzie.

Modyfikowanie skrobi

Skrobię modyfikuje się czterema sposobami: (i) fizycznie, (ii) fizykochemicznie, (iii) chemicznie i (iv) enzymatycznie.

Procesy fizyczne polegają na niszczeniu struktury skrobi, nawet do CO_2 i wody, z równoczesnym zmniejszaniem jej ciężaru cząsteczkowego. Niszczenie polega na dostarczaniu do skrobi energii z ogrzewania, z pracy lub z obu źródeł równocześnie. Zależnie od stosowanej temperatury rozróżnia się termolizę lub pirolizę. Termoliza, często wspomagana przez chemiczne działanie kwasami lub amoniakiem [23, 21], prowadzi do dekstryn. W wyniku pirolizy [23] uzyskuje się te same produkty co z fermentacji biomasy. Innymi źródłami energii [24] mogą być oddziaływujące ze skrobią rozpuszczalniki, działanie mechaniczne, np. wysokie ciśnienie, promieniowanie neutronowe, rentgenowskie, α , β , γ , białe spolaryzowane, nadfioletowe, podczerwone, mikrofalowe, ultradźwiękowe, a także zamrażanie. Wszystkie te źródła energii powodują dekstrynizację skrobi, choć w przypadku działania wysokim ciśnieniem (do $1,2 \cdot 10^9$ Pa) [9, 10] oraz światłem spolaryzowanym [5] obserwowano repolimeryzację skrobi.

Modyfikowanie fizykochemicznie skrobi polega na tworzeniu jej kompleksów ze związkami nieorganicznymi [25] i organicznymi [26]. Są to kompleksy kapilarne, sorpcyjno-powierzchniowe oraz inkluzyjne. Kompleksuje się skrobię ziarnistą oraz rozklejoną. Powstające kompleksy mają liczne zastosowania (przemysł perfumeryjny, farmaceutyczny, spożywczy i inne) w postaci mikrokapsulek, mas tabletkowych, tworzyw biodegradowalnych.

Modyfikacje chemiczne [29] prowadzą do uzyskania bardzo wielu produktów. Z chemicznego punktu widzenia skrobia jest alkoholem I-rzędowym (grupy $6\text{-CH}_2\text{OH}$ jednostek glukozowych), alkoholem II-rzędowym (grupy 2- i 3-OH tych samych jednostek), acetalem aldehydu [fragment $\dots\text{O-C}(\text{anomeryczny})\text{H}$ -wiązanie glikozydowe], estrem bądź eterem (wiązanie glikozydowe), diolem (fragment 3-CHOH-2-CHOH pierścienia). Wszystkie przejawy reaktywności skrobi, związane z obecnością tych grup funkcyjnych, daje się z łatwością wykorzystać. Reakcje te prowadzi się z zachowaniem ziarnistości produktu lub z jej zniszczeniem. Opisano wiele reakcji modyfikujących skrobię [29]. Najdawniej znanym sposobem jest hydroliza katalizowana kwasem do dekstryn i dalej do oligosacharydów oraz D-glukozy. Degradacja skrobi, katalizowana zasadami, prowadzi do utleniania z przegrupowaniami (przegrupowanie Alberda van Ekensteina – Lobry de Bruina).

Skrobie estryfikuje się kwasami nieorganicznymi [siarkowym(VI), fosforowymi(V),(III), azotowym(V), krzemowym (silylowanie SiCl_4), borowym] oraz organicznymi [karboksylowe, sulfonowe, ksantogenowy (działanie CS_2)]. Jedną z najczęściej stosowanych reakcji jest eteryfikacja. Olbrzymia liczba środków eteryfikujących obejmuje chlorowcoalkany, siarczany alkilowe, tlenek etylenu i jego pochodne, fluorowcokwasy i ich estry, aminokwasy, alkohole i fenole (w środowisku kwaśnym), chlorki aminoalkilowe i azirydyny. Reagenty dwu ostatnich rodzajów dają skrobie aminowe, które potem można przekształcić w skrobie kationowe. Acetalowanie aldehydami i dialdehydami prowadzi do acetalu, często towarzyszy temu sieciowanie. Działanie na skrobie amidami lub uretanami powoduje jej karbamoilowanie. Jeśli zastosowano diamidy, np. mocznik, lub diuretany reakcje przebiegają z sieciowaniem.

Uwagę skupiają reakcje skrobi z monomerami winylowymi. Są to kopolimeryzacje szczipione, prowadzące do pochodnych skrobi o, z reguły, wyższym ciężarze cząsteczkowym od produktu wyjściowego. Redukcja skrobi prowadzi do alkoholi cukrowych, natomiast utlenianie do skrobi karboksylowych i karbonylowokarboksylowych [1, 6], lub w przypadku stosowania jodanów(VII) do skrobi dialdehydowych.

Modyfikowanie skrobi można prowadzić enzymatycznie z zastosowaniem hydrolaz, reduktaz lub oksydaz. *Bacillus macerans* przekształca częściowo zhydrolizowaną skrobię w cyklodekstryny. Enzymatyczną hydrolizę skrobi, najczęściej stosowany proces, można prowadzić do maltodekstryn oraz do wysokoscukrzonych syropów skrobiowych.

Zastosowania skrobi modyfikowanych

Oferta modyfikowanych skrobi na rynku artykułów spożywczych jest bogata, jednak prowadzone są prace nad dalszym jej poszerzeniem. Na Dalekim Wschodzie prowadzi się prace nad nowymi rodzajami szybko gotujących się makaronów. W Polsce istnieje dość duże zapotrzebowanie na środki żelujące. Powodzeniem cieszą się prace nad skrobią odporną (skrobią RS). Istnieje rynek na jadalne środki adhezyjne oraz tworzywa osłonkowe. Dużą przyszłość wydają się mieć prace nad biodegradowalnymi tworzywami opakowaniowymi dla środków spożywczych.

Tendencje do oparcia ekonomii, w nadchodzącym półwieczu, na materiałach roślinnych narzucają zajęcie się nie spożywczymi zastosowaniami polisacharydów, w tym też skrobi. Już w tej chwili liczba zmodyfikowanych skrobi jest olbrzymia. Sięga ona co najmniej 1000 pozycji. Jedne z tych modyfikatów już są stosowane, inne czekają na zastosowanie lub ulepszenie w celu ich zastosowania [29].

Powszechnie znane zastosowania dekstryn [23] uzupełnia stosowanie ich jako selektywnych depresantów we flotacji rud metali. Właściwości takie wykazują dekstryny otrzymywane w wysokiej temperaturze w gazowym amoniaku [3] oraz wobec biogenych aminokwasów [7]. Maltodekstryny znalazły ostatnio zastosowanie jako

plastyfikatory ceramicznych mas nowej generacji opartych na mikrometrycznych tlenkach metali [19, 20].

Przemysł tekstylny wykorzystuje i będzie wykorzystywał skrobię i jej pochodne jako apretury. Przemysł papierniczy posługuje się skrobiami kationowymi i innymi jako wypełniaczami i środkami klejącymi. Skrobie anionowe, szczególnie skrobia siarcznanowana jest używana jako dodatek do zapraw hydraulicznych. Ma ona również działanie heparynopodobne. Skrobie anionowe są poszukiwanymi składnikami kompleksów z białkami będących biodegradowalnymi tworzywami. Kompleksy ze związkami azowymi wykazują właściwości pozwalające zastosować je jako kleje termoformowalne [8]. Skrobie ksantanowane i ksantydowe używane są jako kolektory metali ciężkich ze ścieków. Pochodne skrobi dialdehydowej również wykazują zdolność koordynowania jonów metali i potencjalnie mogą być do tego celu zastosowane. Tiosemikarbazony skrobi dialdehydowej mają działanie tuberkulostatyczne [2]. Skrobie hydroksypropyloowane wykazują zdolność odwracalnego wiązania tlenu atmosferycznego. Rozważano zastosowanie ich jako preparatów krwiozastępczych. Skrobia tworzy sole i kompleksy z jonami metali. Mogą być one nośnikami biopierwiastków. Wśród pochodnych skrobi spotyka się też płuczki wiertnicze.

Powyżej wymieniono jedynie nieliczne zastosowania skrobi modyfikowanych. Więcej zastosowań opisano w książkach Whistlera i Paschalla [31], Wurzburga [32], Tegge [22] i artykułach przeglądowych Tomasiaka i Schillinga [29] oraz Roepera i Kocha [17].

LITERATURA

- [1] Bala-Piasek A., Tomasiak P.: *Carbohydr. Polym.*, **38**, 1999, 41.
- [2] Barabas W., Chocieł, Konitz A., Tomasiak P.: *Starch/Staerke*, **38**, 1986, 129.
- [3] Drzymała J., Tomasiak P., Sychowska B.: *Colloids. Surf. w druku*.
- [4] Eggersdorfer M., Meijer J., Eckers P.: *FEBS Microbiol. Revs.*, 1992, **103**, 355.
- [5] Fiedorowicz M., Lii C.Y., Tomasiak P.: *Carbohydr. Polym.*, 2001, **45**, 79.
- [6] Gumul D., Achremowicz B., Bala-Piasek A., Tomasiak P., Haberko K.: *Carbohydr. Polym.*, **42**, 2000, 45.
- [7] Kapuśniak J., Ciesielski W., Kozioł J., Tomasiak P.: *Starch/Staerke*, **51**, 1999, 416.
- [8] Kostuch A., Urban A., Tomasiak P.: *ARKIVOC*, **1**, 2000, 000024.
- [9] Kudła E., Tomasiak P.: *Starch/Staerke*, **44**, 1992, 167.
- [10] Kudła E., Tomasiak P.: *Starch/Staerke*, **44**, 1992, 253.
- [11] Leszczyński W.: *Acta Aliment. Pol.*, **11**, 1985, 21.
- [12] Leszczyński W., Zięba T.: *Biul. Spec. Pol. Przem. Ziemn.*, 1999.
- [13] Lii C.Y., Tomasiak P., Hung W.L., Lai V.F.-M.: *Int. J. Food Sci. Technol.*, w druku.
- [14] Muzimbaranda C., Tomasiak P.: *Starch/Staerke*, **46**, 1994, 469.

- [15] Okkerse C., van Bekkum H.: *Starch 96, The Book*, (eds. H. Van Doren, N. Van Swaaij), Carbohydrate Research Foundation, Noordwijkerhout, 1996. Ch. 1.
- [16] Praca zbiorowa, *Raport studialny IERiGŻ, CLOZ*, 1998, Warszawa.
- [17] Roeper H., Koch H.: *Starch/Staerke*, **42**, 1990, 123.
- [18] Ruck H.: *Żywn. Technol. Jakość*, **2 (7) Supl.**, 1996, 138.
- [19] Schilling C.H., Biner S.B., Goel H., Jane J.: *Environ. Polym. Degr.*, **3**, 1995, 153.
- [20] Schilling C.H., Tomasik P., Sikora M., Kim C.J., Garcia C.J., Li C.P.: *Żywn. Technol. Jakość*, **4(17) Supl.**, 1998, 217.
- [21] Sychowska B., Tomasik P.: *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, **6 (4)**, 1997, 27.
- [22] Tegge G.: *Staerke*, Behr's Verlag, Hamburg, 1988.
- [23] Tomasik P., Wiejak S., Pałasiński M.: *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **47**, 1989, 279.
- [24] Tomasik P., Zaranyika M.F.: *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **51**, 1995, 243.
- [25] Tomasik P., Schilling C.H.: *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **53**, 1998, 263.
- [26] Tomasik P., Schilling C.H.: *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **53**, 1998, 345.
- [27] Tomasik P.: *Chem. Inż. Ekol.*, **6**, 1999, 831.
- [28] Tomasik P.: *Chemia żywności* (wyd. Z.E.Sikorski), WNT, Warszawa, 2000, Rozdz. 5.
- [29] Tomasik P., Schilling C.H.: *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, w druku.
- [30] Tomasik P.: wyniki nieopublikowane., wysłane do druku.
- [31] Whistler R.L., Paschall E.F.: *Starch Chemistry and Technology*, Academic Press, New York, 1968.
- [32] Wurzburg O.B.: *Modified Starches, Properties and Uses*, CRC Boca Raton, Fla., 1987.
- [33] Zaleska H., Ring S., Tomasik P.: *Carbohydr. Polym.*, **45**, 2001, 89.
- [34] Zaleska H., Ring S., Tomasik P.: *Food Hydrocoll.*, **14**, 2000, 377.

POLISACCHARIDES AND THE ECONOMY OF THE 21ST CENTURY

S u m m a r y

The role of polysaccharides in economy forming and development of chemical industry and related industries are discussed. Polysaccharides availability and possibilities of their usage as energy and fuel carriers acceptable from the ecological point of view are also considered. ☒