

EKOLOGICKÉ ASPEKTY A APLIKACE ŠKROBU

EVŽEN ŠÁRKA^a, KRISTÝNA CALTOVÁ^a, PETRA SMRČKOVÁ^a, ROMAN BLEHA^a, IVO MAREK^b,
VLASTIMIL FÍLA^c a MILOSLAV LHOTKA^c^a Ústav sacharidů a cereálií, ^b Centrální laboratoře, ^c Ústav anorganické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika
evzen.sarka@vscht.cz

Došlo 13.12.22, přijato 23.1.23.

Článek charakterizuje škrob jako důležitou surovinu pro různé technologie. Vlastnosti nativních škrobů (např. rozpustnost, reologické vlastností či retrogradace) nejsou někdy pro daný účel vyhovující, proto se škroby modifikují – fyzikálně, chemicky nebo biochemicky. Uvádí se využití takto upravených derivátů v potravinářské výrobě i pro jejich technické využití. Poměrně novou skupinou škrobů pro potravinářství jsou tzv. škroby „clean-label“, které nejsou u potravin označeny indexem E (nejsou chemicky modifikované), jejich výhodou je i to, že jejich výroba nezatěžuje životní prostředí vedlejšími chemickými produkty. Jejich zavedení vyžaduje pro výrobce jistou obezřetnost, pokud jde o spotřebu energie pro výrobu a o rezultující výrobní cenu. Hlavní pozornost článku je věnována ekologickému využití nativního a modifikovaného škrobu – pro výrobu bioplynu, bioethanolu, biobutanolu, jako flokulantu, jako součásti fotokatalytických povrchů, formulace biodegradabilních plastů a jako adsorbentu. Kromě přehledu literatury jsou v závěru článku uvedeny příklady výzkumu na ústavu sacharidů a cereálií v této oblasti.

Klíčová slova: reakce škrobu, odpadní vody, adsorpce, biodegradabilní plasty, biopaliva

Obsah

1. Úvod
2. Chemické a biochemické reakce škrobu
3. Technické a potravinářské aplikace škrobových derivátů
4. Škroby „clean-label“
5. Ekologické využití škrobu
 - 5.1. Aplikace škrobu jako adsorbentu v odpadních a provozních vodách
 - 5.2. Výsledky ústavu sacharidů a cereálií VŠCHT Praha
6. Závěr

1. Úvod

Škrob patří mezi fyziologicky a hospodářsky nejdůležitější polysacharidy.

V buňkách je uložen především v organelách cytoplazmy, tzv. plastidech. V chloroplastech, kde probíhá fotosyntéza, dochází k tvorbě přechodného škrobu, který je později degradován na rozpustné sacharidy. Ty jsou v tzv. tmavé fázi transportovány do kořenů, hlíz, semen či plodů rostlin, a zde je syntetizován rezervní škrob ve specializovaných leukoplastech, tzv. amyloplastech, kde se ukládá v nerozpustných micelách zvaných škrobová zrna^{1,2}. Škrob je tak hlavním zásobním polysacharidem rostlin.

Škrob obsahuje dva α -D-glukany – lineární amylosu s α -(1 \rightarrow 4) glykosidovými vazbami a větvený amylopektin obsahující α -(1 \rightarrow 4) a α -(1 \rightarrow 6) vazby. Nejčastěji se vyskytují v hmotnostním poměru 1:3, záleží především na odrůdě a druhu rostliny. Luštěninové škroby obsahují vyšší podíl amylosy, v dnešní době jsou vyšlechtěny odrůdy dalších rostlin, v nichž je zvýšený obsah amylosy a snížený obsah amylopektinu, jde o tzv. amylosové škroby. Mimo to se vyskytují i tzv. voskové odrůdy (např. u ječmene, rýže či kukuřice), u kterých z velké části převažuje amylopektin nad amylosou³. Vyšší obsah amylopektinu je výhodný např. pro zpracování v lihovarském průmyslu, neboť amylopektin je snadněji štěpen komerčními enzymy než amylosa.

Jednou z fyzikálních vlastností škrobu je mazovatění neboli želatínace. Působením tepla na vodnou suspenzi se oslabují mezimicelární vazby ve škrobovém zrna rozrušením vodíkových můstků. Při zahřátí na želatinační teplotu, která bývá mezi 50–70 °C, začínají zrna výrazně bobtnat. Želatinační teplota závisí na zdroji škrobu, pH prostředí a případně na dalších přítomných složkách, jako jsou soli, cukry, bílkoviny či lipidy. Během dalšího záhřevu (přes 70 °C) se molekuly amylosy, později také amylopektinu, dostávají ze zrna ven na jeho povrch a uvolňují se do prostředí, kde jsou hydratovány. Hydratace molekul způsobí vytvoření viskózního škrobového mazu⁴.

Při ochlazení vytvořeného škrobového mazu dále roste viskozita a vodíkové vazby mezi molekulami se opět

obnovují. Při dostatečné koncentraci škrobu začne vznikat tzv. škrobový gel, který v sobě kromě škrobu obsahuje molekuly vody. Vlastnosti jednotlivých škrobových gelů závisí na stupni degradace škrobových zrn, původu škrobu, teplotě, množství vody a množství dalších složek disperze.

Při delším stání škrobových gelů dochází k molekulární asociaci mezi lineárními řetězci amylosy vodíkovými vazbami, přičemž se přerušují vazebná místa udržující molekuly vody. Gel získá gumovitou strukturu a začíná se vylučovat vázaná voda za vzniku systému pevná látka-kapalina, jde o tzv. synerzi, která je u škrobu označována jako retrogradace⁵.

Největší podíl světové produkce nativního škrobu připadá na kukuřičný škrob, v České republice se průmyslově izolují dva druhy škrobu: ročně asi 15 000 t pšeničného škrobu a 38 000 t škrobu bramborového. Ve světě se škrob získává i z dalších obilovin, jako jsou tapioka, ječmen, rýže nebo také z luštěnin.

Zvláštní skupinu škrobu tvoří tzv. rezistentní škrob, který je pro lidské trávicí enzymy nedostupný, je fermentován mikroorganismy až v tlustém střevě, a produkuje monokarboxylové kyseliny s krátkým řetězcem, které mají příznivé účinky na lidské zdraví.

Průmyslový odpad obsahující těžké kovy, pocházející např. z výroby hnojiv, barev, pigmentů, baterií, při těžbě a kovovýrobě, je velkou hrozbou pro vodní ekosystém. Zajištění čisté vody vyžaduje, aby se tyto kontaminanty z průmyslových odtoků účinně odstranily, neboť poškozují životní prostředí a způsobují závažné zdravotní problémy lidského organismu^{6,7}. Např. akumulace olova v lidském těle narušuje činnost enzymů a funkci strukturálních proteinů. Ovlivňuje enzymy dýchacího řetězce, cyklus glykolýzy a syntézu hemu, což vede k poruchám metabolické transformace buněk, jako je regulace energetických procesů a syntéza proteinů a nukleových kyselin. Akutní i chronické vystavení organismu přítomnosti olova způsobuje mnoho nepříjemných obtíží, jako jsou anémie, hypertenze, neplodnost, opožděný vývoj skeletu a mnohé další. Olovo je také mutagenní prvek a může způsobit rakovinu nebo narušit centrální nervový systém⁸.

2. Chemické a biochemické reakce škrobu

Chemické a fyzikální vlastnosti nativních škrobů nejsou někdy pro daný účel dostatečně vyhovující, proto se škroby upravují (modifikují) – fyzikálně, chemicky nebo biochemicky, tak aby se dosáhlo vhodných funkčních vlastností a byly lépe využitelné v potravinářském průmyslu a dalších průmyslových oborech.

Přítomnost velkého počtu hydroxylových skupin molekuly škrobu poskytuje reaktivní místa pro chemickou modifikaci. Hydrolyza, oxidace, zesítnění, termická úprava, esterifikace, etherifikace a roubování patří mezi nejpoužívanější metody modifikace škrobu. Specifické vlastnosti může škrobu dodávat skupina karboxylová, acetylová, hydroxypropylová, aminová, amidová a mnohé další⁹. Tak

se dosáhne změny např. rozpustnosti, reologických vlastností či retrogradace.

Při kyselé hydrolyze je koncentrovaná disperze škrobu zahřívána společně s minerálními kyselinami (HCl, H₂SO₄). Reakce probíhá při teplotě 40–60 °C několik hodin. V kyselém prostředí hydrolyzují glykosidické vazby a probíhá štěpení řetězce škrobu na menší fragmenty. Vzniká tzv. rozpustný škrob, který ve studené vodě bobtná¹⁰. Vyššího stupně hydrolyzy se dosahuje při teplotách nad 100 °C, přičemž vznikají glukosové sirupy. U enzymatického zpracování škrobu se využívají potravinářské enzymy, jako je α -amylasa, β -amylasa, amyloglukosidasa, pullulanasa či glukosaisomerasa.

Při pražení nativních škrobů dochází ke změnám ve struktuře škrobového řetězce a ke změnám fyzikálně chemických vlastností, např. ke zvýšení rozpustnosti ve vodě. Pražení probíhá při teplotách 100–200 °C při době reakce v řádu minut či hodin v závislosti na konečném produktu: získávají se bílé nebo žluté dextriny a britské gummy. Škrob pro výrobu bílých dextrinů se zahřívá kratší dobu za přítomnosti minerálních kyselin jako katalyzátoru, při tomto procesu se nejvíce uplatňuje hydrolyza. U žlutých dextrinů se uplatňuje rovněž hydrolyza, dále transglukosylace, kde vznikají dextriny odolnější vůči amylasám^{4,10}.

U oxidovaných škrobů dochází k přeměně primárních alkoholových skupin až na karboxylové skupiny, které tvoří stabilnější gely a mají sníženou tendenci k retrogradaci. Sekundární alkoholy se přeměňují na ketony. Nastává i štěpení vazby mezi uhlíky v poloze 2 a 3, přičemž dochází k přerušování cyklické formy sacharidové jednotky a vytvoření aldehydových skupin. Vytvořené aldehydy lze dále oxidovat na karboxylové skupiny⁴. Horké disperze oxidovaných škrobů mají menší vnitřní viskozitu závislejší na stupni oxidace a nižší teplotu mazovatění v porovnání s nativním škrobem¹¹.

Při výrobě esterů dochází k reakci organické kyseliny s hydroxylovými skupinami škrobu. Přímou esterifikací škrobu ve vodném prostředí pomocí minerální kyseliny komplikuje výrazná hydrolyza škrobu. Proto se využívají funkční deriváty kyselin jako anhydridy nebo halogenidy v bazickém prostředí. K esterifikaci dochází zejména u hydroxyskupin na šestém uhlíku. Modifikací se snižuje želatinační teplota škrobu a zvyšuje se odolnost vůči retrogradaci^{4,10}. Mezi nejběžnější estery patří acetát, monofosfát škrobu nebo oktenylsukciát (oktenyljantaran) škrobu¹².

Etery škrobu vznikají alkylací, nukleofilní substitucí oxiranů nebo adicí na nenasycené sloučeniny⁴. Typickými představiteli jsou hydroxyethyl-, hydroxypropyl- a karboxymethylškrob.

Kationické deriváty škrobů se tvoří reakcí škrobů s reagenty obsahujícími amino-, imino-, amonium, sulfoniovou nebo fosfoniovou skupinu. Např. Pal a spol.¹³ syntetizovali kationický škrob etherifikací kationtovým zbytkem *N*-(3-chlor-2-hydroxypropyl)trimethylamoniumchloridem.

Zesítněné struktury se dosáhne při použití esterifikačních i etherifikačních činidel, tzv. bifunkčních činidel, přičemž dochází k vytvoření můstků, které spojují mole-

kuly škrobu nebo jejich vnitřní řetězce. K zesílení se nejčastěji používá epichlorhydrin. Dalším zesíťovacím činidlem je formaldehyd, jehož reakcí se škrobem přes hydroxymethylový derivát na acetal vzniká můstek mezi řetězci škrobu. K inhibici bobtnání a rozpadu škrobových zrn se využívá oxychloridu fosforečného, se kterým reaguje škrob na zesílené diestery kyseliny fosforečné. Zesíťující reakce mění nejen strukturu molekuly, ale i vlastnosti systému škrob-voda jako např. sorpci vody, zamezují mazovatění, zvyšují maximální viskozitu při vaření a zvyšují stabilitu mazů^{4,11}.

Při roubování škrobu jsou monomery kovalentně navázány na hlavní polymerní řetězec a následně dále polymerizovány na tomto řetězci. Obecně se rozlišují tři metody roubování: roubování „na“ (grafting onto), roubování „z“ (grafting from) a roubování „skrz“ (grafting through). Roubování „na“ souvisí s reakcí mezi funkčními skupinami dvou různých polymerů. Jako roubování „z“ je označováno roubování, ve kterém polymer se specifickou funkční skupinou spustí polymeraci vinylových monomerů. Roubování „skrz“ zahrnuje řetězovou polymeraci dvou nebo více různých makromonomerů, tzv. kopolymeraci. Nejčastěji se využívá roubování „z“, jelikož dosahuje velkého výtěžku, který je způsoben snadným přístupem k reaktivním skupinám na konci řetězce polymeru. Roubování je v podstatě možné provést třemi cestami: volnými radikály, iontovou cestou nebo živou polymerací. Nejčastěji se využívá cesta roubování volnými radikály. Je to jednoduchá a ekonomická metoda modifikace biopolymerů pro různé aplikace, jako je ošetření odpadních vod, výroba potravinářských přídatných látek a další⁹. Kukuřičný kopolymer škrob-g-polyakrylová kyselina se vyrábí pro povrchovou úpravu papíru, škrob-g-styren-butadien latex byl zkoumán pro kompaundaci se styren-butadien kaučukovým latexem¹².

Sheikh a spol.¹⁴ roubovali polystyren na pšeničný škrob pomocí gama záření. Maximální výtěžek byl získán, když hmotnostní poměr škrob:styren byl 1:3 a aplikovaná dávka byla 10 kGy. Mishra a spol.¹⁵ zpracovali škrob s akrylamidem společně v kombinaci s mikrovlnným zářením, jako iniciátor byl použit dusičnan ceričito-amonný. Metoda dosahovala lepšího výtěžku, než když byl použit pouze chemický iniciátor. Pro enzymatické roubování Wang a spol.¹⁶ použili avidin-peroxidasu na roubování polymethylakrylátu na rozpustný škrob v přítomnosti peroxidu vodíku a acetylacetonu jako kokatalyzátoru.

3. Technické a potravinářské aplikace škrobových derivátů

Nativní škrob se využívá jako významná složka potravin, kde má funkci zahušťovačla a stabilizátoru, má funkci vodovážného prostředku či upravuje texturu potravin.

Hydrolyzované produkty se využívají při výrobě cukrovinek, pudingových prášků, antikrystalizačních prostředků např. v mražených výrobcích, při výrobě nápojů a vy-

robků pro dietetickou a dětskou stravu¹⁷. Škrobové hydrolyzáty slouží k biotechnologické výrobě řady látek, např. ethanolu, kyseliny citronové, maltosy, maltulose, maltitolu, glukosy, sorbitolu, fruktosy a cyklodextrinů.

Technické dextriny se v průmyslu využívají zejména pro výrobu lepidel, dále k výrobě zápalek a tužek^{4,10}.

Oxidované škroby se převážně používají v papírenství (povrchové klížení i klížení ve hmotě), v textilním průmyslu (úprava tkanin, zahušťovačla textilních barev, škrobení prádla), ve stavebnictví (sádkokartonové desky, omítky), v potravinářství pro obalování masa při smažení, mimo to zvyšují elasticitu lepku v pekařských výrobcích^{4,11,12,18}.

Acetylovaný škrob se používá jako papírenské pojivo, dále k výrobě lepidel; v potravinářství je cílem zvýšit disperzní stabilitu roztoků v oblasti nízkých teplot (např. zahušťovačla pro mražená jídla). Fosforečnanový monoester škrobu je rozpustný za studena, v potravinách zabraňuje retrogradaci, mimo to se používá jako plnidlo při výrobě papíru nebo do desek ve stavebnictví¹⁸. Škrobový oktenyljantarán (oktenylsukcinát) se využívá jako enkapsulační činidlo, stabilizátor emulzí a zvyšuje rezistenci potravin vůči oxidaci¹⁹.

Hydroxyethylškrob je rovněž využíván v papírenském a textilním průmyslu, hydroxypropylether škrobu je stabilní i při vysokých teplotách, ale i pro oblasti teplot pod bodem mrazu, používá se proto v mlékárenském průmyslu. Hydroxypropylované škroby jsou účinné pro zamezení tvrdnutí chleba, zlepšení textury střídy a celkově ke zvýšení kvality chleba. Další jejich využití je v nízkoteplotních a nízkoenergetických mléčných výrobcích. Karboxymetylerether škrobu se používá ve farmaceutickém průmyslu nebo v cukrovarnictví jako flokulant při čištění šťáv^{11,18–20}.

Pokud jde o zesílené škroby, fosforečnanový diester škrobu a hydroxypropylether zesíťovaného fosfátu škrobu slouží jako zahušťovačla a stabilizátor; acetylovaný škrobový adipát jako enkapsulační činidlo, činidlo pro regulaci vlhkosti, modifikátor chuti, prostředek pro úpravu textury, rozvolňovačla, protitrudkující látka ad.^{4,18,21}.

Modifikované škroby se dále využívají v kosmetice a hygieně (dětské pleny, hygienické vložky), v gumárenství (pro výrobu foukané pryže), v keramické výrobě, ve sklářství (tvarovky na bázi skleněných vláken), v zemědělství (obalovaná osiva), a v těžebním průmyslu. Méně známé použití škrobu je v oblasti optoelektroniky, při výrobě ohebných displejů, alkalických baterií a v laserové technice^{4,18,22–24}.

4. Škroby „clean-label“

Vzhledem k tomu, že existuje obava konzumentů potravin, že by modifikované škroby mohly způsobovat zdravotní potíže, začaly zvláště v posledních patnácti letech výrobní firmy a výzkumná pracoviště vyvíjet škroby tzv. „clean-label“, které nejsou označeny indexem E a nejsou tedy charakterizovány jako chemicky modifiko-

vané. Podmínkou jejich produkce ovšem je, aby byly zachovány uživatelské vlastnosti těchto substitutů. Potenciální výhodou je dále to, že jejich výroba nutně nezatěžuje životní prostředí vedlejšími chemickými produkty, nicméně jejich zavedení vyžaduje pro výrobce jistou obezřetnost, pokud jde o spotřebu energie pro výrobu a o rezultující výrobní cenu.

Zkoumané fyzikální metody přípravy zahrnují působení ultrazvuku, hydrotermického zpracování (heat-moisture treatment, HMT), annealingu (ANN), termickou modifikaci, působení vysokého tlaku, pulzního elektrického pole (PEF)²⁵, a dále může jít např. o škroby z odrůd, poskytujících odlišný poměr amylosy a amylopektinu. Např. Zhang a spol.²⁶ získali výsledky, které poskytují vodítko pro aplikace voskových škrobů (obsahujících vysoký podíl amylopektinu). Aplikace ultrazvuku vede k vyšší rozpustnosti škrobu a jeho koeficientu bobtnání²⁷, dopady na viskozitu disperze nejsou v literatuře jednoznačné^{27,28}. Při HMT se škrob zahřívá při definované vlhkosti (10–40 %, w/w) při teplotách nad teplotou skelného přechodu (obvykle nad 94 °C) během 1–24 hodin (cit.²⁹). Teplota mazovatění škrobu po HMT zpracování při obsahu vlhkosti 25–30 % významně narůstá. ANN se provádí naopak v přebytku vody (> 60 %) a při teplotách mezi teplotou skelného přechodu a teplotou mazovatění (obvykle 5–15 °C pod teplotou mazovatění)³⁰. Podle Jacobs a spol.³¹ ANN zvyšuje viskozitu a pevnost gelů. HMT a ANN škroby lze využít např. v konzervárenství a mrazírenství, protože mají vysokou tepelnou stabilitu a sníženou tendenci k retrogradaci³².

Termická modifikace zahrnuje zmazovatění škrobu a jeho usušení např. ve válcové nebo sprejové sušárně; lze využít i extruzi, kde se navíc podílejí intenzivní mechanické síly. Tepelně modifikovaný škrob se již běžně v potravinářství i ve farmacii využívá se známým dopadem této modifikace na jeho vlastnosti. Podobně ke zmazovatění, tedy k vytvoření amorfní podoby škrobu, dochází při zpracování velmi vysokým tlakem (např. 600 MPa)³³. Při PEF se zpracovává tekutý materiál v procesní komoře pomocí vysokointenzivních elektrických impulsů (> 10 kV cm⁻¹) po krátkou dobu (< 40 μs)³⁴. PEF snižuje teplotu mazovatění³⁵ a viskozitu disperze.

5. Ekologické využití škrobu

Produkce bioplynu

Při technologickém zpracování pšeničné mouky na škrob se dvě velikostní skupiny škrobových zrn při rafinaci oddělují, takže výsledným produktem je komerční A-škrob s hlavní frakcí zrn 10–40 μm (s potravinářským a průmyslovým využitím) a vedlejší produkt s menšími škrobovými zrnky (B-škrob). Novějším využitím B-škrobu je jeho fermentace v anaerobním stupni biologické čistírny. Během anaerobní fermentace mikroorganismy rozštěpí přítomné organické látky, přičemž se uvolňuje plyný methan³⁶. Ve škrobárenské technologii může část B-škrobu odcházet do vedlejšího toku výrobního schématu

spolu s pentosany, může skončit v odpadní vodě odcházející na biologickou čistírnu nebo může být v biologické čistírně zpracován zvlášť. Důvodem tohoto způsobu využití je jeho malý odbyt např. pro výrobu lihu, do krmiv pro dobytek, jako náhražky mléka pro telata³⁷, jako pojiva ve slévárenství či k výrobě vlnitých lepenek³⁸.

Produkce bioethanolu a biobutanolu

S ohledem na výkyvy cen ropných paliv a jejich vývoj, vyčerpávání ropných zdrojů a energetickou soběstačnost zemí Evropské unie se jeví jako perspektivní výroba bioethanolu, který se využívá jako náhrada části automobilového benzínu. Lze při ní použít výchozí suroviny obsahující jednoduché cukry nebo polysacharidy, které lze přeměnit na jednoduchý cukr; mezi ně patří škrob a celulóza. Biomasa sloužící k výrobě bioethanolu lze tak rozdělit do tří skupin: – biomasa obsahující jednoduché cukry (např. meziproducty ze zpracování cukrové řepy a třtiny, jako je melasa či černý sirob), – biomasa obsahující škrob (pšenice – produkční potenciál 340 l t⁻¹, brambory – 110 l t⁻¹, kukuřice – 360 l t⁻¹), – lignocelulosa (sláma, rychle rostoucí dřeviny, štěpky, odpad biologického původu, papír apod.). Spojené státy americké mají rozsáhlý bioethanolový průmysl založený převážně na kukuřici³⁹, v České republice se kromě kukuřice získává ethanol ze pšenice, z melasy či černého sirobu.

Podobně se jeví jako zajímavá výroba biobutanolu pro využití ve spalovacích motorech. Základní surovinou pro jeho výrobu jsou podobné suroviny jako pro výrobu bioethanolu⁴⁰.

Kheyrandish a spol.⁴¹ informovali o produkci butanolu z bramborového odpadního škrobu s využitím volných a imobilizovaných buněk *Clostridium acetobutylicum* NRRL B-591. Bramborový škrob byl přímo fermentován bez předchozí hydrolyzy. Patáková a spol.⁴² testovali 1-butanol produkovaný solventogenními klostridii z různých materiálů (škrobnaté materiály jako brambory, kukuřice a cukrovarnická melasa). Autoři uvádějí, že butanol má řadu výhod oproti ethanolu: vyšší energetický obsah, omezenou mísitelnost s vodou, nižší tlak par a menší korozivnost. V porovnání s benzinem obohaceným bioethanolem nebo s čistým benzinem má však i nevýhody: i při nízké koncentraci 1,5 až 2 % v roztoku inhibuje růst a činnost mikroorganismů, má nižší oktanové číslo, spotřeba směsi benzínu s butanolem v motorech je vyšší než spotřeba samotného benzínu, butanol má vyšší viskozitu v porovnání s uhlovodíky, během studených startů v chladném počasí dochází k jeho nedostatečnému vypařování⁴⁰.

Biopolymery na bázi škrobu

V poslední době se projevuje zvýšený zájem o přírodní biodegradovatelné polymery, které mohou vést ke snížení emisí skleníkových plynů a k odklonu od skládkování odpadů, jejichž množství neustále narůstá²². Biopolymery na bázi škrobu jsou hojně se vyskytující, levné, obnovitelné a biologicky odbouratelné⁴³.

Chemickou modifikací škrobu a jeho smísením s dalšími polymerními materiály lze ovlivnit cílové vlastnosti bioplastů, jako jsou mechanické a tepelné vlastnosti, hydrofobicitu, krystalinitu nebo schopnost plastifikace⁴⁴. Někdy je škrob využíván i ve směsi modifikovaných derivátů.

U těchto plastových materiálů je homogenita důležitou podmínkou při mísení s dalšími polymery. Aplikace výchozího škrobového materiálu do bioplastu může být provedena dvojím způsobem – ve formě plniva (může být zachována i struktura škrobového zrna) nebo je škrob začleněn přímo do matrice kompozitu, kdy hovoříme o tzv. termoplastifikovaném škrobu^{22,45}.

Mezi polymery používané spolu se škrobem patří např. polykaprolakton, ethylenvinylacetát nebo polyethylen^{44,46}. Nově vyvíjené bioplasty s všestranným využitím lze po uplynutí jejich životnosti výhodně využít spolu s dalším organickým odpadem ke kompostování. Biologicky rozložitelný plast by se měl do několika měsíců od kompostování rozložit na oxid uhličitý, vodu a humus. Tyto látky by neměly obsahovat více než 10 % částic větších než 2 mm (cit.⁴⁷). Bylo zjištěno, že kompost získaný z biologicky rozložitelných plastů spolu s dalšími organickými látkami zvyšuje zadržování organického uhlíku, vody a živin v půdě a zároveň snižuje spotřebu hnojiv a potlačuje choroby rostlin. Kompostování biodegradabilních plastů také materiál spíše recykluje, oproti „uzavírání“ nerozložitelných plastů určených na skládku v odolných materiálech⁴⁸. Vzhledem k možnému vzniku vázaných reziduí probíhá výzkum toxicity meziproductů degradace biologicky rozložitelných plastů a jejich akumulace v průběhu rozkladného procesu, což je důležité k zajištění environmentální bezpečnosti. Odstranění těchto reziduí z půdy je finančně nákladné⁸³.

Výhodou jemnozrného pšeničného škrobu (B-škrobu) pro výrobu biodegradabilních plastů je to, že menší zrna se v plastu lépe dispergují a jsou přístupnější pro mikroorganismy. Tato hypotéza vychází z výzkumu Ahameda a spol.⁴⁹, kteří používali škrob z rostlin *Chenopodium quinoa* a *Amaranthus paniculatus* jako plnivo LDPE. Škrobová zrna tohoto původu (menší než 1 μm) tvořila např. ve srovnání s kukuřičným škrobem v daném filmu lepší disperze, což vedlo k pozdější rychlejší degradaci v půdě.

Wang a Zhang⁵⁰ popsali přípravu pevného voděodolného polyurethanu zpevněného 1–5 % nanokrystaly voskového kukuřičného škrobu.

Environmentálně přijatelné obaly by měly mít dobré funkční vlastnosti (mechanické, bariérové, odolnost vůči vodě apod.) a být plně biologicky rozložitelné⁵¹. Škrob po tepelně-mechanickém zpracování s vodou a plastifikátorem může být využit k potahování ovoce a zeleniny, masa, ryb či pekařských výrobků⁵².

Liu a spol.⁵³ vyvinuli biodegradabilní fólie na bázi kationického bramborového škrobu a kurkuminu. Inkorporace 5 % kurkuminu u fólii zvětšila hodnotu prodloužení při přetržení, posílila interakce vodíkovými vazbami a snížila propustnost pro vodní páru, tepelná stabilita zů-

stala beze změny. Mírně se zhoršila průhlednost fólií. Kompozitní fólie měly dobrou antioxidační aktivitu a mohly by zmenšit problémy s likvidací zemědělských odpadů.

Smítková a spol.⁵⁴ připravovali obalové materiály na bázi škrobu se zvýšenou odolností vůči vodní páře a s vysokou mechanickou a mikrobiální stabilitou mísením s různými látkami včetně obnovitelných materiálů. Nejlepších vlastností dosáhli při obsahu 15 % pilin, 2 % stearanu vápenatého a 5 % polyvinylalkoholu potaženého 30% roztokem Kombilaku L1917.

Potravinářský, barevný a vodě nepropustný povlak vytvořili Wang a spol.⁵⁵ ze škrobových nanočástic, kyseliny stearové a antokyanu. Povlak poskytoval barevnou odezvu na různá pH roztoků, lze jej tedy použít pro monitorování čerstvosti potravin, aniž by byl deaktivován vodou. Tento termostabilní a voděodolný povlak na bázi škrobu má slibné vyhlídky pro pokročilé aplikace v oboru biologických materiálů ve styku s potravinami.

Recyklace plastů v zemědělských podmínkách není ekonomicky proveditelná, je technicky obtížná (vzhledem k jejich znečištění), a tak plasty končí často jako odpad. Využití zemědělských biopolymerních materiálů (např. pro mulčovací biodegradovatelné fólie) je téma, které tak v posledních letech narůstá na významu⁴⁶.

Škrob ve vodním hospodářství

Polyelektrolyty a biopolymerní látky (jako např. škrob, celulóza, tenzidy) se běžně používají pro intenzifikaci procesů koagulace a čiření vody, protože mohou adhezí silou a různými specifickými a nespecifickými interakcemi adsorbovat koloidní nečistoty⁵⁶.

Bohačenko a Vydrova¹⁸ uvádějí, že kationaktivní škroby, tepelně upravené škroby a fosfátové monoestery škrobu lze využít jako flokulanty při čištění vod. Fosfátové skupiny reagují s vápenatými ionty, což vede k dalšímu řetězení v systému, tedy ke zvýšení flokulačního účinku. Na druhé straně je účinnost flokulace na těchto iontech závislá. Kationaktivní škroby nebo anionaktivní se skupinami $-\text{COO}^-$ nebo $-\text{SO}_3^{2-}$ nejsou na podmínkách tolik závislé⁴.

Další možnou aplikací škrobu v čištění odpadních vod je použití fotokatalýzy. Xue a spol.⁵⁷ pracovali s fotokatalyzátorem CdS/karboxymethylškrob, který prokázal vysokou účinnost při odstraňování některých organických barviv, konkrétně methylenové modři a krystalové violeti. Metoda byla účinná pro různá pH, neměnila se ani při přidávku chloridových či síranových iontů do roztoku.

5.1. Aplikace škrobu jako adsorbentu v odpadních a provozních vodách

V současné době rychlého technického a technologického rozvoje se věnuje zvýšená pozornost působení a dopadu toxických látek na životní prostředí.

Adsorpce je praktickou a široce používanou separační technologií, má nízké investiční náklady. Velkou přednos-

tí je také recyklovatelnost adsorbentu. Jako adsorbenty mohou být použity rozličné organismy, jako jsou různé druhy řas, hub a bakterií nebo polymerní látky jako např. škrob⁵⁸ nebo celulóza. Tyto adsorbenty je možné chemicky nebo fyzikálně modifikovat tak, aby bylo dosaženo co nejlepších vlastností pro efektivní zachycení příslušného kontaminantu.

Adsorpci ovlivňuje řada veličin, jako jsou měrný povrch adsorbentu, teplota, koncentrace a pH roztoku, doba kontaktu, doba dosažení rovnováhy mezi kapalnou fází a adsorbentem.

Ihsanullah a spol.⁵⁹ kriticky zhodnotili současný pokrok v aplikacích adsorbentu na bázi škrobu k odstraňování barviv z odpadní vody. Důraz studie byl kladen na klíčové parametry, mechanismus adsorpce a možnost opětovného využití adsorbentu.

Matto a spol.⁶⁰ zjistili, že imobilizace peroxidasy z hořké tykve na povrchu kuliček o průměru 0,2 mm z materiálu alginát vápenatý-škrob se osvědčila pro zpracování odpadní vody; umožnila efektivní odbarvení a odstranění barevných látek z nespecifikované textilní odpadní vody. Karim a Husain⁶¹ zkusili podobný adsorbent pro odstranění benzidinu z odpadní vody.

Shen a spol.⁶² sledovali adsorpci tetracyklinu na karboxymethylesteru škrobu modifikovaném magnetickým bentonitem. Výsledky ukázaly adsorpční maximum 169,7 mg g⁻¹. Adsorbent lze i při velmi nízkém zákalu snadno oddělit z roztoku pomocí magnetické síly.

Bakhshi a Darvishi⁶³ použili částice vaječných skořápek (ES) jako dostupný a levný odpadní materiál pro přípravu hydrogelových kompozitů jako biosorbentů barviv. Hydrogelové kompozity byly připraveny z roubovaného kopolymeru pšeničného škrobu a metakrylátu sodného za přítomnosti různých obsahů ES částic o různé velikosti. Přídavek 60 % částic ES do škrob-g-polymetakrylátu sodného poskytl cenově výhodný adsorbent s adsorpční kapacitou jako neplněný hydrogel, i když zachycení methylenové modři bylo mírně sníženo.

Mezi kontaminanty, kterými je zatěžováno životní prostředí, patří těžké kovy. Tyto anorganické prvky se do okolního prostředí dostávají částečně přirozeně, např. zvětráváním hornin, ale převážně antropogenní činností, zejména působením těžkého průmyslu (vnikají do odpadních vod) a zemědělství. Z vody se těžké kovy dostávají do půdy, kde dochází k jejich akumulaci, následně pak mohou ve formě iontů přecházet kořenovým systémem do rostlin, a tím se mohou stát součástí potravního řetězce.

Existují postupy, díky kterým jsme schopni dopady těžkých kovů na zdraví lidí i na životní prostředí do značné míry eliminovat. V odpadních vodách je lze redukovat pomocí technik, jako jsou iontová výměna, reverzní osmóza, chemické srážení či adsorpce. Jejich výhodou je jednoduchost provedení a dobrá dostupnost. Při adsorpci jsou ionty těžkých kovů zachycovány různými mechanismy, po nasycení adsorbentu lze provést jeho separaci společně s navázanými odpadními látkami. Nevýhodou tedy může být tvorba sekundárního odpadu a jeho problematická likvidace.

Ma a spol.⁶⁴ zpracovali důkladnou studii, která zkoumala morfologii a adsorpční vlastnosti kompozitu organomodifikovaného zeolitu 4A se škrobem roubovaným polyakrylovou kyselinou. Na chromitých iontech zjistili adsorpční kapacitu 651,42 mg g⁻¹.

Aniagor a spol.⁶⁵ syntetizovali polyakrylonitrilem roubovaný škrob, který byl podroben tepelnému zpracování a zmýdelnění, aby se usnadnila částečná transformace dostupných amidových skupin na karboxylátové skupiny. Vznikl škrobový hydrogel (Poly-g-Hyd), který byl dále využit pro adsorpci zinečnatých iontů. Skupiny polárního nitrilu (CN) roubovaného polyakrylonitrilu podstatně zlepšily kapacitu absorpce vody Poly-g-Hyd a kationtovou vazebnou interakci, stejně jako zavedené stabilní síťové řetězce. Byla zjištěna sorpční kapacita zinečnatých iontů 508,85 mg g⁻¹.

Nový chelatační materiál dialdehyd *m*-fenylendiamin škrob byl syntetizován reakcí *m*-fenylendiaminu se škrobovým dialdehydem. Výsledky zkoušek vlivů na adsorpční kapacitu pro Zn²⁺ ukázaly, že pH 5 a doba adsorpce 1 h jsou optimální podmínky. Se zvyšujícím se stupněm substituce se zvyšovala adsorpční kapacita⁶⁶.

Velký povrch adsorbentu vykazují zvláště nanočástice na bázi škrobu, jejich výroba však není dosud levná a k jejich oddělení je třeba využívat vysoké otáčky při odstředění.

5.2. Výsledky ústavu sacharidů a cereálií VŠCHT Praha

Předčistění odpadní vody

Aby odpadní vody vstupující do biologické čistírny neobsahovaly škrob v nativní či zmazovatělé podobě, lze je podrobit předčistění a vrátit škrob zpět do technologie. V praxi se využívá flotace, jako další možnost separace byla řešena membránová filtrace, pomocí níž lze tyto makromolekuly oddělit⁶⁷.

Modifikace škrobu bez chemických činidel

Škrob se dělí podle jeho odolnosti vůči pankreatické amylase (*in vitro*) na rychle stravitelný, pomalu stravitelný a rezistentní škrob. Rezistentní škrob v trávicím traktu přechází až do tlustého střeva, kde je metabolizován střevním mikrobiomem na sekundární produkty se zdravotními benefity a chová se podobně jako vláknina. Rozdělení rezistentního škrobu podle jeho chemického složení a inkorporace do rostlinné tkáně uvádí např. Šárka a spol.⁸¹. Tento rezistentní škrob může být připraven i bez použití chemických činidel. V našem pozdějším článku⁶⁸ se uvádějí výsledky zkoušek využití tohoto „clean-label“ škrobu s vyšším obsahem amylosy do pečiva.

Formulace biodegradabilních plastů

V letech 2009–2011 ústav sacharidů a cereálií VŠCHT Praha řešil společně s Ústavem makromolekulární chemie Akademie věd ČR a s ČZU Praha grantový projekt „Biodegradabilní kompozitní materiály na bázi B-škrobu s upotřebením v zemědělství“. Cílem bylo uzpů-

sobit mechanické vlastnosti, degradabilitu a dobu životnosti termoplastických materiálů inkorporací pšeničného B-škrobu a dalších plniv do matrice z dostupných biodegradabilních polymerů.

Základní vlastností B-škrobu je velikost škrobových zrn v rozmezí 2–8 μm , částice mají kulovitý tvar⁸², mimo to se liší od pšeničného A-škrobu i funkčními vlastnostmi. Překážkou pro využití B-škrobu by mohl být vyšší obsah lipidů, pentosanů a proteinů (asi 1,1 %). Tummala a spol.⁶⁹ se úspěšně zabývali aplikací sójové mouky, sójového koncentrátu a izolátu s vysokým obsahem bílkovin do bioplastů. Na tomto základě bylo možno předpokládat, že proteiny obsažené v B-škrobu by nemusely mít zásadní vliv na vlastnosti plastových materiálů.

Biologicky rozložitelné fólie byly připraveny směsím nativního nebo plastifikovaného B-škrobu s poly(ϵ -kapolaktonem) (PCL) nebo kopolymerem ethylen-vinyl-acetátem (EVA). Fólie obsahující nativní škrob byly v kompostu plně rozloženy v průběhu 2 měsíců, acetylce škrobu (DS 1,5–2,0) významně snižovala rychlost degradace. Změny se již po krátké době projevovaly na hrubosti povrchu uložených kompozitů. U fólií EVA/B-škrob ani po 40 dnech nedošlo k dílčímu rozkladu.

Kromě B-škrobu byla pozornost věnována i acetátu a benzyletheru škrobu a acetylovanému maltodextrinu. Maltodextrin je směs oligosacharidů a polysacharidů, která vznikne částečnou hydrolyzou škrobu pomocí minerální kyseliny nebo působením enzymu α -amylasy^{44,70}. Výsledkem výzkumu byl patent Biodegradovatelná kompozice na bázi modifikovaného škrobu a způsob její přípravy⁷⁰.

Byly testovány chemické změny ve složení kompostu, substrát byl plně použitelný pro pěstování rostlin a nedocházelo k negativním změnám. Kromě toho acetylovaný B-škrob a maltodextrin stimulovaly aktivitu arylsulfatasy a bazální respiraci půdy⁷¹.

Adsorbenty těžkých kovů na bázi škrobu

Caltová a spol.⁵⁸ připravili dithiokarbamát škrobu sekvencí následujících reakcí (obr. 1). Proměření FTIR spekter prokázalo v meziproduktech vazbu aminových a thiolových skupin, základní struktura škrobu zůstala

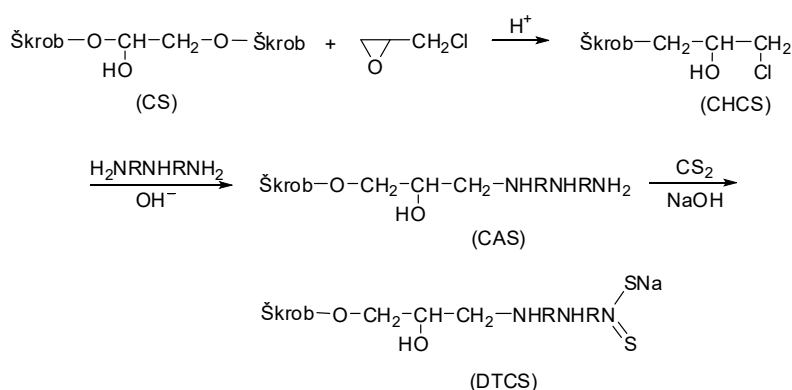
zachována. Rentgenová difraktometrie byla použita k popisu krystalinity látek. Při prvních dvou syntézách byl modifikovaný škrob semikrystalický podobně jako nativní škrob, třetí syntéza změnila vnitřní uspořádání, přičemž vznikl amorfní materiál. Měření velikosti částic a měrného povrchu dithiokarbamátu škrobu ($0,142 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) metodou BET ukázalo, že k adsorpci docházelo na povrchu částic modifikovaného škrobu, nevznikaly téměř žádné vnitřní póry. Byla rovněž sledována viskozita disperzí karbamátu. Při překročení teploty $95 \text{ }^\circ\text{C}$ se dithiokarbamát škrobu uvolňoval z pevné fáze do kapaliny.

Produkt DTCS byl využit k experimentům pro adsorpci olovnatých iontů z roztoku. Získaný výsledek byl srovnatelný s hodnotami zjištěnými na jiných adsorbentech (tab. I). Adsorpční kapacita je úzce svázána s měrným povrchem adsorbentu. Aby se ještě zvýšila ad-

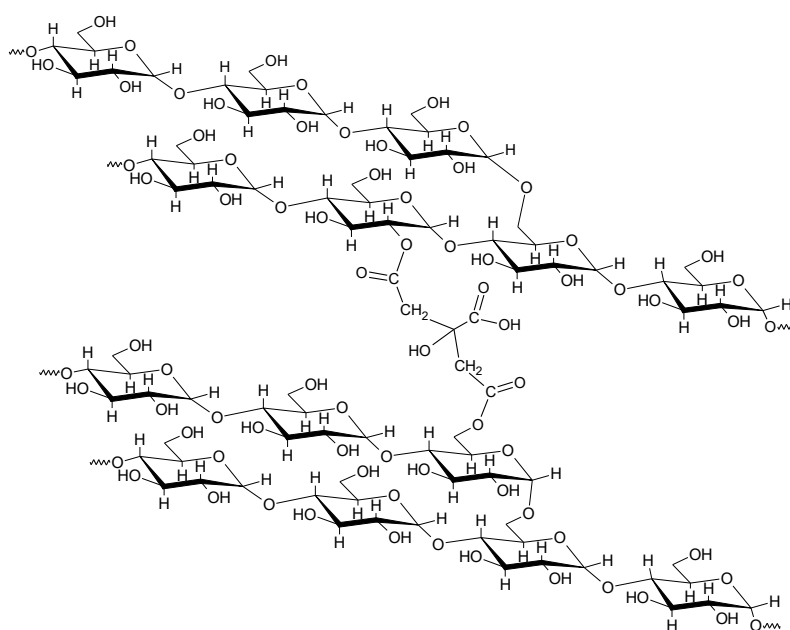
Tabulka I
Adsorpční kapacita různých flokulantů

Adsorbent	Adsorpční kapacita [mg g^{-1}]	Lit.
Esterifikovaný škrob	25,16	72
Oxidovaný škrob	48,27	73
HTM chitosan ^a	97,97	74
Zesítěný amfoterický škrob	152,74	75
Oxid křemičitý modifikovaný pomocí annealingu	270	76
Zesítěný škrobový fosfo-karbamát	316,47	77
Hydroxyethyl derivát škrobu roubovaný polyakrylamidem	103,6	78
Dithiokarbamát škrobu	270	58

^aHTM – hydrotermická modifikace



Obr. 1. Reakční schéma syntézy DTCS; CS – zesítěný škrob, CHCS – etherifikovaný zesítěný škrob, CAS – zesítěný aminoškrob, DTCS – dithiokarbamát škrobu



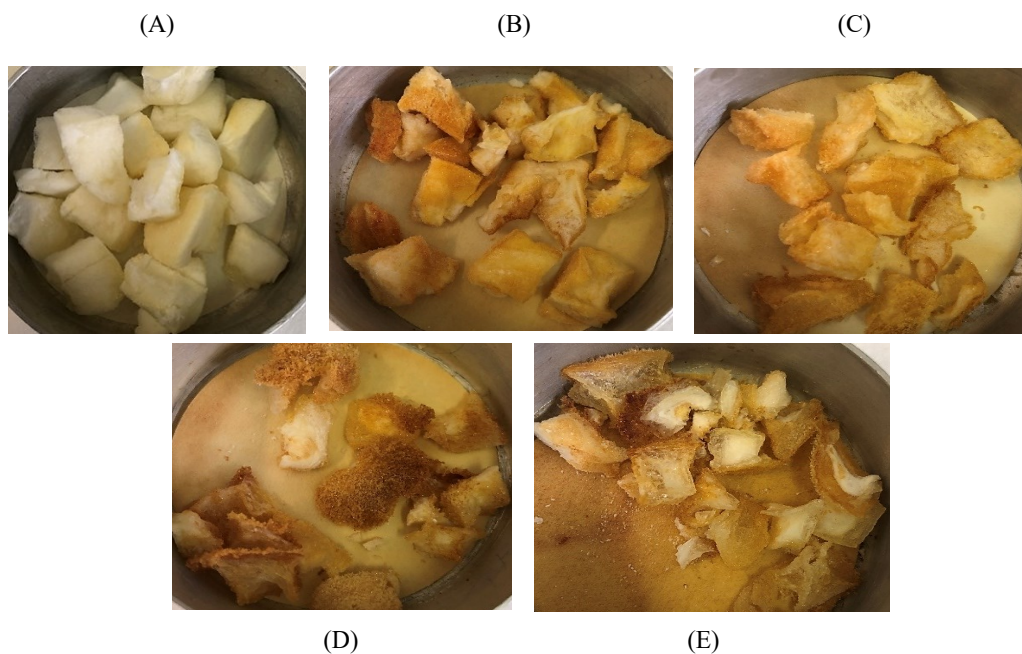
Obr. 2. Citrátový diester škrobu

sorpční kapacita, bylo by vhodné ve výzkumu pokračovat s cílem připravit nanočástice DTCS.

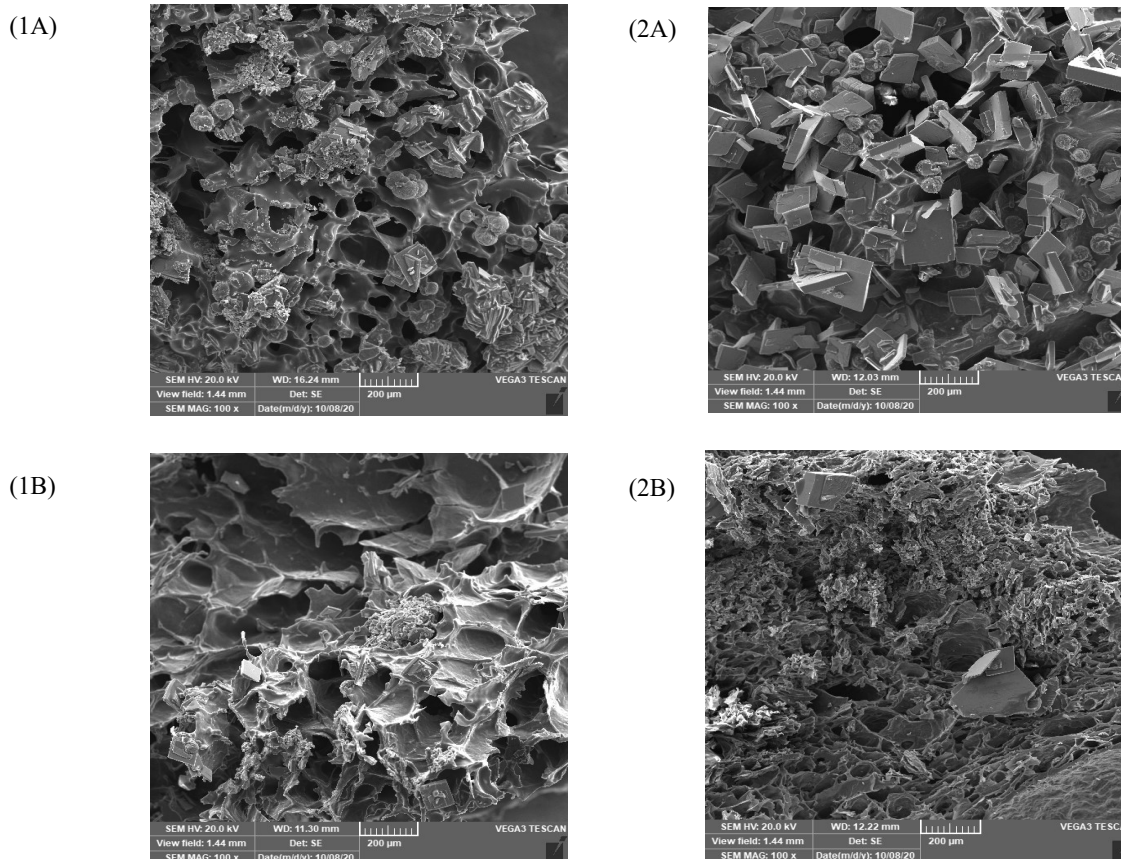
Pokud bychom chtěli využít adsorbent v takové podobě, aby mohl být náplní kolony, musí být velikost částic větší (tedy mezifázový povrch menší).

Zkoušeli jsme proto ještě přípravu adsorbentu na bázi bramborového a kukuřičného citrátu škrobu (obr. 2) podle

Ma a spol.⁷⁹ a Chang a Ma⁸⁰. Důvodem použití dvou typů nativního škrobu byly odlišné vlastnosti gelů hlízových a cereálních škrobů, jako je jejich viskozita či rychlost retrogradace, které ovlivňují samotnou chemickou reakci. Stručný popis přípravy: zmazování škrobu – uložení mazu do lednice při 5 °C – nařezání gelu na stejné kousky – zmrazení na –28 °C – ponoření do roztoku ethanol/voda



Obr. 3. Vzhled vzniklých produktů porézního citrátu kukuřičného škrobu. (A) – poměr ethanol/voda je 10/0; (B) – poměr ethanol/voda 7/3; (C) – poměr ethanol/voda 5/5; (D) – poměr ethanol/voda 3/7; (E) – poměr ethanol/voda 1/9



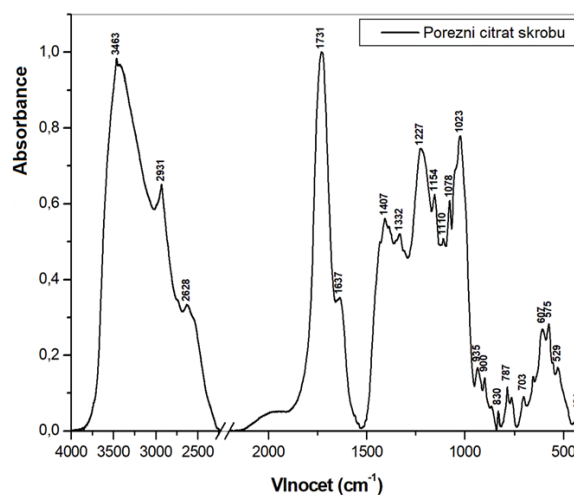
Obr. 4. Mikrofotografie ze SEM produktů porézního citrátu kukuřičného škrobu. (1A) – povrch porézního citrátu škrobu s poměrem ethanol/voda 10/0; (1B) – vnitřní struktura porézního citrátu škrobu s poměrem ethanol/voda 10/0; (2A) – povrch porézního citrátu škrobu s poměrem ethanol/voda 1/9; (2B) – vnitřní struktura porézního citrátu škrobu s poměrem ethanol/voda 1/9

– sušení při 50 °C – sušení při 105 °C – reakce s citronovou kyselinou – sušení při 130 °C – promytí ethanolem – vysušení na vzduchu při 25 °C. Vzhled výsledného produktu ukazují obr. 3.

Na mikrofotografiích ze skenovací elektronové mikroskopie (SEM) porézního citrátového škrobu (obr. 4) jsou na horní fotografii (A) vidět povrchy porézních škrobů a dole (B) jejich vnitřní struktura. Čím větší podíl vody roztok ethanol/voda obsahoval, tím méně pórů porézního škrobu vzniklo. Po proběhlé reakci již původní škrobová zrna nebyla zřejmá. Rentgenová difraktometrie prokázala amorfni charakter vzorků.

U porézního citrátu kukuřičného škrobu bylo naměřeno FTIR spektrum (obr. 5). Vlnočty přítomné na spektru v oblasti 1100–700 cm^{-1} potvrdily, že materiál použitý k syntéze byl škrob. Výrazný pik v oblasti 1731 cm^{-1} prokázal přítomnost esterů.

Ke zjištění měrného mezifázového povrchu byl použit přístroj 3Flex Surface; měrný povrch byl charakterizován pomocí BET izotermie. U porézního citrátu kukuřičného škrobu byl měrný mezifázový povrch určen 0,227 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ a u porézního citrátu bramborového škrobu 0,270 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$,

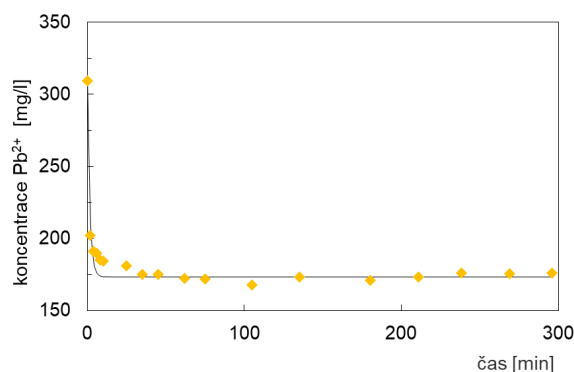


Obr. 5. Naměřené FTIR spektrum porézního citrátu kukuřičného škrobu s poměrem ethanol/voda 10/0

Tabulka II

Konstanty a, b, c z modelu rovnice pseudo-prvního řádu a vypočtená sorpční kapacita

Vzorek	a [mg l ⁻¹]	b [1]	c [mg l ⁻¹]	Sorpční kapacita [mg g ⁻¹]
Porézní citrát kukuřičného škrobu	134,3	-0,6461	173,5	68,5
Porézní citrát bramborového škrobu	119,3	-0,1447	120,2	87,0

Obr. 6. Závislost koncentrace Pb²⁺ na čase při absorpci na porézním citrátu kukuřičného škrobu

což je pravděpodobně dáno větší plochou pórů na povrchu bramborového škrobu, což potvrdila i SEM.

Atomová absorpční spektrometrie potvrdila funkčnost adsorbentů modifikovaných škrobů díky snižující se koncentraci olovnatých iontů s časem (obr. 6). Adsorpce se řídila podle modelu rovnice pseudoprvního řádu:

$$y = a \cdot e^{(b \cdot x)} + c$$

kde je y koncentrace olovnatých iontů (mg l⁻¹), a , b , c jsou konstanty, x je čas (min). Vyhodnocené konstanty jsou shrnuty do tab. II.

Vyhovující sorpční kapacita pro odstraňování olovnatých iontů z roztoku byla dosahována i při větší velikosti částic. Vyšší sorpční kapacita bramborového citrátu škrobu odpovídala jeho vyššímu měrnému mezifázovému povrchu.

6. Závěr

Škrob hraje tradičně významnou roli především v nápojovém, potravinářském a papírenském průmyslu. Škrobnaté zemědělské suroviny se zpracovávají v biotechnologiích, kde výsledným produktem může být bioplyn, bioethanol či biobutanol. Odpadní vody ze škrobáren, obsahující menší částice škrobu či pentosany, se po zkoncentrování buď vrací zpět do technologie, nebo jsou efektivně využívány v bioplynových jednotkách.

V současnosti se dostává do popředí i další ekologické využití škrobu. Mezi ně patří výroba biodegradabilních plastů na bázi škrobu, které nezatěžují životní prostředí.

Jejich uplatnění lze spatřovat zvláště v zemědělství, kde vzniká množství znečištěných plastů či fólií, které je po jejich využití nutné likvidovat.

Šetrně modifikované tzv. „clean-label“ škroby pro potravinářství nevyžadují pro svou výrobu chemická činidla, což omezuje vznik znečištěné odpadní vody. Zvláštní skupinu těchto škrobů tvoří škroby rezistentní, které mají prokazatelně příznivé zdravotní účinky.

Adsorpční materiály na bázi škrobu mohou být využity k efektivnímu a ekologickému zachycování těžkých kovů z kontaminovaných vod.

Aby měly modifikované škroby určené pro výrobu potravin, biodegradabilních plastů či nových adsorbentů standardní kvalitu, je třeba sledovat, do jaké míry proběhla chemická reakce či fyzikální modifikace vhodnými instrumentálními (RVA, FT-IR, NMR) či chemickými metodami.

Seznam zkratk

ANN	annealing
BET	metoda stanovení měrného povrchu analýzou adsorpčních izoterem
CAS	zesítěný aminoškrob
CS	zesítěný škrob
CHCS	etherifikovaný zesítěný škrob
DTCS	dithiokarbamat škrobu
ES	vaječné skořápky
EVA	ethylen-vinyl acetát
HMT	heat-moisture treatment
PEF	pulzní elektrické pole
LDPE	nízkohustotní polyethylen
PCL	poly-(ε-kaprolakton)

LITERATURA

1. Preiss J., v knize: *Starch in Food*, (Eliasson A.-C., ed.), str. 3. Woodhead Publishing 2004.
2. Preiss J., v knize: *Starch*. (BeMiller J., Whistler R., ed.), 3. vyd., str. 83. Academic Press, San Diego 2009.
3. Bertoft E., v knize: *Starch in Food*, (Eliasson A.-C., ed.), str. 57. Woodhead Publishing 2004.
4. Kodet J., Babor K.: *Modifikované škroby, dextrin a lepidla*. SNTL, Praha 1991.
5. Gudmundsson M.: *Thermochim. Acta* 246, 329 (1994).
6. Alexander J. a spol.: *EFSA J.* 8, 1 (2010).

7. Menezes J. M. C., da Silva Bento A. M., da Silva J. H., de Paula Filho F. J., da Costa J. G. M., Coutinho H. D. M., Teixeira R. N. P.: *Chemosphere* 261, 128144 (2020).
8. Mitra P., Sharma S., Purohit P., Sharma P.: *Crit. Rev. Clin. Lab. Sci.* 54, 506 (2017).
9. Haroon M., Tan L., Yu H. J., Abbasi N. M., Zain-ul-Abdin, Saleem M., Khan R. U., Ullah R. S., Chen Q., Wu J. L.: *RSC Adv.* 6, 78264 (2016).
10. Velišek J., Hajšlová J.: *Chemie potravin I.*, 3. vyd. OSSIS, Tábor 2009.
11. Daniel R., Whistler R. L., Röper H.: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH 2002.
12. BeMiller J. N., v knize: *Corn. Chemistry and Technology* (Serna-Saldivar S., ed.), 3. vyd., str. 537. Elsevier, Cambridge 2019.
13. Pal S., Mal D., Singh R.: *Carbohydr. Polym.* 59, 417 (2005).
14. Sheikh N., Akhavan A., Ataivarjovi E.: *Radiat. Phys. Chem.* 85, 189 (2013).
15. Mishra S., Mukulm A., Sen G., Jha U.: *Int. J. Biol. Macromol.* 48, 106 (2011).
16. Wang S., Wang Q., Fan X.R., Xu J., Zhang Y., Yuan J., Jin H. L., Cavaco-Paulo A.: *Carbohydr. Polym.* 136, 1010 (2016).
17. Chen Y.-F., Kaur L., Singh J., v knize: *Starch in Food* (M. Sjö and L. Nilsson, ed.), 2. vyd., str. 283. Woodhead Publishing 2018.
18. Bohačenko I., Vydrová H., v knize: *Technologie sacharidů* (Kadlec P. a spol.), kap. Chemie a technologie škrobu. VŠCHT Praha, Praha 2000.
19. Bertolini A. C. (ed.): *Starches. Characterization, Properties, and Applications*. CRC Press, London 2010.
20. Rowe R. C., Sheskey P. J., Quinn M. E.: *Handbook of Pharmaceutical Excipients*. 6. vyd. RPS Publishing, London 2009.
21. Burdock G. A.: *Encyclopedia of Food and Color Additives*. Burdock Group, CRC Press, Vero Beach 1997.
22. Krejčíková S., Ostafinska A., Šlouf M.: *Chem. Listy* 112, 531 (2018).
23. Javanbakht S., Namazi H.: *Carbohydr. Polym.* 176, 220 (2017).
24. Cyprych K., Sznitko L., Mysliwiec J.: *Organic Electronics* 15, 2218 (2014).
25. Park S., Kim Y. R.: *Food Sci. Biotechnol.* 30, 1 (2021).
26. Zhang Y. W., Junejo S. A., Zhang B., Fu X., Huang Q.: *Int. J. Biol. Macromol.* 220, 692 (2022).
27. Carmona-Garcia R., Bello-Pérez L., Aguirre-Cruz A., Aparicio-Saguilán A., Hernández-Torres J., Alvarez-Ramirez J.: *Starch-Stärke* 68, 972 (2016).
28. Herceg I. L., Jambrak A. R., Šubarić D., Brnčić M., Brnčić S. R., Badanjak M., Tripalo B., Ježek D., Novotni D., Herceg Z.: *Czech J. Food Sci.* 28, 83 (2010).
29. Chung H., Liu Q., Hoover R.: *Carbohydr. Polym.* 75, 436 (2009).
30. Zavareze E. R., Dias A. R. G.: *Carbohydr. Polym.* 83, 317 (2011).
31. Jacobs H., Eerlingen R. C., Delcour J. A.: *Starch-Stärke* 48, 266 (1996).
32. Jayakody L., Hoover R.: *Carbohydr. Polym.* 74, 691 (2008).
33. Pei-Ling L., Xiao-Song H., Qun S.: *Starch-Stärke* 62, 615 (2010).
34. Han Z., Zeng X. A., Fu N., Yu S. J., Chen X. D., Kennedy J. F.: *Carbohydr. Polym.* 89, 1012 (2012).
35. Zhu F.: *Trends Food Sci. Technol.* 75, 158 (2018).
36. Estahbanati M. R. K., Kumar S., Khajvand M., Drogui P., Tyagi R. D., v knize: *Biomass, Biofuels, Biochemicals - Circular Bioeconomy - Current Developments and Future Outlook*. (Pandey A., Tyagi R. D., Varjani S., ed.), str. 25. Elsevier, Oxford 2021.
37. Šárka E., Bubník Z.: *Chem. Listy* 104, 318 (2010).
38. Zwitterloot W. R. M., v knize: *Wheat is unique* (Pomeranz Y., ed.), kap. Production of wheat starch and gluten: Historical review and development into new approach. American Association of Cereal Chemists, St. Paul 1994.
39. Hromádko J., Hromádko J., Miler P., Hönig V., Štěrba P.: *Listy Cukrov. Reparske* 126, 267 (2010).
40. Hönig V., Kotek M., Orsák M., Hromádko J.: *Listy Cukrov. Reparske* 131, 311 (2015).
41. Kheyrandish M., Asadollahi M. A., Jaihanipour A., Doostmohammadi M., Rismani-Yazdi H., Karimi K.: *Fuel* 142, 129 (2015).
42. Patáková P., Lipovský J., Čížková H., Fořtová J., Rychtera M., Melzoch K.: *Czech J. Food Sci.* 27, 276 (2009).
43. Sahoo P. K., Rana P. K.: *J. Mater. Sci.* 41, 6470 (2006).
44. Thakore I. M., Desai S., Sarawade B. D., Devi S.: *Europ. Polym. J.* 37, 151 (2001).
45. Selke S. E. M., Culter J. D. A., Rafael A., Rabnawaz M., v knize: *Plastics Packaging – Properties, Processing, Applications, and Regulations*. 4. vyd., str. 105. Hanser Publishers, München 2021.
46. Šárka E., Kruliš Z., Kotek J., Růžek L., Koláček J., Hrušková K., Bubník Z.: *Listy Cukrov. Reparske* 127, 402 (2011).
47. Avella M., Bonadies E., Martuscelli E., Rimedio R.: *Polym. Test.* 20, 517 (2001).
48. Cesar M. E. F., Mariani P. D. S. C., Innocentini-Mei L. H., Cardoso E. J. B. N.: *Polym. Test.* 28, 680 (2009).
49. Ahamed N. T., Singhal R. S., Kulkarni P. R., Kale D. D., Mohinder P.: *Carbohydr. Polym.* 31, 157 (1996).
50. Wang Y., Zhang L.: *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8, 5831 (2008).
51. Zięba T., Leszczyński W., Gryszkin A.: Biodegradation in natural environments of plastics made of starch, polyethylene and ethylene-co-acrylic acid. *Proceedings of the 3rd International Conference on Polysaccharides* (CD-ROM), Česká společnost chemická, Praha 2007.

52. Marcinkowska-Lesiak M., Wojtasik-Kalinowska I., Onopiuk A., Szpicer A., Póthorak A.: *Proceedings of the 17th International Conference on Polysaccharides* (Řápková R., Štanclová Z., Čopíková J., Šárka E., Bleha R., ed.), str. 22. Česká společnost chemická, Praha 2021.
53. Liu Y. H., Liu M. Y., Zhang L. L., Cao W. Q., Wang H., Chen G. R., Wang S.: *Food Hydrocolloids* 130, 107690 (2022).
54. Smítková H., Marek M., Dobiáš J.: *Acta Chim. Slovaca* 5, 225 (2012).
55. Wang F., Ma R. R., Tian Y. Q.: *Food Chem.* 382, 132269 (2022).
56. Chmielewska E.: *Chem. Listy* 102, 124 (2008).
57. Xue Y., Chang Q., Hu X., Cai J., Yang H.: *J. Environ. Manage.* 274, 111184 (2020).
58. Caltová K., Šárka E., Smrčková P., Marek I., Bleha R., Fíla V., Lhotka M.: *Proceedings of the 17th International Conference on Polysaccharides* (Řápková R., Štanclová Z., Čopíková J., Šárka E., Bleha R., ed.), str. 120. Česká společnost chemická, Praha 2021.
59. Ihsanullah I., Bilal M., Jamal A.: *Chemic. Rec.* 22, e202100312 (2022).
60. Matto M., Husain Q.: *J. Hazard. Mater.* 164, 1540 (2009).
61. Karim Z., Husain Q.: *Environ. Technol.* 32, 1 (2011).
62. Shen Q., Xu M. H., Wu T., Pan G. X., Tang P. S.: *Chem. Pap.* 76, 123 (2022).
63. Bakhshi H., Darvishi A.: *Desalin. Water Treat.* 57, 39 (2016).
64. Ma K., Zhao L., Jiang Z., Huang Y., Sun X.: *Polym. Compos.* 39, 1223 (2018).
65. Aniagor C. O., Afifi M. A., Hashem A.: *J. Polym. Res.* 28, 405 (2021).
66. Liu J.-T., Dong Z.-P., Ding W., Zhao P., Sun J., Jin X.-D., Li R.: *Water Sci. Technol.* 66, 321 (2012).
67. Šárka E., Pour V., Veselá A., Bubník Z.: *Desalination* 249, 135 (2009).
68. Šárka E., Kubová M., Wiede I., Horák P., Smrčková P., Dvořáček V., Chena D.: *Czech J. Food Sci.* 35, 67 (2017).
69. Tummala P., Liu W., Drzal L. T., Mohanty A. K., Misra M.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 7491 (2006).
70. Kotek J., Kruliš Z., Šárka E., Růžek L.: *Patent CZ* 303 840, 20.12.2011.
71. Růžek L., Růžková M., Koudela M., Bečková L., Bečka D., Kruliš Z., Šárka E., Voříšek K., Ledvína S., Šalounová B., Venyercsanova J.: *Hortic. Sci.* 42, 209 (2015).
72. Soto D., Urdaneta J., Pernía K., León O., Muñoz-Bonilla A., Fernandez-García M.: *Starch-Stärke* 68, 37 (2016).
73. Kweon D.-K., Choi J.-K., Kim E.-K., Lim S.-T.: *Carbohydr. Polym.* 46, 171 (2001).
74. Liu Q., Li F., Lu H., Li M., Liu J., Zhang S., Sun Q., Xiong L.: *Food Chem.* 242, 256 (2018).
75. Xu S.-M., Feng S., Peng G., Wang J.-D., Yushan A.: *Carbohydr. Polym.* 60, 301 (2005).
76. Vojoudi H., Badiei A., Bahar S., Ziarani G. M., Faridbod F., Ganjali M. R.: *J. Magn. Magn. Mater.* 441, 193 (2017).
77. Guo L., Zhang S.-F., Ju B.-Z., Yang J.-Z., Quan X. J.: *Polym. Res.* 13, 213 (2006).
78. Kolya H., Das S., Tripathy T.: *Eur. Polym. J.* 58, 1 (2014).
79. Ma X., Liu X., Anderson D. P., Chang P. R.: *Food Chem.* 181, 133 (2015).
80. Chang P. R., Yu J., Ma X.: *Carbohydr. Polym.* 83, 1016 (2011).
81. Šárka E., Smrčková P., Seilerová L.: *Chem. Listy* 107, 929 (2013).
82. Leeb C. V., Schumann H. P., v knize: *Product design and engineering. Best Practices*. Vol. 2. Rawmaterials, additives and applications. (Bröckel U., Meier W., Wagner G., ed.), Wiley-VCH, Weinheim 2007.
83. Künkel A. a 10 spoluautorů, v knize: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Polymers, Biodegradable*. Wiley-VCH, Weinheim 2016.

E. Šárka^a, K. Caltová^a, P. Smrčková^a, R. Bleha^a, I. Marek^b, V. Fíla^c, and M. Lhotka^c (^aDepartment of Carbohydrates and Cereals, University of Chemistry and Technology, Prague, ^bCentral Laboratories, University of Chemistry and Technology, Prague, ^cDepartment of Inorganic Technology, University of Chemistry and Technology, Prague, Czech Republic): **Ecological Aspects and Applications of Starch**

The article characterizes starch as an important raw material for various technologies. The properties of native starches (e.g. solubility, rheological properties or retrogradation) are not suitable for the given purpose in some cases and are therefore modified – physically, chemically or biochemically. The use of derivatives modified in such a way in food production, as well as for their technical use is indicated. The so-called "clean-label" starches represent a relatively new group, not marked with the E index in food (they are not chemically modified). Their advantage lies in that they respect the environment, not producing chemical by-products. However, their application by manufacturers requires caution to avoid excessive energy consumption and the resulting production costs. In the article, the main attention is paid to the ecological use of native and modified starch – for the production of biogas, bioethanol, biobutanol, as a flocculant, as a part of photocatalytic surfaces, formulation of biodegradable plastics and as an adsorbent. In addition to the literature review, examples of the research in this area at the Department of Carbohydrates and Cereals at the University of Chemistry and Technology are given.

Keywords: reactions of starch, waste water, adsorption, biodegradable plastics, biofuels