

TECHNOLOGIA ZRÓWNOWAŻONEGO PRZEROBU ZIARNA KUKURYDZY NA SYROP SKROBIOWY ORAZ AMYLOLITYCZNY MODYFIKAT KUKURYDZIANY

Leszek Jarosławski, Roman Zielonka, Marian Remiszewski

Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. Wacława Dąbrowskiego,

Zakład Koncentratów Spożywczych i Produktów Skrobiowych

ul. Starołęcka 40, 61-361 Poznań

leszekj@man.poznan.pl

Streszczenie

Przeprowadzono badania przerobu ziarna kukurydzy, z użyciem enzymów amylolitycznych, na dwa jednakowo cenne produkty: syrop skrobiowy i amylolityczny modyfikat kukurydziany, który może być wykorzystany jako komponent mieszanek paszowych lub składnik produktów spożywczych. Jako surowiec stosowano całe ziarno kukurydzy oraz poszczególne frakcje jego przemiału. Hydrolizę skrobi zawartej w surowcu prowadzono bez jej wyodrębniania z komórki roślinnej i bez jej rafinowania (pominięcie procesu krochmalniczego). Wykorzystano jednoetapowy sposób hydrolizy skrobi (jednoczesne prowadzenie procesu upłynniania i scukrzania). Stwierdzono, że uzysk syropu skrobiowego jest silnie skorelowany ze stopniem rozdrobnienia surowca. Im surowiec bardziej rozdrobniony, tym większa wydajność syropu skrobiowego. Odwrotna zależność dotyczy wydajności modyfikatu kukurydzianego. Przeprowadzone badania doprowadziły do opracowania modelowych założeń technologicznych do wykonania projektu technicznego umożliwiającego zbudowanie oddziału produkcyjnego. Uwzględniając wskaźnik uzysku syropu oraz łatwość przebiegu operacji mechanicznych (przygotowanie zawiesiny, filtrowanie, pompowanie), wytypowano kaszkę kukurydzianą (0,25–0,75 mm) jako najkorzystniejszą formę surowca.

Słowa kluczowe: kukurydza, skrobia, hydroliza skrobi, syrop skrobiowy

THE TECHNOLOGY OF CORN GLUCOSE SYRUP AND AMYLOLITIC MODIFIED CORN EQUIPOISE PROCESSINGS

Summary

Conducted The research on the whole wide range of corn grains and enzymatic hydrolysis processing into affects to two valuable products: glucose syrup and amylolitic modified corn, which can be used as a component of compound feed product or ingredient food-stuffs. As a raw material used whole integrity corn grains and various factions by of his crushing mill. Hydrolysis of starch, contained in the raw material, was carried without isolation of the plant cell and without refining (omitting the refining starch process). They used a one-step procedure for the hydrolysis of starch (simultaneous process of liquefaction and saccharification). It has been found that the yield of glucose syrup is highly correlated with the degree of fragmented material, the greater efficiency of glucose syrup the most. Inverse relationship refers to the efficiency of modified corn. The have been elaborated the work, included the of mechanical operations into technology diagram. Following the easy course (preparation of the suspension, filtering, pumping) and the level of indi-speaker yield syrup – Has been selected cornmeal (0,25–0,75 mm) as best form of the raw material. The research has led to the technology development of and gave shape to complete model technology assumptioning assumptions to of get the technical dates and design, which allows the construction of a the production unit plant.

Key words: corn, starch, starch hydrolysis, glucose syrup

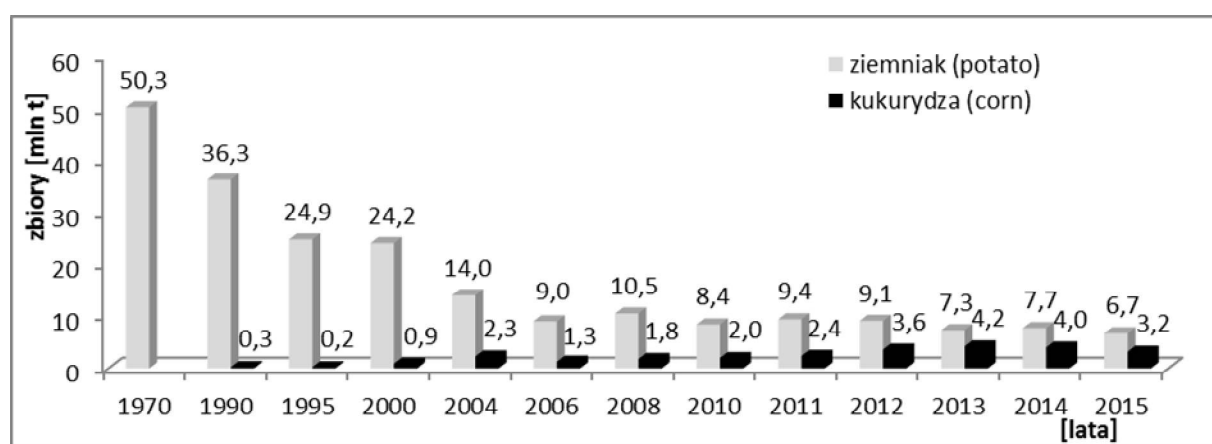
WSTĘP

Od wielu dziesięcioleci ziemniak w Polsce był najważniejszą rośliną skrobiową i praktycznie jedynym surowcem do otrzymywania skrobi i produktów jej przetwarzania. Znajdowało to potwierdzenie w powierzchni jego uprawy i wielkości zbiorów. W 1970 roku, gdy zbiory ziemniaka przekroczyły rekordowy poziom 50 mln ton [Pałasiński 1972], powierzchnia uprawy wynosiła 2,7 mln ha, co stanowiło drugą pozycję (18%) po życie (28%) w krajowej strukturze upraw. Jednakże w ostatnim ćwierćwieczu utrzymuje się wyraźna tendencja spadkowa powierzchni uprawy ziemniaka i jego zbiorów. W roku 2015 powierzchnia uprawy wynosiła już tylko 308 tys. ha, z której zebrano ok. 6,7 mln ton bulw [Rynek Ziemniaka 2015]. Oznacza to ponad siedmiokrotne zmniejszenie zbioru ziemniaka w stosunku do roku rekordowego. Przetwórstwo ziemniaka na skrobię także stopniowo zmniejszało się. Na przełomie lat 60. i 70. ubiegłego wieku wynosiło ok. 1,25 mln ton

[Pałasiński 1972], co umożliwiało wytwarzanie ok. 220 tys. ton skrobi rocznie. W ostatnich kilku latach przerób ziemniaka na skrobię ustabilizował się na poziomie 750–650 tys. ton [Rynek Ziemniaka 2015], umożliwiając wyrób 120–130 tys. ton skrobi rocznie.

Z kolei w ostatnim ćwierćwieczu, a szczególnie w ostatnim piętnastolecu, nastąpił wyraźny wzrost powierzchni uprawy i zbioru kukurydzy na ziarno (rysunek 1).

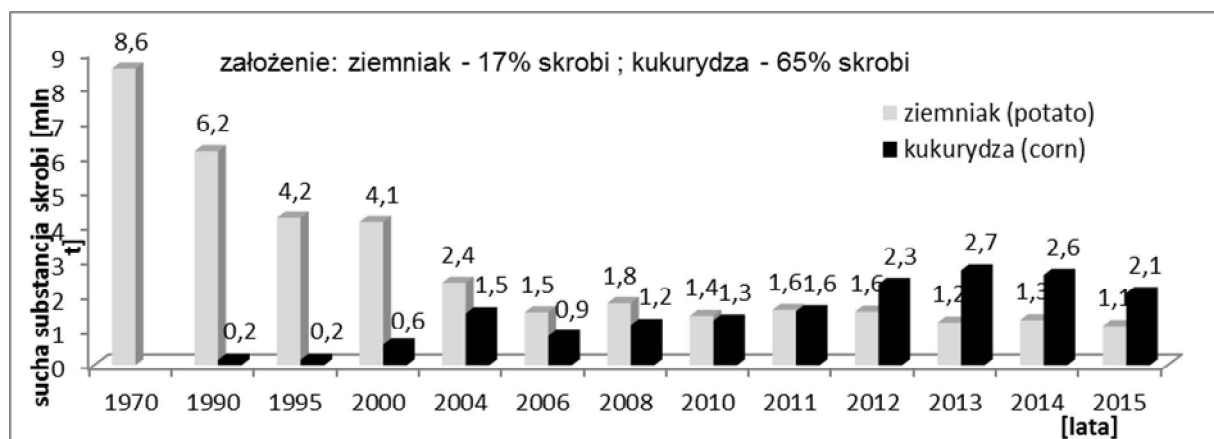
Wzrost rocznych zbiorów kukurydzy do średniej wartości ok. 3,5 mln ton w latach 2011–2015, przy spadku rocznych zbiorów ziemniaków w tych latach do ok. 8 mln ton, spowodował, że większego znaczenia, jako potencjalne źródło skrobi, nabrała kukurydza i pod tym względem wyprzedziła ziemniaki (rysunek 2). Przyczyniło się to do znacznego



Rysunek 1. Zbiory ziemniaka i kukurydzy (ziarno) w Polsce
Harvest of potato and corn in Poland

Źródło: GUS, Pałasiński 1972, Michalski 2014, Rynek Ziemniaka 2015

zwiększenia roli kukurydzy jako rośliny skrobiowej w Polsce. Jedną z przyczyn rosnącego znaczenia kukurydzy w naszym kraju było wyhodowanie wczesnych, a jednocześnie plennych mieszańców kukurydzy, a także stopniowe ocieplanie się klimatu [Michalski 2012;



Rysunek 2. Porównanie potencjalnych źródeł skrobi w Polsce: ziemniak – kukurydza
Comparison of potential sources of starch in Poland: potato-corn

Michalski 2014]. Na ocieplaniu klimatu, umożliwiającego wydłużenie okresu wegetacji, najbardziej skorzystała kukurydza jako roślina ciepłolubna. Wyraźne zwiększenie zbiorów kukurydzy na ziarno nie tylko sprzyja, ale też wymusza rozwój jego przetwórstwa. Jednym z głównych kierunków przetwórstwa ziarna kukurydzy jest produkcja skrobi [Michalski 1997]. Skrobia jest ważnym półproduktem o wielorakim zastosowaniu, głównie w przemyśle spożywczym. Produkcja skrobi, bez względu na rodzaj rośliny, z jakiej się ją otrzymuje, wymaga stosowania dość skomplikowanego procesu technologicznego. Każda krochmalnia, oprócz produktu głównego, jakim jest rafinowana skrobia, wytwarza znaczne ilości uciążliwych produktów odpadowych, wymagających utylizacji [Sroczyński 1972a; Achremowicz 2010]. W krajach Unii Europejskiej ok. 55% wytworzonej skrobi wykorzystuje się do otrzymywania różnych rodzajów hydrolizatów skrobiowych [Dzwonkowski 2007].

Chcąc uniknąć niedogodności związanych z budową krochmalni – wytwarzającej skrobię rafinowaną, przeznaczoną do dalszego przetwarzania, między innymi do produkcji hydrolizatów skrobiowych – postanowiono zająć się kukurydzą jako rośliną, która – obok pszenicy – jest największym potencjalnym źródłem skrobi w kraju. Zaproponowano tzw. zrównoważony przerób ziarna kukurydzy, polegający na wytwarzaniu, z użyciem enzymów amylolitycznych, dwóch jednakowo cennych produktów: syropu skrobiowego oraz nowego produktu, dotychczas nieobecnego na rynku – amylolitycznego modyfikatu kukurydzianego, który może być wykorzystany jako składnik mieszanek paszowych lub składnik produktów spożywczych.

W związku z tym podjęto systematyczne badania, których celem było opracowanie modelowych założeń technologicznych zrównoważonego przerobu kukurydzy – umożliwiającego jednoczesne wytwarzanie syropu skrobiowego i amylolitycznego modyfikatu kukurydzianego – niezbędnych do przygotowania projektu technicznego, tj. ostatniego etapu projektowego przed budową oddziału produkcyjnego.

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Materiał badawczy stanowiły ziarna kukurydzy handlowej typu *flint* oraz frakcje przemiału ziarna „na sucho” o różnym stopniu rozdrobnienia, uzyskane w standardowej technice młyna kukurydzianego. Tak więc stosowano całe ziarno – określane w dalszej części jako ziarniak (ok. 10 mm), ćwiartki i połówki ziarna – określane jako łom (2,5–5,6 mm), grubą kaszkę – określaną jako kaszę (0,75–1,25 mm), drobną kaszkę – określaną jako kaszkę (0,25–0,75 mm) oraz mąkę (< 0,25 mm).

Hydrolizę skrobi, zawartej w materiale badawczym, prowadzono bez jej wyodrębniania

z komórki roślinnej i bez jej rafinowania (pominięcie procesu krochmalniczego). Wykorzystano jednoetapowy, enzymatyczny, maltogenny sposób hydrolizy skrobi [Słomińska i in. 2013], polegający na jednoczesnym prowadzeniu procesu upłynniania i scukrzania, upraszczający proces technologiczny i umożliwiający pełniejsze wykorzystanie aktywności enzymu upłynniającego. Zastosowano następujące warunki reakcji hydrolizy skrobi:

- temperatura 78–80°C,
- pH 5,2–5,4,
- czas reakcji – 24 godz.,
- zawartość skrobi w masie reakcyjnej – 20%.

Stosowano enzymy w formie handlowych preparatów:

- alfa-amylazę pn. Liquozyme Supra (Novozymes Dania) – 400 ml/t s.s. skrobi (aktywność 135 KNU/g),
- amylazę maltogenną pn. Maltogenase 4000 (Novozymes Dania) – 600 ml/t s.s. skrobi (aktywność 4000 MANU/g).

Po 24 godz. reakcji hydrolizy – enzymy inaktywowano kwasem (pH – 3,0^{±0,1}), hydrolizat neutralizowano (0,05 m Na₂CO₃) do pH 4,5–5,5; otrzymaną mieszaninę rozdzielano (filtracja) na dwie fazy:

- fazę ciekłą, stanowiącą surowy hydrolizat skrobiowy – zawierającą w suchej substancji głównie mieszaninę glukozy, maltozy i maltooligosacharydów,
- fazę stałą, stanowiącą amyrolitycznie zmodyfikowane surowce kukurydziane – zawierającą w suchej substancji głównie cukrowce, białko, tłuszcz.

Surowy hydrolizat (~15°Bx) oczyszczano z użyciem węgla aktywnego (0,2% masy węgla aktywnego o liczbie metylenowej LM – 11 do masy hydrolizatu) w temp. 80°C przez 30 minut. Węgiel aktywny usuwano (filtracja), uzyskując oczyszczony (rafinowany) hydrolizat skrobiowy.

W surowcach i w uzyskanych fazach oznaczano zawartości: suchej substancji [PN-EN ISO 1666:2000], skrobi i cukrów [PN-EN ISO 10520:2002], białka [PN-EN ISO 3188:2000], tłuszczu [PN-EN ISO 3947:2001], włókna [PN-EN ISO 5498:1996], popiołu [PN-EN ISO 3593:2000], a ponadto w fazach ciekłych – obecności skrobi (próba jodowa) [Nowotny 1972], równoważnika glukozowego [PN-A-74701:1978], a także składu węglowodanowego metodą HPLC. Stosowano chromatograf cieczowy firmy Waters Division of Mollipore (USA) wyposażony w przepływowy detektor refraktometryczny typ 410 i pompę typ 501. Do rozdzielania używano kolumnę HPX 42. Próbkę eluowano wodą z natężeniem przepływu

0,6 ml/min w temperaturze 85°C. Na kolumnę наносono próbkę o objętości 20 µl, po uprzednim przefiltrowaniu przez sączek o porach 0,45 µm (firma Millipore) w celu usunięcia ewentualnych zanieczyszczeń. Czas trwania analizy – 30 minut. Kolumnę kalibrowano z uwzględnieniem standardów poszczególnych cukrów. Za wynik przyjmowano średnią arytmetyczną co najmniej dwóch oznaczeń, nieróżniących się więcej niż o 2,5%.

Badania prowadzono w skali laboratoryjnej (mieszanina reakcyjna – 300 g), wielkolaboratoryjnej (mieszanina reakcyjna 1200 g) oraz 1/4-technicznej (mieszanina reakcyjna – 100 kg). W badaniach laboratoryjnych i wielkolaboratoryjnych rozdział faz prowadzono w warunkach podciśnienia, filtrując mieszaninę poreakcyjną z wykorzystaniem lejka Büchnera, a w badaniach 1/4-technicznych – w warunkach nadciśnienia, filtrując mieszaninę poreakcyjną przez filtr workowy. Część wyników – dotyczących fazy stałej, a więc amyloolitycznie zmodyfikowanego ziarna kukurydzy i produktów jego przemiału – przedstawiono we wcześniejszej publikacji [Zielonka i in. 2012], w której opisano też próbę udanego wykorzystania przemysłowego filtra płytowego (45 m²) do rozdziału mieszaniny poreakcyjnej na fazę ciekłą i stałą – w warunkach nadciśnienia 0,4 MPa.

WYNIKI I DYSKUSJA

Charakterystyka surowca

Zawartość głównych składników suchej substancji w ziarnach kukurydzy i uzyskanych produktach ich przemiału przedstawiono we wcześniejszej publikacji [Zielonka i in. 2012 (tabela 1)]. Zauważalna jest wyraźna różnica między ziarniakiem a frakcjami jego przemiału, szczególnie w zakresie zawartości skrobi, której procentowa zawartość wzrasta w miarę zwiększania stopnia jego rozdrobnienia. Z kolei procentowa zawartość białka zmniejsza się wraz ze zwiększaniem stopnia rozdrobnienia ziarniaka.

Badania w skali laboratoryjnej

Badania laboratoryjne prowadzono z użyciem wszystkich rodzajów surowców kukurydzianych (masa reakcyjna – 300 g). W tabeli 1 przedstawiono bilans mas poszczególnych faz, uzyskanych w wyniku rozdziału mieszanin poreakcyjnych, tj. faz ciekłych (Fc) i faz stałych (Fs).

Badania laboratoryjne jednoetapowej enzymatycznej hydrolizy skrobi surowców kukurydzianych wykazały, że w miarę wzrostu stopnia rozdrobnienia surowca – wzrastał uzysk fazy ciekłej (od 33,7% dla ziarniaka do 76,4% dla mąki), a malał uzysk fazy stałej (od 66,3% dla ziarniaka do 23,6% dla mąki). Uzysk suchej substancji fazy ciekłej również wzrastał w miarę wzrostu stopnia rozdrobnienia, od 16,0% (ziarniak) do 67,8% (mąka),

a malał uzysk suchej substancji fazy stałej, od 84,0% (ziarniak) do 32,2 % (mąka). Zawartość suchej substancji w fazie ciekłej była wyrównana i wynosiła od 21,0% do 22,6% dla produktów przemiału ziarna (łom, kasza, kaszka, mąka), natomiast dla ziarniaka była niższa i wynosiła 11,5%. Zawartość suchej substancji w fazie stałej wynosiła od 29,2% (łom) do 34,6% (mąka).

Tabela 1. Bilans mas uzyskanych faz ciekłych (Fc) i faz stałych (Fs) – badania laboratoryjne
Masses balance obtained phases of liquid and solid phases – laboratory tests

Parametr	Jedn. miary	S u r o w c e k u k u r y d z i a n e									
		Ziarniak (ok. 10 mm)		Łom (2,5÷5,6 mm)		Kasza (0,75÷1,25 mm)		Kaszka (0,25÷0,75 mm)		Mąka (< 0,25 mm)	
		F _c	F _s	F _c	F _s	F _c	F _s	F _c	F _s	F _c	F _s
Masa fazy	[g]	100,2	197,4	158,6	139,3	189,1	109,2	210,4	85,8	225,8	69,7
Suma mas faz (F _c + F _s)	[g]	297,6		297,9		298,3		296,2		295,5	
Udział fazy	[%]	33,7	66,3	53,2	46,8	63,4	36,6	71,0	29,0	76,4	23,6
Straty	[%]	0,8		0,7		0,6		1,2		1,5	
Sucha substancja fazy	[%]	11,5	30,5	21,6	29,2	22,6	30,2	21,0	30,5	22,5	34,6
Udział suchej substancji fazy	[%]	16,0	84,0	45,7	54,3	56,9	44,0	62,8	37,2	67,8	32,2

Z przedstawionego bilansu mas wynika, że – przerabiając każdy rodzaj surowca kukurydzianego metodą jednoetapowej enzymatycznej hydrolizy skrobi – po rozdzieleniu uzyskuje się zawsze dwie fazy: ciekłą i stałą, których udział zależy od stopnia rozdrobnienia surowca. Najwyższy uzysk suchej substancji fazy ciekłej daje przerób mąki, a najwyższy uzysk suchej substancji fazy stałej daje przerób ziarniaka.

Charakterystyka poszczególnych faz

Skład chemiczny suchych substancji faz ciekłych uzyskanych z poszczególnych surowców przedstawiono w tabelach 2 (dla fazy ciekłej nierafinowanej) i 3 (dla fazy ciekłej rafinowanej). Brak obecności skrobi wskazuje na prawidłowy przebieg procesu hydrolizy.

Tabela 2. Skład chemiczny suchej substancji faz ciekłych nierafinowanych
Chemical composition of dry matter unrefined liquid phases

Składnik	Jedn. miary	Faza ciekła nierafinowana uzyskana z				
		ziarniaka (ok. 10 mm)	łomu (2,5÷5,6 mm)	kaszy (0,75÷1,25 mm)	kaszki (0,25÷0,75 mm)	mąki (< 0,25 mm)
Skrobia	[%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cukry	[%]	93,8	95,7	96,0	95,5	95,9
Białko	[%]	2,8	0,4	0,5	0,3	0,5
Tłuszcz	[%]	0,3	0,4	0,5	0,2	0,1
Włóknik	[%]	0,4	0,2	0,3	0,2	0,1
Popiół	[%]	1,0	0,3	0,4	0,5	0,6

Tabela 3. Skład chemiczny suchej substancji faz ciekłych rafinowanych
Chemical composition of dry matter refined liquid phases

Składnik	Jedn. miary	Faza ciekła nierafinowana uzyskana z				
		ziarniaka (ok. 10 mm)	łomu (2,5÷5,6 mm)	kaszy (0,75÷1,25 mm)	kaszki (0,25÷0,75 mm)	mąki (< 0,25 mm)
Skrobia	[%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cukry	[%]	95,8	97,7	97,7	97,6	97,2
Białko	[%]	1,3	0,4	0,3	0,2	0,3
Tłuszcz	[%]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Włóknik	[%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Popiół	[%]	0,8	0,3	0,3	0,4	0,5

Faza ciekła nierafinowana, otrzymana z ziarniaka, zawiera 93,8% cukrów, natomiast fazy ciekłe nierafinowane, otrzymane z produktów przemiału ziarniaka, charakteryzują się wyższą ich zawartością (95,5÷96,0%). Zawartości białka, włókniaka i popiołu w fazie ciekłej nierafinowanej, otrzymanej z ziarniaka, są wyższe niż w fazach ciekłych otrzymanych z produktów przemiału ziarna. Z kolei zawartość tłuszczu w fazie ciekłej nierafinowanej, otrzymanej z ziarniaka, jest niższa niż w fazach ciekłych nierafinowanych, otrzymanych z produktów przemiału ziarna.

Fazy ciekłe rafinowane odznaczają się obniżeniem procentowego udziału w suchej substancji składników niecukrowych (białka, tłuszczu, popiołu), nieobecnością włókniaka, a przez to wzrostem procentowego udziału w suchej substancji cukrów w stosunku do faz

ciekłych nierafinowanych. W suchej substancji faz ciekłych rafinowanych, otrzymanych z produktów przemiału ziarna zawartość składników niecukrowych wynosi od 0,7% do 0,9%, a więc niewiele przewyższa zawartości tych składników w hydrolizatach otrzymanych z przetwarzania skrobi rafinowanej jako surowca [Junk i Pancoast 1973]. Jest to dobry wynik, szczególnie, jeśli weźmie się pod uwagę fakt, że został osiągnięty przy jednokrotnej rafinacji węglem. W praktyce przemysłowej stosuje się dwukrotną, a niekiedy trzykrotną rafinację węglem aktywnym [Sroczyński 1972b].

Równoważnik glukozowy (DE) i skład węglowodanowy faz ciekłych rafinowanych (tabela 4) wskazują, że uzyskano hydrolizaty umożliwiające otrzymanie syropów niskoscukrzonych [wg PN-A-74760:1982], tj. o DE od 30 do 38 z podwyższoną zawartością maltozy. Są to tzw. syropy maltozowe. Najniższą wartość DE uzyskano dla hydrolizatu z ziarniaka (32,3), a najwyższą dla hydrolizatu z mąki (37,4). Podobna tendencja występuje w przypadku najważniejszego składnika węglowodanowego syropu maltozowego, czyli maltozy. Najniższą zawartością maltozy odznacza się hydrolizat z ziarniaka (20,2%), a najwyższą – hydrolizat z mąki (31,5%).

Tabela 4. Równoważnik glukozowy (DE) i skład węglowodanowy faz ciekłych rafinowanych
Dextrose equivalent (DE) and carbohydrate composition of refined liquid phases

Parametr		F a z a c i e k ł a u z y s k a n a z				
		ziarniaka (ok. 10 mm)	łomu (2,5÷5,6 mm)	kaszy (0,75÷1,25 mm)	kaszki (0,25÷0,75 mm)	mąki (< 0,25 mm)
Równoważnik glukozowy (DE)		32,3	34,3	35,0	36,4	37,1
Skład węglowodanowy [%]	Glukoza	10,1	7,9	7,9	10,6	10,5
	Maltoza	20,2	25,6	29,3	29,2	31,5
	Maltotrioza	10,9	15,0	13,1	11,1	12,0
	Maltotetraoza	10,0	12,1	12,0	11,5	10,9
	Maltopentaoza	5,8	7,1	6,2	5,6	4,9
	Maltoheksaoza	5,9	6,5	5,8	5,5	4,9

Otrzymane fazy stałe charakteryzowały się zbliżoną zawartością suchej substancji, od 29,2% do 34,6% (tabela 1). We wcześniejszej pracy [Zielonka i in. 2012 (tabela 3)] przedstawiono skład chemiczny suchej substancji fazy stałej, uzyskanej z przerobu ziarniaka i produktów jego przemiału.

Uzyskane wyniki wskazują na wyraźne różnice w składzie chemicznym w stosunku do

surowca, spowodowane enzymatyczną reakcją hydrolizy skrobi. Reakcję hydrolizy skrobi prowadzono bez wyodrębniania skrobi z komórek roślinnych. To powodowało, że w poszczególnych surowcach były zróżnicowane warunki dostępu enzymów amylolitycznych do skrobi. Dostępność dla enzymów zwiększała się w miarę wzrostu stopnia rozdrobnienia ziarna kukurydzy, co przejawiało się malejącą zawartością skrobi w uzyskanej fazie stałej. Najwyższą zawartością skrobi w suchej substancji (44,5%) charakteryzowała się faza stała otrzymana z ziarniaka, a najniższą (1,7%) – z mąki. Ze względu na sposób uzyskiwania fazy stałej – bez przemywania wodą – uzyskane produkty odznaczały się wysoką zawartością cukrów, pochodzących od roztworu hydrolizatów skrobi, od 55,9% do 60,8% suchej substancji dla produktów przemiału oraz 26,9% suchej substancji dla ziarniaka.

Procentowa zawartość białka [Zielonka i in. 2012 (tabela 4)] we wszystkich fazach stałych była wyższa niż w odpowiednich surowcach i w miarę wzrostu stopnia rozdrobnienia zwiększała się od 12,0% suchej substancji dla ziarniaka do 28,0% suchej substancji dla mąki. Wzrost procentowej zawartości białka w suchej substancji faz stałych, w stosunku do odpowiedniego surowca, wynosił od 19% dla ziarniaka do 338% dla mąki.

Procentowa zawartość tłuszczu [Zielonka i in. 2012 (tabela 5)] wynosiła od 0,7% do 6,0% suchej substancji i była wyższa w stosunku do odpowiednich surowców, od 55% w przypadku ziarniaka do 329% w przypadku kaszki.

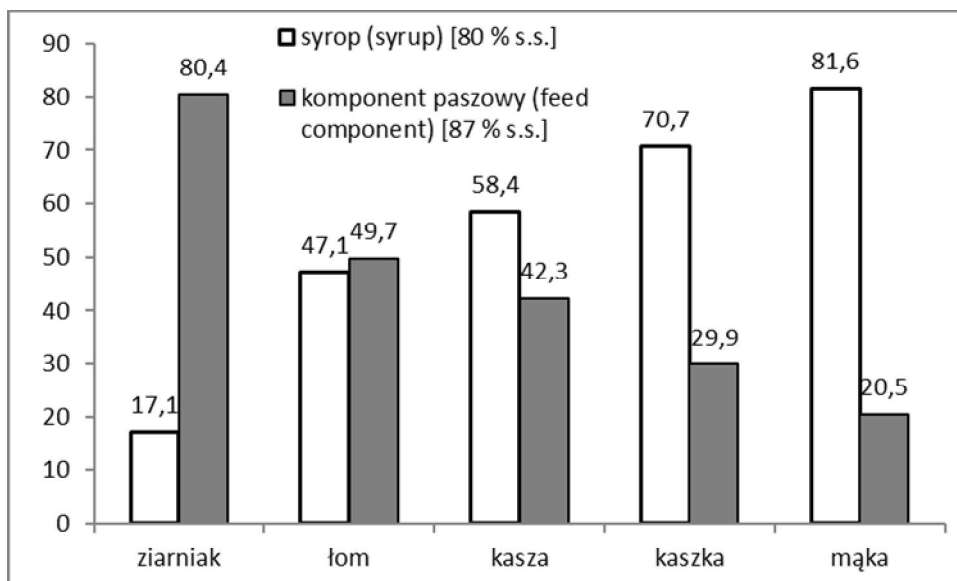
Badania laboratoryjne wykazały, że enzymatyczny hydrolizat skrobiowy o wymaganej jakości można uzyskać z każdego rodzaju stosowanego surowca, jednak wydajność produkcji syropu jest wyraźnie skorelowana ze stopniem rozdrobnienia surowca.

Badania w skali wielkolaboratoryjnej

Analogiczne badania przeprowadzono również w skali wielkolaboratoryjnej (powiększenie skali 4 razy, masa reakcyjna – 1200 g), szczególnie koncentrując się na wskaźnikach uzysku:

- syropu skrobiowego, otrzymanego na skutek zagęszczenia rafinowanej fazy ciekłej,
- amylolitycznego modyfikatu kukurydzianego (komponentu paszowego), otrzymanego na skutek wysuszenia fazy stałej.

Podobnie jak w badaniach laboratoryjnych, w badaniach wielkolaboratoryjnych w miarę zwiększania stopnia rozdrobnienia surowca kukurydzianego uzyskiwano stopniowo coraz większe masy fazy ciekłej. Zmiany najistotniejszych wskaźników, tj. uzysku syropu handlowego (80,0% s.s.) oraz uzysku amylolitycznego modyfikatu (87,0% s.s.) ze 100 kg surowca w zależności od stopnia rozdrobnienia surowca, przedstawiono na rysunku 3.



Rysunek 3. Wpływ stopnia rozdrobnienia ziarna kukurydzy na uzysk [kg] syropu skrobiowego (80% s.s.) i komponentu paszowego (87% s.s.) ze 100 kg surowca
The effect of grinding the corn yield [kg] of glucose syrup (80% d.m.) and the feed component (87% d.m.) of 100 kg of raw material

Wskaźnik uzysku syropu handlowego wykazuje tendencję wzrostową w miarę zwiększania stopnia rozdrobnienia ziarna kukurydzy, a wskaźnik uzysku amylolicznego modyfikatu kukurydzianego (komponentu paszowego) wykazuje tendencję malejącą. Najwyższą wydajność produkcji syropu skrobiowego uzyskano z przerobu mąki (81,6 kg ze 100 kg surowca), a najwyższą wydajność produkcji amylolicznego modyfikatu uzyskano z przerobu ziarniaka (80,4 kg ze 100 kg surowca).

Uzyskane wyniki w skali wielolaboratoryjnej potwierdzają dane uzyskane w skali laboratoryjnej. Im większy stopień rozdrobnienia surowca, tym większa wydajność produkcji syropu skrobiowego. Oznaczone w badaniach wielolaboratoryjnych wartości równoważnika glukozowego i skład węglowodanowy (tabela 5) są zbliżone do wyników uzyskanych w badaniach laboratoryjnych.

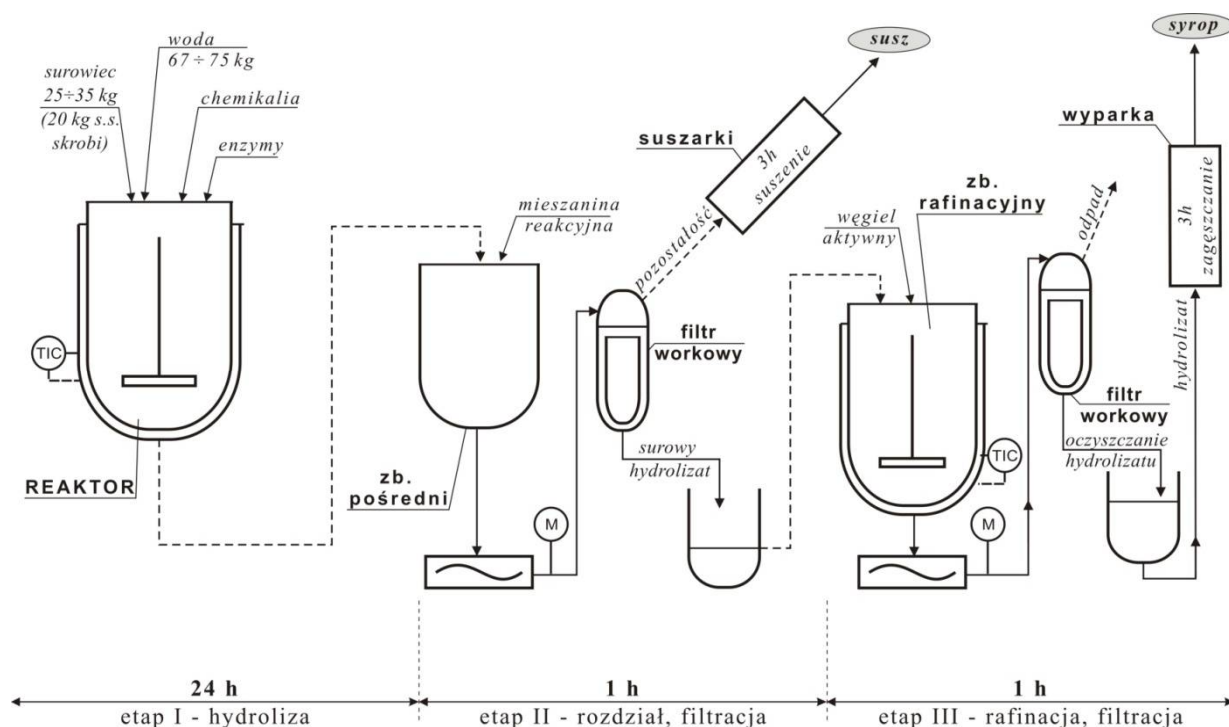
Tabela 5. Równoważnik glukozowy (DE) i skład węglowodanowy faz ciekłych rafinowanych – badania wielkolaboratoryjne
Dextrose equivalent (DE) and carbohydrate composition of liquid phases – large laboratory tests

Parametr		F a z a c i e k ł a u z y s k a n a z				
		ziarniaka (ok. 10 mm)	łomu (2,5÷5,6 mm)	kaszy (0,75÷1,25 mm)	kaszki (0,25÷0,75 mm)	mąki (< 0,25 mm)
Równoważnik glukozowy (DE)		29,4	33,0	36,9	38,0	37,2
Skład węglowodanowy [%]	Glukoza	7,7	8,4	10,9	13,0	11,1
	Maltoza	20,3	22,6	29,6	28,8	30,2
	Maltotrioza	11,0	12,1	11,2	10,2	9,8
	Maltotetraoza	11,3	10,9	11,2	10,3	10,3
	Maltopentaoza	6,2	5,7	4,3	3,4	3,5
	Maltoheksaoza	5,8	5,5	4,2	3,5	3,3

Badania w skali 1/4-technicznej

Przeprowadzono przerób bilansowy otrzymywania syropu skrobiowego i amylolitycznego modyfikatu kukurydzianego w skali 1/4-technicznej (masa reakcyjna – 100 kg). Przerób bilansowy prowadzono z użyciem wszystkich badanych surowców kukurydzianych. Dla potrzeb przeprowadzenia przerobu bilansowego opracowano schemat technologiczny (rysunek 4) i skompletowano niezbędną instalację. Hydrolizę skrobi poszczególnych surowców kukurydzianych prowadzono w reaktorze zbiornikowym, wyposażonym w płaszcz grzewczy, mieszadło wolnoobrotowe oraz układ zdalnego pomiaru i automatycznej regulacji temperatury. Rozdział mieszaniny reakcyjnej na fazę ciekłą i fazę stałą, a także filtrację fazy ciekłej realizowano w filtrze workowym. Zagęszczanie fazy ciekłej do postaci syropu prowadzono w jednodziałowej wyparce próżniowej. Fazę stałą suszono w suszarce komorowej.

Celem przerobu bilansowego było praktyczne sprawdzenie możliwości prowadzenia procesu technologicznego, w tym szczególnie parametrów inżynierskich (przygotowanie zawiesiny reakcyjnej, mieszanie, rozdział na fazy, utrzymywanie temperatury), i wyznaczenie wskaźników uzysku syropu skrobiowego i amylolitycznego modyfikatu kukurydzianego.



Rysunek 4. Schemat instalacji 1/4-technicznej
1/4-technical installation scheme

Pomimo znacznych różnic między właściwościami fizycznymi zawiesin tworzonych z użyciem poszczególnych surowców kukurydzianych, wszystkie mieszaniny reakcyjne zostały przygotowane właściwie i proces hydrolizy skrobi przebiegał prawidłowo (nie pojawiły się zlepy, praktycznie uniemożliwiające „działanie” enzymów). Biorąc pod uwagę łatwość i pewność przygotowania mieszaniny reakcyjnej oraz łatwość opróżniania zbiornika reakcyjnego, najkorzystniejszymi formami surowca okazały się grysy kukurydziane, a więc kasza i kaszka. Pewne trudności (zapychanie króćca wylotowego) wystąpiły przy opróżnianiu reaktora zbiornikowego po zakończonej reakcji hydrolizy w przypadku stosowania ziarniaka i w mniejszym stopniu przy stosowaniu łomu. Bardzo skutecznie funkcjonował układ pomiaru i automatycznej regulacji temperatury, który – w połączeniu z łopowym mieszadłem wolnoobrotowym – gwarantował wyrównaną temperaturę w mieszaninie reakcyjnej.

Przerób bilansowy w skali 1/4-technicznej potwierdził, obserwowaną w badaniach laboratoryjnych i wielolaboratoryjnych, tendencję zmian ilości uzyskiwanych faz w zależności od stopnia rozdrobnienia surowca kukurydzianego. W tabeli 6 przedstawiono wskaźniki uzysku ze 100 kg surowca: handlowego syropu skrobiowego (80% s.s.) i wysuszonej fazy stałej – amylolicznego modyfikatu.

Tabela 6. Wskaźniki uzysku – badania 1/4-techniczne
Yield indicators – 1/4 – technical tests

Parametr	Jedn. miary	S u r o w c e k u k u r y d z i a n e				
		Ziarniak (ok. 10 mm)	Łom (2,5÷5,6 mm)	Kasza (0,75÷1,25 mm)	Kaszka (0,25÷0,75 mm)	Mąka (< 0,25 mm)
Faza ciepla filtrowana						
• masa	[kg]	30,1	54,3	56,3	65,5	61,8
• zawartość suchej substancji	[%]	17,5	19,6	20,4	21,1	23,2
Syrop						
• masa	[kg]	7,0	13,6	14,5	18,2	19,8
• zawartość suchej substancji	[%]	74,6	77,3	78,0	75,8	72,4
<u>Uzysk syropu handlowego</u> (80% s.s.) ze 100 kg surowca	[kg]	21,8	49,2	53,1	68,7	67,6
Faza stała suszona						
• masa	[kg]	68,4	54,6	39,7	8,1	6,3
• zawartość suchej substancji	[%]	92,2	87,3	97,5	93,7	95,5
<u>Uzysk amylolicznego modyfikatu</u> (87% s.s.) ze 100 kg surowca	[kg]	72,5	54,8	44,5	33,0	26,0

Przerób bilansowy w skali 1/4-technicznej, w porównaniu z badaniami laboratoryjnymi i wielkolaboratoryjnymi, odznaczał się większymi stratami, od 3,7% do 10,8% masy mieszaniny reakcyjnej, gdy w badaniach laboratoryjnych straty wynosiły maksymalnie 1,5%. Kierunki zmian wskaźników uzysku syropu handlowego (80% s.s.) i wysuszonej fazy stałej – amylolicznego modyfikatu kukurydzianego (87% s.s.) potwierdziły się. W miarę stosowania surowca bardziej rozdrobnionego wzrasta uzysk syropu (od 21,8 kg do 68,7 kg ze 100 kg surowca), a maleje uzysk amylolicznego modyfikatu. Wyjątkowo, w przypadku przerobu mąki, uzyskano zaniżony, w porównaniu z badaniami laboratoryjnymi i wielkolaboratoryjnymi, wskaźnik uzysku syropu handlowego, co można tłumaczyć

wystąpieniem zwiększonych strat (10,8%).

Przeprowadzony przerób bilansowy w skali 1/4-technicznej wykazał prawidłowość przebiegu reakcji hydrolizy skrobi, potwierdził tendencję zmian ilości otrzymywanych faz w zależności od stopnia rozdrobnienia surowca kukurydzianego oraz skuteczność poszczególnych rozwiązań inżynierskich.

Modelowe założenia technologiczne

Wykorzystując wyniki dotychczasowych badań, w tym przerobu bilansowego w skali 1/4-technicznej oraz pozytywnej próby zastosowania przemysłowego filtra płytowego (powierzchnia filtracyjna 45 m²) do rozdziału faz [Zielonka i in. 2012], opracowano modelowe założenia technologiczne zrównoważonego przerobu kukurydzy. Istotą rozwiązania technologicznego, w przeciwieństwie do tradycyjnych metod otrzymywania hydrolizatów skrobiowych, jest prowadzenie hydrolizy skrobi bez potrzeby jej wyodrębnienia z komórki roślinnej oraz rozdział mieszaniny poreakcyjnej na dwie fazy:

- fazę ciekłą – przeznaczoną do otrzymywania hydrolizatu skrobiowego,
- fazę stałą – przeznaczoną do otrzymywania amylopolitycznego modyfikatu kukurydzianego.

Hydrolizę skrobi prowadzi się w sposób racjonalny, nie dążąc do całkowitego jej przekształcenia do cukrowców o niższej masie cząsteczkowej, bowiem niewielka jej część, która nie uległa temu przekształceniu (< 2,5% dla kaszy, kaszki, mąki), nie jest tracona; stanowi składnik amylopolitycznego modyfikatu. Dzięki takiemu postępowaniu nie ma potrzeby budowy krochmalni, a więc możliwe jest znaczne zmniejszenie kosztów inwestycyjnych, uproszczenie technologii oraz zmniejszenie ilości wytwarzanych ścieków i odpadów (w porównaniu z tradycyjną krochmalnią i syropiarnią łącznie). Rozwiązaniem innowacyjnym jest wykorzystanie cząstek roślinnych po enzymatycznej hydrolizie skrobi jako środka ułatwiającego filtrację, wskutek rozwinięcia ich powierzchni [Zielonka i in. 2012]. Tworzący się placek filtracyjny – którym są cząstki roślinne niemal w całości pozbawione skrobi – niewysładzany, a następnie suszony, stanowi trwały produkt, tj. amylopolityczny modyfikat, mogący znaleźć zastosowanie jako komponent paszowy lub składnik produktów spożywczych, charakteryzujący się stosunkowo wysoką zawartością cukrów i związaną z tym odczuwalną słodyczą. Założono maksymalizację uzysku syropu skrobiowego. Największy uzysk syropu zapewnia przerób mąki, jednakże ze względu na większą łatwość prowadzenia operacji mechanicznych (przygotowanie mieszaniny reakcyjnej, pompowanie, opróżnianie zbiornika, filtrowanie) wytypowano kaszkę (0,25–0,75 mm) jako surowiec do przerobu. Opracowano schemat technologiczny jednoczesnego

wytwarzania syropu skrobiowego oraz amyloolitycznego modyfikatu kaszki kukurydzianej, obejmujący następujące stacje: magazynowania surowca, hydrolizy skrobi (upłynnianie i scukrzanie), separacji, rafinacji i filtracji I, inaktywacji enzymów, rafinacji i filtracji II, wyparną, suszenia. W tabelach 7 i 8 przedstawiono parametry produktów gotowych: syropu skrobiowego (maltozowego) oraz amyloolitycznego modyfikatu kaszki kukurydzianej.

Tabela 7. Podstawowe parametry syropu skrobiowego (maltozowego)
Basic parameters of glucose syrup

Parametr	Syrop maltozowy
Postać	lepka ciecz
Barwa	słomkowa do jasnożółtej
Smak	słodki
Stężenia suchej substancji [%]	80,0
pH	5,0÷5,5
Zawartość popiołu w s.s.	≤ 0,5
Równoważnik glukozowy (DE)	35÷40
Skład węglowodanowy :	
Glukoza [%]	8÷12
Maltoza [%]	28÷34
Maltotrioza [%]	10÷13

Tabela 8. Podstawowe parametry amyloolitycznego modyfikatu kaszki
Basic parameters of amyloolitic modified corn

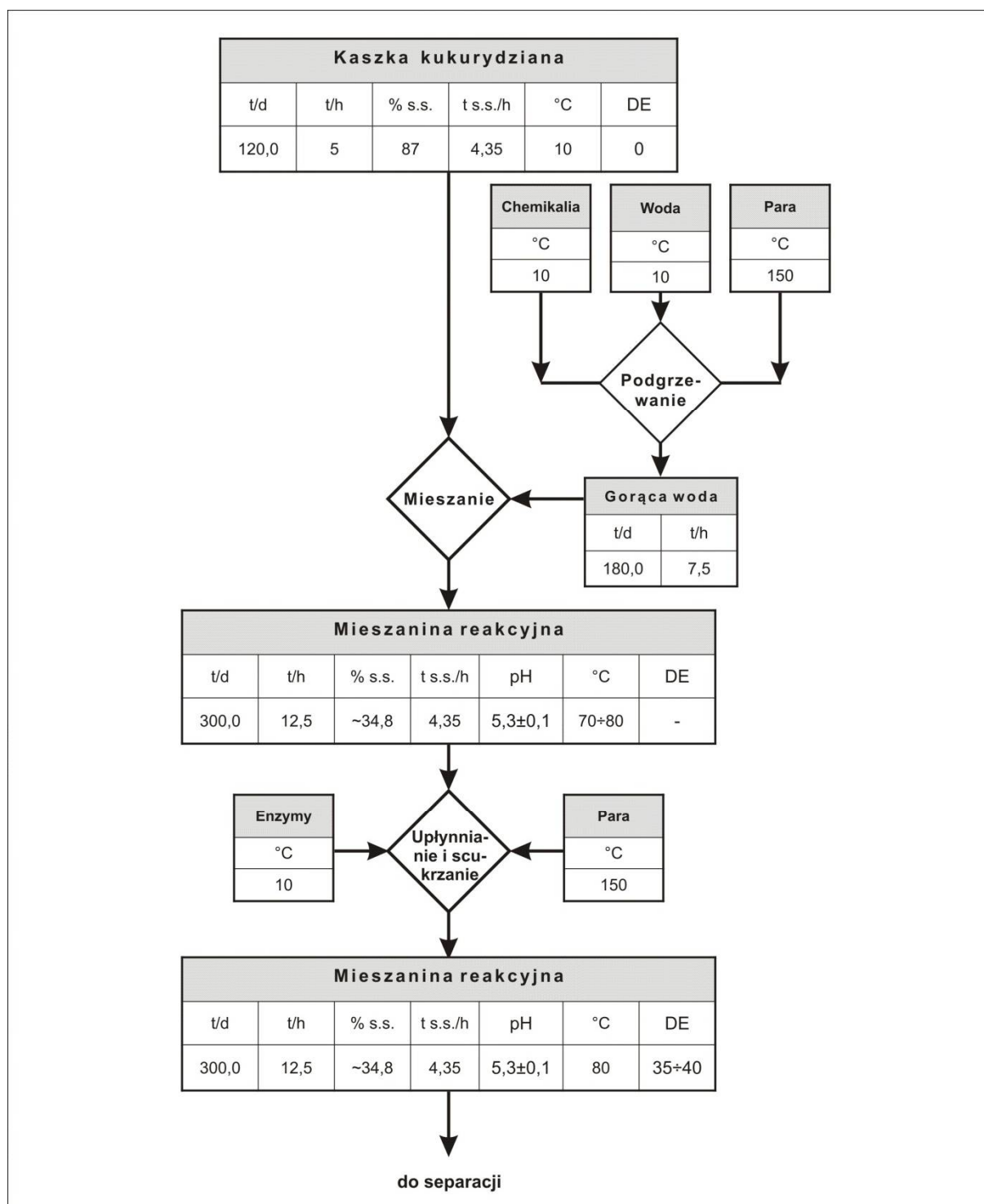
Parametr	Amyloolityczny modyfikat kaszki
Postać	drobne granulki
Barwa	kremowożółta
Smak	lekko słodki
Wilgotność [%]	≤ 13
Zawartość skrobi	1÷3
Zawartość cukrów	40÷55
Zawartość białka	20÷30
Zawartość tłuszczu	3÷5

Na rysunkach 5 i 5.1 przedstawiono ideowy schemat technologiczny z bilansem masowym zrównoważonego przerobu kaszki kukurydzianej. Schemat ideowy obejmuje

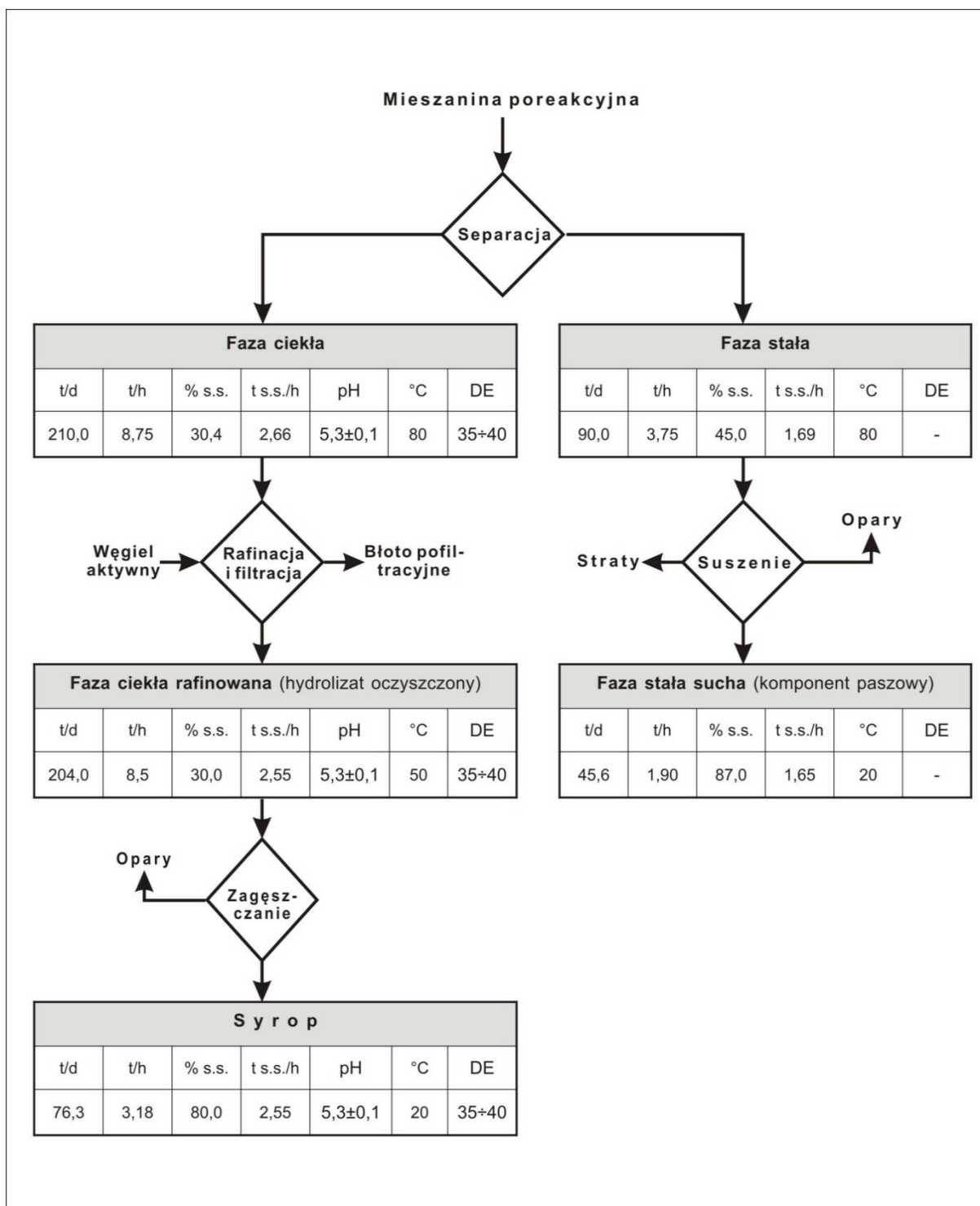
istotne procesy i operacje jednostkowe oraz główne strumienie mas. Znakiem graficznym procesu lub operacji jest romb, natomiast strumienie mas zaznaczono prostokątami. Bilans masowy sporządzono w odniesieniu do 1 doby oraz 1 godziny produkcji, uwzględniając ciągłość przebiegu wszystkich operacji i procesów.

Z przerobu 120 ton kaszki kukurydzianej (87% s.s.) na dobę uzyskuje się 76,3 tony syropu skrobiowego (80% s.s.) i 45,6 ton fazy stałej suszonej (87% s.s.), przeznaczonej do wykorzystania jako komponent paszowy lub składnik wyrobów spożywczych.

Na rozwiązanie, będące przedmiotem opracowanych założeń technologicznych, uzyskano prawa wyłączne, chronione patentem RP nr 218210 pt. *Sposób zrównoważonego przerobu ziarna kukurydzy*.



Rysunek 5. Schemat ideowy z bilansem masowym amylolytycznego przerobu kaszki kukurydzianej
Schematic diagram with the mas balance amylolytic processing of grinding corn



Rysunek 5.1. Schemat ideowy z bilansem masowym amylolitycznego przerobu kaszki kukurydzianej (c.d.)
Schematic diagram with the mas balance amylolitic processing of grinding corn (cont.)

WNIOSKI

1. Przeprowadzone badania technologiczne (skala laboratoryjna, wielkolaboratoryjna, 1/4-techniczna) umożliwiły scharakteryzowanie uzyskiwanych z ziarna kukurydzianego faz – tj. fazy ciekłej, przeznaczonej do otrzymywania syropu skrobiowego oraz fazy stałej, będącej amyloolitycznym modyfikatem surowca kukurydzianego, przeznaczonej do otrzymywania komponentu paszowego lub składnika produktów spożywczych – a także pozwoliły na określenie wskaźników uzysku poszczególnych gotowych produktów.
2. Wydajność produkcji syropu skrobiowego z ziarna kukurydzy i produktów jego przemiału jest wyraźnie skorelowana ze stopniem rozdrobnienia surowca. Im większy stopień rozdrobnienia, tym wyższa wydajność produkcji syropu skrobiowego.
3. Badania umożliwiły opracowanie modelowych założeń technologicznych, będących podstawą wykonania szczegółowego projektu technicznego, niezbędnego do zbudowania oddziału produkcyjnego, zapewniającego jednocześnie wytwarzanie syropu skrobiowego i amyloolitycznego modyfikatu kukurydzianego.
4. Ze względu na łatwość prowadzenia operacji mechanicznych (filtrowanie, pompowanie, przygotowanie mieszaniny reakcyjnej), dobrymi surowcami kukurydzianymi są: kaszka, kasza i łom. Jeśli uwzględni się wskaźnik uzysku syropu, to kaszka (0,25–0,75 mm) jest najkorzystniejszym surowcem do wytwarzania syropu skrobiowego.
5. Opracowana i sprawdzona w skali 1/4-technicznej zrównoważona technologia przerobu ziarna kukurydzy na syrop skrobiowy i amyloolityczny modyfikat kukurydziany może być jednym ze sposobów wykorzystania ziarna kukurydzy w naszym kraju.

PIŚMIENNICTWO

1. Achremowicz B. (2010). Produkcja skrobi kukurydzianej. Przegląd Zbożowo-Młynarski, 11, 2-6
2. Dzwonkowski W. (2007). Rynek skrobi ziemniaczanej w Polsce i Unii Europejskiej. Instytut Ekonomiki Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej, 1-46
3. Junk W. R., Pancoast H. M. (1973). Handbook of sugar. The Ave Publishing Company, Westpoint
4. Michalski T. (1997). Kukurydza jako surowiec dla przemysłu. Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych, 450, 201-217
5. Michalski T. (2012). Kukurydza – roślina z przyszłością. Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

6. Michalski T. (2014). Kukurydza w roku 2014 – ostrożny optymizm.
<http://www.farmer.pl/produkcja-roslinna/zboza/kukurydza-w-roku-2014>
7. Nowotny F. (1972). Właściwości fizyczne i chemiczne skrobi. W: Technologia przetwórstwa ziemniaczanego (red. F. Nowotny). Warszawa: WNT, III, 77-109
8. Pałasiński M. (1972). Gospodarcze aspekty ziemniaka przemysłowego w Polsce. W: Technologia przetwórstwa ziemniaczanego (red. F. Nowotny). Warszawa: WNT, I, 15-23
9. PN-A-74701:1978. Hydrolizaty skrobiowe – Metody badań
10. PN-A-74760:1982. Syropy skrobiowe
11. PN-EN ISO 10520:2002. Skrobia naturalna – Oznaczanie zawartości skrobi – Metoda polarymetryczna Ewersa
12. PN-EN ISO 1666:2000. Skrobia – Oznaczanie wilgotności – Metoda suszarkowa
13. PN-EN ISO 3188:2000. Skrobia i produkty pochodne – Oznaczanie zawartości azotu metodą Kjeldahla – Metoda miareczkowa
14. PN-EN ISO 3593:2000. Skrobia i produkty pochodne – Oznaczanie całkowitej zawartości popiołu
15. PN-EN ISO 3947:2001. Skrobie naturalne i zmodyfikowane – Oznaczanie całkowitej zawartości tłuszczu
16. PN-EN ISO 5498:1996. Produkty rolno-spożywcze – Oznaczanie zawartości włókna surowego
17. Rynek Ziemniaka, nr 42. (2015). Instytut Ekonomiki Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej – PIB
18. Słomińska L., Zielonka R., Jarosławski L. (2013). The unconventional single stage hydrolysis of potato starch. Polish Journal of Chemical Technology, 15 (3), 7-14
19. Sroczyński A. (1972a). Technologia krochmalnictwa ziemniaczanego. W: Technologia przetwórstwa ziemniaczanego (red. F. Nowotny). Warszawa: WNT, IV, 175-309
20. Sroczyński A. (1972b). Technologia produkcji syropu i glukozy. W: Technologia przetwórstwa ziemniaczanego (red. F. Nowotny). Warszawa: WNT, VIII, 378-495
21. Zielonka R., Jarosławski L., Słomińska L., Radke J. (2012). Wpływ fizycznej i amylolitycznej modyfikacji ziarna kukurydzy i produktów przemiału na zawartość wybranych składników. Acta Agrophysica, 19 (1), 215-225