

Lucyna SŁOMIŃSKA^{1,2}, Anna GRZEŚKOWIAK²

TECHNIKA MEMBRANOWA W PRODUKCJI HYDROLIZATÓW SKROBIOWYCH

Streszczenie. Prowadzono badania dotyczące zastosowania techniki membranowej w produkcji hydrolizatów skrobiowych. Stosowano membrany polisulfonowe o konfiguracji kapilarnej i ceramiczne o konfiguracji rurowej w procesie scukrzania maltodekstryn niskoscukrzonych metodą ultrafiltracji oraz badano proces mikrofiltracji hydrolizatów średnioscukrzonych.

MEMBRANE TECHNIQUE IN STARCH HYDROLYZATES PRODUCTION

Summary. Study concerning application of membrane technique in production of starch hydrolyzates were carried. Polysulfate membrane with hollow fiber configuration and ceramic membrane with tabular configuration were used in saccharification process of low-conversion maltodextrins. Microfiltration of medium-converted starch hydrolyzates was also studied.

1. Wprowadzenie

Technika membranowa stanowi ekonomiczną i ekologiczną alternatywę dla wielu konwencjonalnych procesów. W przypadku produkcji hydrolizatów skrobiowych technika membranowa znaleźć może zastosowanie w dwóch procesach:

¹ Uniwersytet Zielonogórski, Instytut Biotechnologii i Ochrony Środowiska, ul. Monte Cassino 21 b, 65-561 Zielona Góra

² Centralne Laboratorium Przemysłu Ziemniaczanego, ul. Armii Poznań 49, 62-030 Lu-
boń, e-mail: ls@man.poznan.pl

➤ scukrzaniu skrobi z wykorzystaniem reaktora membranowego, w którym proces prowadzony jest w sposób ciągły. Przez odpowiednio dobraną membranę przenika gotowy produkt nie wymagający dalszego oczyszczania, nie przenika natomiast enzym, którego działanie ograniczone jest jedynie do zbiornika reakcyjnego. Reaktor membranowy pozwala na połączenie dwóch procesów: hydrolizy i oddzielania produktu, przy czym zabieg oddzielania produktu od enzymu łączy się z zabiegiem odzysku enzymu umożliwiając jego powtórne wykorzystanie,

➤ filtracji hydrolizatów uzyskanych w tradycyjnej hydrolizie.

Tradycyjnie enzymatyczna depolimeryzacja skrobi do cukrów prostych, tj. glukozy i maltozy, prowadzona jest w sposób periodyczny przy zastosowaniu enzymu rozpuszczalnego.

Wadami klasycznych metod periodycznych są: brak powtarzalności, wysokie koszty inwestycyjne (duże zbiorniki, straty produkcyjne związane z ciągłym rozpoczęciem i kończeniem procesu), periodyczne stosowanie nowej dawki enzymu.

Usprawnienie procesu hydrolizy można otrzymać poprzez zastąpienie procesu periodycznego procesem ciągłym, np. przez zastosowanie enzymów unieruchomionych.

Nową propozycją prowadzenia ciągłej reakcji enzymatycznej jest proces z zastosowaniem enzymatycznych, recyrkulacyjnych reaktorów membranowych.

Zalety reaktorów membranowych to:

- ciągłość procesu,
- możliwość stosowania enzymów płynnych,
- eliminacja procesu inaktywacji enzymu i jego oddzielania,
- możliwość równoważenia utraty aktywności nową porcją świeżego enzymu,
- pełna automatyzacja reaktora,
- możliwość modyfikacji procesu przez regulację parametrów reakcji (temperatura, pH, stężenie substratu i enzymów, przepływ cieczy, powierzchnia membran).

Zastosowanie reaktorów membranowych ma swoje zalety, jednakże związane jest również z pokonaniem pewnych trudności, do których należą: częściowa dezaktywacja enzymu oraz ujemne skutki zjawiska polaryzacji stężeniowej.

Hydrolizaty skrobiowe muszą być poddawane oczyszczaniu celem usunięcia zanieczyszczeń takich, jak: tłuszcze i białka. Proces oczyszczania hydrolizatu prowadzony jest z zastosowaniem węgla sproszkowanego lub granulowanego. Odbywa się z reguły na filtrze ciśnieniowym z użyciem pomocy filtracyjnej.

Konwencjonalna filtracja ma pewne wady, do których zaliczyć można: zwiększenie odpadów poprodukcyjnych, które trudno zutilizować, trudności operacyjne (kontrola warstwy filtracyjnej), wysokie koszty filtracyjne, ograniczona wydajność klarowania.

Nowym sposobem oczyszczania hydrolizatów jest mikrofiltracja, która jest procesem bardziej efektywnym i wydajnym.

Charakteryzują ją następujące zalety:

- ekonomiczność procesu (niskie koszty),
- eliminacja ziemi krzemkowej,
- redukcja zużycia węgla i wymiennicy jonowych,
- niskie koszty obsługi,
- łatwość automatyzacji,
- wysoka jakość syropu (skład bakteriologiczny, klarowność, barwa),
- sterylność przesączu (w czasie procesu filtracji sok pozostaje bez kontaktu z powietrzem),
- brak zanieczyszczeń (mniejsza pozostałość pofiltracyjna),
- stała wydajność.

Celem badań były próby modernizacji i usprawnienia technologii występującej w przemyśle skrobiowym poprzez wprowadzenie techniki membranowej do procesu hydrolizy skrobi i filtracji hydrolizatów skrobiowych.

2. Materiały i metody

2.1. Substrat

Proces hydrolizy prowadzono stosując handlową maltodekstrynę niskoscukrzoną o DE 9,2. Procesowi membranowej filtracji ciśnieniowej poddawano płynny hydrolizat o 12-15 DE.

2.2. Enzym

W procesie hydrolizy wykorzystano pleśniową α -amylazę wytwarzaną przez szczep *Aspergillus oryzae* o aktywności 800 FAU/g (1FAU – ilość enzymu, która według standardowej metody f-my Novo Nordisk hydrolizuje 5,2 g skrobi na godzinę).

2.3. Membrany

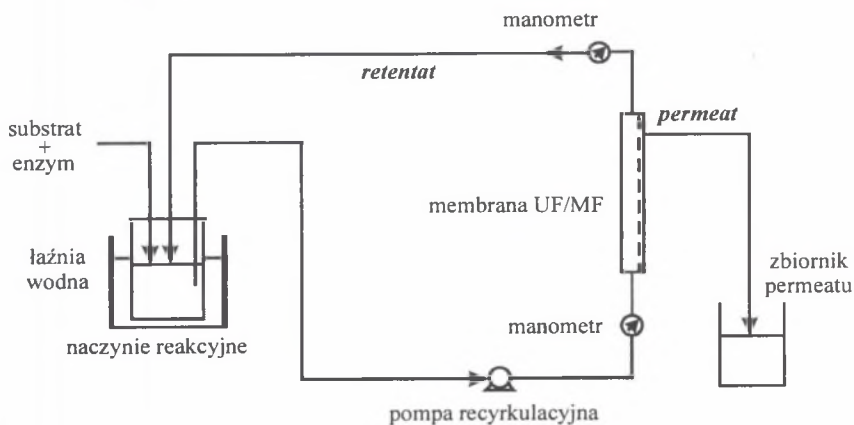
Stosowano membrany ceramiczne o konfiguracji rurowej oraz polisulfonową o konfiguracji kapilarnej.

2.4. Metodyka

Badania hydrolizy skrobi i filtracji hydrolizatów skrobiowych prowadzono przy zastosowaniu układu reakcyjnego pracującego w systemie przepływowym wyposażonego w membranę (rys. 1).

W procesie hydrolizy stosowano membrany o różnej konfiguracji (rurowa i kapilarna) i różnej zdolności rozdzielczej (3, 5, 6, 8, 15 kDa). Rozpuszczoną maltodekstrynę o stężeniu 33% s.s. poddawano działaniu α -amylazy przy stosunku substratu do enzymu 300:1. Proces prowadzono w temperaturze 55°C i pH 5,5. Ciśnienie transmembranowe wynosiło 0,1 MPa dla membrany kapilarnej i 0,5 MPa dla membrany o konfiguracji rurowej. W czasie hydrolizy prowadzono pomiar strumienia permeatu i określano jego skład węglowodanowy metodą HPLC (kolumna - Ostion LG/KS 0803).

Do filtracji stosowano membrany ceramiczne o zdolności rozdzielczej 300 kDa i wielkości porów 0,14 μm , 0,2 μm . Stężenie hydrolizatu o 12-15 DE wynosiło 32-33°Bx. Proces prowadzono w temperaturze 70°C. W permeacie oznaczano przezroczystość (dł. fali 720 nm) i wskaźnik barwy (dł. fali 400 i 720 nm).



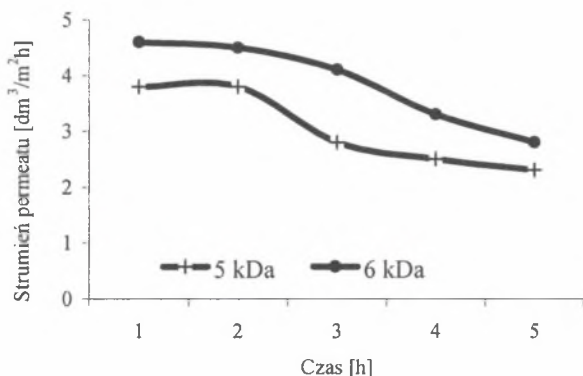
Rys. 1. Schemat układu reakcyjnego
Fig. 1. Schematic diagram of reaction system

3. Omówienie wyników i dyskusja

3.1. Hydroliza skrobi

3.1.1. Rodzaj membrany

Hydrolizę rozpuszczonej maltodekstryny prowadzono przy zastosowaniu membrany kapilarnej o zdolności rozdzielczej 6 kDa oraz rurowej o rozdzielczości 5 kDa (rys. 2). Mimo pięciokrotnie wyższego ciśnienia transmembranowego membrany rurowej (0,5 mPa) w stosunku do ciśnienia na membranie kapilarnej (0,1 MPa) strumień permeatu dla membrany kapilarnej był wyższy średnio o 0,5-1,5 $\text{dm}^3/\text{m}^2 \times \text{h}$. Z uwagi na większą przydatność w przemyśle membrany ceramicznej o konfiguracji rurowej dalsze badania prowadzono przy jej zastosowaniu.

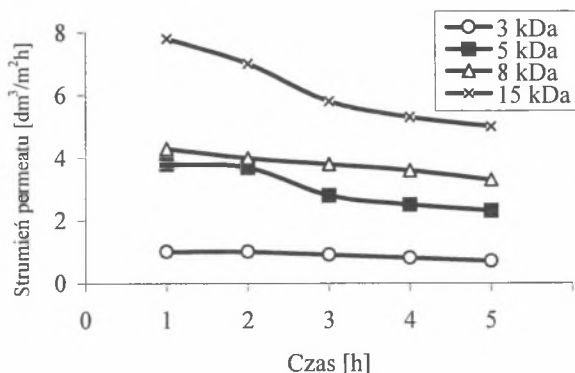


Rys. 2. Wpływ rodzaju membrany na szybkość wypływu permeatu

Fig. 2. Influence of membrane kind on permeate flux

3.1.2. Zdolność rozdzielcza membrany

Proces depolimeryzacji skrobi prowadzono przy zastosowaniu rurowej membrany ceramicznej o następujących zdolnościach rozdzielczych: 3, 5, 8, 15 kDa (rys. 3). Strumień permeatu dla membran o rozdzielczości 5 i 8 kDa był zbliżony – różnica wynosiła 0,3-1,0 $\text{dm}^3/\text{m}^2 \times \text{h}$. Najbardziej korzystne wyniki uzyskano dla membrany o rozdzielczości 15 kDa, jednakże przy jej zastosowaniu uzyskiwano hydrolizat o 10% niższej zawartości maltozy w stosunku do ilości maltozy występującej w hydrolizacie pozyskanym przy użyciu membran 5 i 8 kDa.



Rys. 3. Wpływ zdolności rozdzielczej membrany na wielkość strumienia permeatu

Fig. 3. Effect of membrane cut-off on permeate flux

3.1.3. Współczynnik retencji maltozy w hydrolizacie

Wyznaczono wartości współczynnika retencji maltozy dla membrany o zdolności rozdzielczej 3, 5, 8, 15 kDa po 3 h hydrolizy. Wyniki wskazują, że współczynnik retencji składnika hydrolizatu przez membranę malał w miarę wzrostu wielkości por membrany. Zależność ta kształtowała się następująco: dla 3 kDa – 23%, 5 kDa – 21%, 8 kDa – 9%, 15 kDa – 3%.

3.1.4. Skład węglowodanowy

Określano skład węglowodanowy retentatów i permeatów uzyskanych w wyniku procesu cukrzania skrobi. Po 2 h hydrolizy permeat, w przeciwieństwie do retentatu, nie zawierał już cukrów wyższych, natomiast zawartość maltozy była o kilka procent wyższa. Przykładowo przedstawiono skład węglowodanowy hydrolizatu uzyskanego po 3 h hydrolizy prowadzonej przy zastosowaniu membrany o zdolności rozdzielczej 5 kDa.

Tabela 1

Skład węglowodanowy permeatu i retentatu

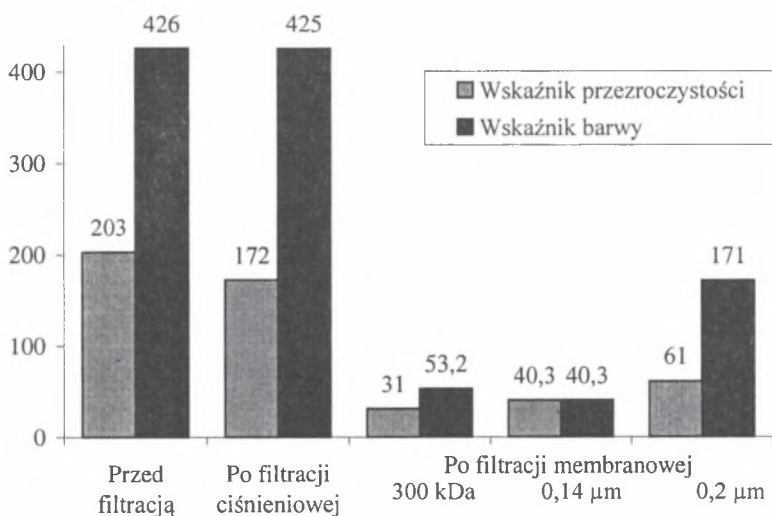
Strumień	G ₁	G ₂	G ₃	G ₄	G ₅	G ₆	G ₇	G ₈	G _n
Permeat (%)	6,4	61,3	20,3	1,6	2,7	3,2	3,2	1,3	0,0
Retentat (%)	6,6	57,8	15,9	1,0	3,2	4,0	2,8	2,0	6,7

G₁ – G_n – ilość reszt glukozywych

3.2. Filtracja hydrolizatu skrobiowego

3.2.1. Jakość filtratów

Hydrolizat skrobiowy o 12-15 DE poddawano filtracji membranowej w temperaturze 70°C w stałych warunkach ciśnieniowych. Wyniki wskaźnika przezroczystości i barwy filtratu uzyskanego w procesie z zastosowaniem membran o zdolności rozdzielczej 300 kDa oraz wielkości porów 0,14 μm , 0,2 μm porównano z wynikami uzyskanymi z filtracji ciśnieniowej prowadzonej w warunkach przemysłowych (rys. 5). Badania wykazały nieznaczne obniżenie wskaźnika barwy i przezroczystości w hydrolizacie po filtracji przemysłowej. Natomiast mikrofiltracja hydrolizatów skrobiowych spowodowała 5-7-krotne poprawę wskaźnika przezroczystości oraz 3-11-krotne wskaźnika barwy hydrolizatu.

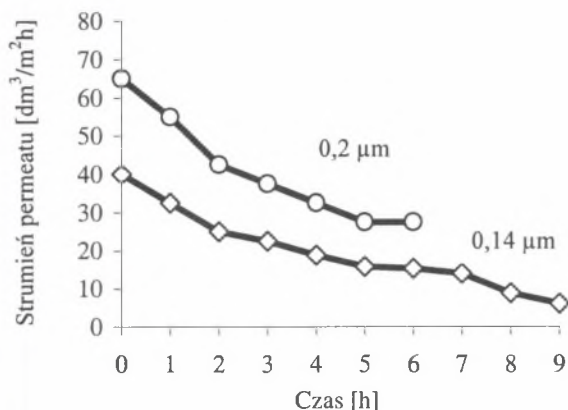


Rys. 4. Wpływ rodzaju filtracji na jakość filtratów

Fig. 4. The influence of filtration kind on filtrates quality

3.2.2. Proces foulingu

Prowadzono filtrację hydrolizatu na membranach o zdolności rozdzielczej 0,14 μm i 0,2 μm w temperaturze 70°C. W miarę upływu czasu następowało obniżenie strumienia przepływu przesącza. W ciągu dwóch pierwszych godzin filtracji obserwowano najbardziej gwałtowny jego spadek (do 75% wartości początkowej).



Rys. 5. Wpływ czasu filtracji na strumień permeatu
 Fig. 5. Effect of filtration time on permeate flux

4. Wnioski

1. Membrana ceramiczna o zdolności rozdzielczej 5 kDa była najkorzystniejszą w procesie scukrzania skrobi z uwagi na wielkość otrzymanego permeatu oraz wysoką zawartość w nim maltozy.
2. Filtracja membranowa hydrolizatów skrobiowych w stosunku do filtracji prowadzonej w warunkach przemysłowej pozwoliła na uzyskanie hydrolizatów o wyższej jakości – bardziej przezroczystego i mniej zabarwionego.

Literatura

1. Bodzek M., Bohdziewicz J.: Zastosowanie technik membranowych w niektórych procesach biochemicznych, *Biotechnologia*, 1994, (52), 2, 114-137.
2. Cuperus P.F., Nijhuis H.H.: Applications of membrane technology to food processing, *Trends in Food Science and Technology*, 1993, (4), 9, 277-282.
3. Karlsson H.O.E., Trägårdh G.: Applications of pervaporation in food processing, *Trends in Food Science and Technology*, 1996, (7), 78-83.
4. Paulson D.J., Wilson R.L., Spatz D.: Crossflow Membrane Technology and Its Applications, *Food Technology*, 1984, 77-87, 111.
5. Prazers D.M.F., Cabral J.M.S.: Enzymatic membrane bioreactors and their applications, *Enzyme Microb. Technol.*, 1994, (16), 738-750.

6. Rautenbach R.: *Procesy membranowe*. WNT, Warszawa 1996.
7. Sims K.A., Cheryan M.: Continuous Saccharification of Corn Starch in a Membrane Reactor. Part I, II, *Starch/Stärke*, 1992, (44), 9, 341-348.
8. Sims R.L.: Applications of Membrane Filtration in Corn Wet Milling, *The Starch Conference*, Detmold, 1997.
9. Singh N., Cheryan M.: Membrane Technology in Corn Refining and Bioproduct-Processing, *Starch/Stärke*, 1998, (50), 1, 16-23.

Abstract

Membrane processing is relatively new unit operation both in the production of starch hydrolyzates and their filtration. Continuous recycling membrane reactors enable hydrolysis products with simultaneous recycling of undigested substrate and enzymes between ultrafiltration module and enzymes reactor. In consequence, the enzymes molecules are recovered and can be reused in successive reactions. Simultaneous, low molecular weight products can be continuously removed with permeate solution. Microfiltration reduces consumption of carbon and eliminates diatomaceous earth.

The aim of the study was the attempt of the modernisation and improvement of technology existing in starch industry through introduction of membrane technique into process of starch hydrolysis and filtration of starch hydrolyzates.

Starch hydrolysis was made with ceramic membranes in tabular configuration with molecular cut-off size 3, 5, 8, 15 kDa and polysulfate membrane with hollow fiber configuration with molecular cut-off size 5. Experiments were carried out with fungal alpha amylase in temperature 55°C and pH 5.5. The qualitative and quantitative distribution of carbohydrates were measurement by High Performance Liquid Chromatography. The influence of membrane kind, a molecular weight cut-off, rejection of maltose and carbohydrate composition of permeate and retentate were measured.

Microfiltration of starch hydrolysates was conducted with application of ceramic membranes at molecular cut-off 300 kDa, 0.14 μm and 0.2 μm . Filtration temperature was 70°C. Turbidity and colour of filtrates were measured by calorimetric method.

Research indicate that the most suitable for saccharification of starch was ceramic membrane with cut-off 5 kDa. The membrane allow to receive high permeate flux with high maltose content with its high rejection.

Membrane filtration in relation to traditional filtration gives hydrolyzates with higher quality – better turbidity and lower colour.