

Využití lignocelulózových odpadních materiálů pro fermentační účely

Prof. Ing. G. BASAŘOVÁ, DrSc., Ing. JANA PELECHOVÁ, CSc., Ing. JIŘÍ UHER, CSc., Vysoká škola chemicko-technologická, Praha

Klíčová slova: lignocelulóza, celulóza, hydrolýza, fermentace, krmné droždí, ethanol

Na katedře kvasné chemie a bioinženýrství se již několik let zabýváme fermentačním zhodnocením a izolací některých významných složek přítomných v lignocelulózových odpadních materiálech, jako je dřevo, zemědělské odpady, některé třídy sběrového papíru a biomasa odpadající při těžbě dřeva.

Ve spolupráci s katedrou organické technologie VŠCHT řešíme hydrolýzu některých lignocelulózových materiálů bezvodou kyselinou fluorovodíkovou s následnou hydrolýzou kyselinou sírovou.

V poloprodučním měřítku na improvizovaném zařízení byl ověřen způsob expanzního zpracování dřevní štěpky z vybraných listnáčů a jehličnanů. Expanzní produkt byl zhodnocen stanovením uvolněných složek (celulosy, hemimicelulosy a ligninu). Získané výsledky byly srovnatelné s firemní dokumentací JOTECH - TECHTROL.

Při komplexním zpracování lignocelulózových odpadních materiálů na mikrobiální biomasu nebo primární či sekundární metabolity se často setkáváme s problematikou inhibice a užitizace jednotlivých složek substrátu. V důsledku technologického procesu hydrolýzy by bez předcházející úpravy hydrolýzátu, uvažovaného pro fermentační zpracování, docházelo ve většině biotechnologických procesů k substrátové inhibici. V první fázi se proto studují jednotlivé uhlíkaté zdroje, zda je mikroorganismus využívá, jakou rychlostí a v jakém pořadí, pokud jde o směsný substrát. V druhé fázi se pak specifikují další látky, které jsou potenciálními inhibitory. Ve třetí fázi se studuje na modelových médiích působení různých koncentrací zjištěných látek na kinetické a stechiometrické parametry fermentačního procesu.

Pro vlastní technologii, která je ve většině případů reprezentována buď jednorázovým, nebo kontinuálním procesem, je důležité studium interakcí jednotlivých složek média. Tato fáze je metodicky dosti obtížná, neboť představuje studium dynamiky změn vyvolaných po přidavku jedné ze složek média.

Pro řešení problematiku — využití odpadních lignocelulózových materiálů pro fermentační účely — jsme měli k dispozici několik typů hydrolýzátů:

- hydrolýzát odpadního dřeva připravený perkolační hydrolýzou zředěnou kyselinou sírovou, charakter převážně hexosový, téměř s 50 % glukosy z přítomných monosacharidů (provenience bulharská),

- hydrolýzát pšeničné slámy získaný hydrolýzou zředěnou kyselinou sírovou za zvýšeného tlaku a teploty;

obsah pentos (xylosy a arabinosy) byl asi 10krát vyšší než obsah glukosy,

- hydrolýzát novinového papíru připravený beztlakovou hydrolýzou bezvodou kyselinou fluorovodíkovou; v tomto hydrolýzátu, převážně hexosového charakteru, bylo po tlakové dohydrolýze zředěnou kyselinou sírovou získáno přes 60 % glukosy z přítomných monosacharidů,

- hydrolýzát připravený kontinuální hydrolýzou bukových pilin koncentrovanou kyselinou sírovou s vysokým obsahem xylosy a arabinosy [ze Státního dřevarského výzkumného ústavu v Bratislavě].

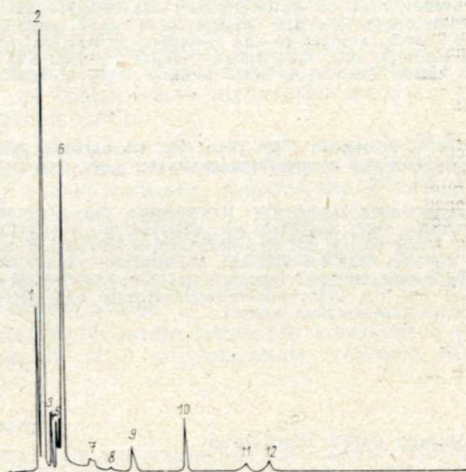
Při kultivacích kvasinek rodu *Candida* (*C. utilis*, *C. tropicalis*, *C. guilliermondii*) pro produkci krmného droždí se potvrdila dobrá využitelnost zvláště hexosových sacharidů a zřejmě i jiných uhlíkatých látek obsažených v hydrolýzátech (např. aldonových kyselin). Při kontinuálních procesech s kvasinkou *C. utilis* 103 byly dosahovány poměrně vysoké výtěžnosti, průměrně 58 % sušiny vztaženo na využitě redukcující látky. Růst kvasinek byl limitován substrátem. Nižší výtěžky byly získány u hydrolýzátů slámy (45–50 %). Hydrolýzáty bukových pilin se pro naše kvasinkové kmeny prakticky neosvědčily, protože obsahují poměrně vysokou koncentraci 2-furan-karbaldehydu (0,320 % hm) a některých kationtů, zvláště vápníku, draslíku, hořčíku a železa.

Pro kultivace zaměřené na produkci ethanolu z hydrolýzátu novinového papíru jako jediného zdroje uhlíku (hydrolýzáty byly zahuštěny asi na 12 % hm red. látek), byly na základě auxonografických testů a adaptací vybrány původně lihovarské kvasinky *Saccharomyces cerevisiae* Hansen SI 100 a *S. cerevisiae* Hansen Pirna (produkční kvasinka pro výrobu sulfitového lihu) a dále *S. uvarum* CCY 48–76. Nejlepší koeficient výtěžnosti ethanolu $Y_E = 0,51$ (tj. 79,6 % teor. výtěžku) byl získán kvasinkou *S. uvarum* v laboratorním fermentoru za 24 h. Složení jednotlivých destilačních frakcí je uvedeno v obr. 1 a 2 a v tabulce 1 a 2. Analytické zhodnocení bylo provedeno plynovou chromatografií na přístroji Carlo Erba Eractovap 2450 D.

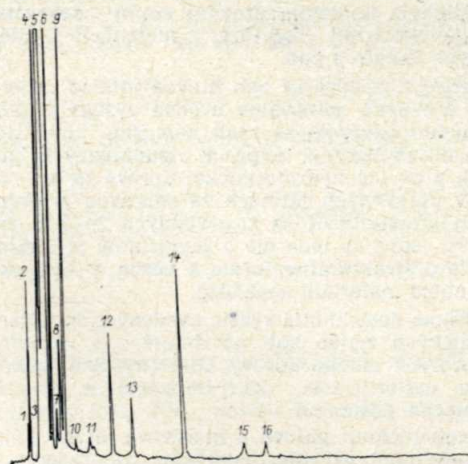
V poslední době vystupuje do popředí problematika využití lesní fytohmasy odpadající při těžbě dřeva. Jedná se o tzv. nehrubí (větve a vršky stromu), které jako těžební odpad zůstává většinou bez užitku v lese. Tím se zhoršuje stav lesních porostů, zvyšuje riziko požárů a snižuje rekreační a estetický účín lesa. Ročně se jedná v ČSSR asi o 6 miliónů m³ hmoty.

V rámci DÚ VI-6-3/10 „Obsahové látky populací lesních dřevin“ jsme se na naší katedře zabývali problematikou možnosti využití uvedeného těžebního odpadu pro rozšíření surovinové základny fermentačního průmyslu.

Vycházeli jsme z předpokladu, že je nutno uvedený problém řešit komplexně a pokud možno jako bezodpadovou technologii.



Obr. 1. Destilační frakce ethylalkoholu (destilační rozmezí 81–83 °C)



Obr. 2. Destilační frakce ethylalkoholu (destilační rozmezí 83–95 °C)

Nově vypracovaný způsob předpokládá štěpkování těžebního odpadu a separaci jehličí a dřevné štěpky. Dřevní štěpka může být po předcházející extrakci silic z pryskyřic zpracována expanzní technologií, hydrolyzována nebo použita na výrobu aglomerovaných materiálů, popřípadě použita jako palivo.

Značnou pozornost s ohledem na komplexnost řešené problematiky jsme věnovali jehličí dominantních dřevin v našich lesních porostech, a to smrku (*Picea excelsa* L.) a borovici lesní (*Pinus silverotris* L.), u kterých při těžbě reprezentuje asi 20–25 % z uvedeného těžebního odpadu. Za poslední čtyři roky jsme u jehličí těchto dřevin sledovali v závislosti na vegetační fázi, stáří kultury a stanovišti obsah vybraných biologicky aktivních složek jako je chlorofyl, β -karoten, vitamíny C, E, K a silice.

Na základě získaných poznatků o zastoupení jednotlivých složek v jehličí uvedených dřevin jsme vypracovali na naší katedře bezodpadovou technologii, která umožňuje plné využití odpadající chvojky při těžbě dřeva.

Tabulka 1. Destilační frakce ethylalkoholu (destilační rozmezí 81–83 °C)

Číslo zóny	Název složky	Zastoupení v % hm.
1	x_1	—
2	x_2	—
3	x_3	—
4	methylalkohol + acetaldehyd	0,097
5	ethylalkohol	99,468
6	isopropylalkohol	0,059
7	n-propylalkohol	0,007
8	octan ethylnatý	0,011
9	isobutylalkohol	0,06
10	x_4	—
11	n-butylalkohol	0,07
12	x_5	—
13	d-amylalkohol	0,024
14	isoamylalkohol	0,093
15	n-amylalkohol	0,007
16	hexylalkohol	0,01

vých složek v jehličí uvedených dřevin jsme vypracovali na naší katedře bezodpadovou technologii, která umožňuje plné využití odpadající chvojky při těžbě dřeva.

Jehličí oddělené od štěpky přichází do drtiče, kde je mechanicky narušeno a potom podrobeno buď destilaci vodní párou, přičemž se izolují cenné silice, nebo extrakcí ethanolom s následným zahuštěním extraktu na vakuové odparce, přičemž je hlavním produktem vitamínchlorofylový koncentrát.

Izolovaná silice se dále rafinuje, frakcionuje, detepnuje, popřípadě stabilizuje podle požadavků průmyslových odvětví, kde nachází uplatnění, tj. zejména v potravinářském průmyslu, při výrobě mýdla, pracích prostředků, výrobků bytové chemie, kosmetice apod. V poslední době jsme ze silice smrku izolovali některé monoterpenické alkoholy a aldehydy, které vykazují vysoké antimikrobiální účinky (geraniol, terpineol, linalool, borneol a další). V minulém roce jsme uvedené látky úspěšně ověřili v kosmetických výrobcích, v letošním roce uskutečníme jejich ověření v oblasti veterinárních léčiv.

V průměru z jedné tuny zeleného odpadu jehličnatých dřevin lze izolovat 2–5 kg silic. Destilační zbytek, tj. jehličí zbavené silic, je možno použít ke krmeným účelům, vzhledem k tomu, že byl odstraněn limitující faktor, tj. silice, které jinak působí negativně na mikroflouru zažívacího traktu hospodářských zvířat.

Jehličí se dále stává cennou surovinou pro výrobu vitamínchlorofylových koncentrátů, které nacházejí stále větší uplatnění v potravinářském průmyslu a ve výrobě krmiv. Tak např. vitamínchlorofylový koncentrát získaný extrakcí technické zeleně ze smrku a borovice s vysokým obsahem β -karotenu, vitamínu C, K, E, sterolů a dalších biologicky aktivních látek se dnes již běžně používá při výrobě mýdel, pracích prostředků a výrobků bytové chemie.

Zbytek po extrakci ethanolom se po odstranění rozpuštědla běžně zkrmuje podobně jako zbytek po destilaci.

Tabulka 2. Destilační frakce ethylalkoholu (destilační rozmezí 83–95 °C)

Číslo zóny	Název složky	Zastoupení v % hm.
1	methylalkohol + acetaldehyd	0,072
2	ethylalkohol	99,445
3	isopropylalkohol	0,02
4	n-propylalkohol	0,043
5	octan ethylnatý	0,029
6	isobutylalkohol	0,18
7	n-butylalkohol	0,018
8	d-amylalkohol	0,056
9	isoamylalkohol	0,073
10	n-amylalkohol	0,008
11	n-hexylalkohol	0,017
12	x	—

laci vodní párou při izolaci silic, takže se jedná v obou případech o bezodpadovou technologii.

Popsaný způsob využití jehličí odpadajícího při těžbě lesních dřevin je kryt třemi autorskými osvědčeními a je v současné době realizován v JZD Pokrok Posázaví v Jílovém u Prahy, které v tomto směru s naší katedrou již několik let spolupracuje.

Basařová, G. - Pelechová, J. - Uher, J.: Využití lignocelulózových odpadních materiálů pro fermentační procesy. Kvas. prům. 31, 1985, č. 7—8, s. 174—176.

Na různých typech hydrolyzátů odpadních lignocelulózových materiálů byla po podrobném analytickém zhodnocení a vhodné úpravě hydrolyzátů sledována produkce kvasničné biomasy a ethanolu. Se zřetelem na komplexní využití těchto materiálů byly ze zbytkové fytomasy izolovány silice, chlorofylovitaminerové extrakty a další biologicky aktivní komponenty.

Басаржова, Г., Пелехова, Я., Угер, И.: Использование лигноцеллюлозных отходов метариалов для процессов ферментации. Квас. прум. 31, 1985, № 7—8, стр. 174—176.

На различных типах гидролизатов отходов лигноцеллюлозных материалов после подродной аналитической оценки и подходящей обработки гидролизатов иссле-

довалась продукция дрожжевой биомассы и этанола. С учетом комплексного использования этих материалов из остаточной фитомассы были изолированы эфирные масла, хлорофилловитаминные экстракты и другие биологические активные компоненты.

Basařová, G. - Pelechová, J. - Uher, J.: Utilization of Lignocelluloses Wastes in Fermentation Processes. Kvas. prům. 31, 1985, No. 7—8, pp. 174—176.

The production of yeast biomass and ethanol was tested on various hydrolysates of lignocelluloses waste materials. Before a microbial cultivation the hydrolysates were analysed and pretreated. With respect to the complex utilization of these materials essential oils, chlorophyll-vitamins extracts and further biological active components were isolated from a residual phytomass.

Basařová, G. - Pelechová, J. - Uher, J.: Ausnutzung von Lignozellulose-Abfällen für Fermentationsprozesse. Kvas. prům. 31, 1985, Nr. 7—8, S. 174—176.

Auf verschiedenen Typen der Hydrolysate der Lignozellulose-Abfälle wurde nach ausführlicher analytischer Auswertung und geeigneter Aufbereitung der Hydrolysate die Produktion der Hefebiomasse und des Äthanols verfolgt. Mit Hinsicht auf die komplexe Ausnutzung dieser Materiale wurden aus der Rest-Phytomasse die ätherischen Öle, die Chlorophylovitaminextrakte und weitere biologisch aktive Komponenten isoliert.