

**WIOLETTA DYNKOWSKA****DANUTA BOROS**Samodzielna Pracownia Oceny Jakości Produktów Roślinnych  
Instytut Hodowli i Aklimatyzacji Roślin, Radzików

## Czynniki warunkujące przydatność ziarna różnych zbóż do produkcji energii odnawialnej — przegląd literatury

### Factors determining the utilization of various cereal grains for production of renewable energy — a review

Możliwość wykorzystania zbóż do produkcji bioetanolu sięga początku XX wieku i uaktualnia się z każdorazową podwyżką cen ropy naftowej na giełdach światowych, a co za tym idzie, z podwyżkami cen paliw płynnych. Większe ostatnio zainteresowanie bioetanolem jako substytutem paliw samochodowych wiąże się również z czynnikami ekologicznymi, gdyż chemia spalania etanolu wyraźnie wskazuje ten związek jako przyjazny dla środowiska. Ponieważ bioetanol to produkt końcowy fermentacji glukozy, należy bacznie przyjrzeć się czynnikom wpływającym w sposób korzystny bądź niekorzystny na konwersję skrobi z ziarna zbóż i w efekcie na końcową wydajność samej produkcji. Celem niniejszej pracy było porównanie przydatności różnych gatunków zbóż do produkcji bioetanolu.

**Słowa kluczowe:** bioetanol, zboża, fermentacja, skrobia

Possibility of cereals utilization for bioethanol production has been discussed since the beginning of the 20<sup>th</sup> century and it comes to the fore with every increase in price of petroleum on the world market. Current interest in bioethanol as petrol substitute for road transport vehicle is also related to the ecological factors since the chemistry of ethanol combustion is considered to be environmentally friendly. Bioethanol is the end-product of glucose fermentation, thus it is recommended to search for the factors effecting the conversion of starch from various cereals, resulting in the final yield of the production itself. The objective of this article was to compare the suitability of various cereals for bioethanol production.

**Key words:** bioethanol, cereals, fermentation, starch

#### WSTĘP

Stale powiększający się rynek zbytu środków transportu powoduje coraz większe zapotrzebowanie na paliwa. Pociąga to za sobą z jednej strony zwiększoną eksploatację złóż ropy naftowej, z drugiej zaś powstawanie w wyniku spalania paliw płynnych dużych

ilości dwutlenku węgla (CO<sub>2</sub>), a także innych związków powodujących dalsze pogłębianie się zmian klimatycznych, przede wszystkim zwiększenie efektu cieplarnianego. Nie bez znaczenia jest również fakt, iż paliwa kopalne są nieodnawialnymi źródłami energii i wykorzystywane w sposób nieracjonalny mogą szybko ulec wyczerpaniu. Coraz wyższe ceny ropy na rynkach światowych to kolejny argument do poszukiwań innych rozwiązań problemu transportu i związanego z nim rynku paliw płynnych. Międzynarodowy kryzys naftowy w 1970 roku przyczynił się do większego zainteresowania etanolem jako paliwem samochodowym. Nie był to jednakże pomysł nowy, już w 1908 roku Henry Ford uważał roślinny etanol za paliwo przyszłości (Cornfine i in., 2006). Etanol jako paliwo jest znacznie bardziej przyjazny dla środowiska niż dotychczas stosowane produkty otrzymywane z ropy naftowej. Spaliny etanolu są, bowiem mniej toksyczne niż te powstające w wyniku stosowania benzyny czy oleju napędowego. W przeciwieństwie do benzyny etanol jest paliwem natlenionym, gdzie tlen stanowi prawie 35% masy cząsteczki. Podczas jego spalania powstaje mniej tlenków azotu, tlenku węgla i ozonu, a także zmniejszona jest emisja CO<sub>2</sub> do atmosfery (Demirbas, 2005). Badania brazylijskie wykazały iż zastąpienie ropy naftowej etanolem zmniejszyło emisję CO<sub>2</sub> do atmosfery o blisko 15% całkowitej emisji tego gazu z paliw (De Carvalho Macedo, 1998). Brak zanieczyszczeń siarką dodatkowo eliminuje emisję tlenków siarki odpowiedzialnych za zjawisko kwaśnych deszczy. Etanol może być używany samodzielnie jako paliwo lub jako dodatek do benzyn, podnosząc ich liczbę oktanową a tym samym ich jakość.

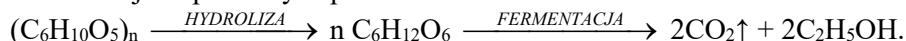
Kierując się w dużej mierze wspomnianymi wyżej względami ekologicznymi Dyrektywa 2003/30/WE Parlamentu Europejskiego i Rady Europejskiej obowiązuje państwa członkowskie do promowania biopaliw lub innych odnawialnych paliw celem zastąpienia nimi paliw kopalnych dotychczas stosowanych w transporcie. Zobowiązanie to polega na podjęciu działań pozwalających na osiągnięcie pod koniec 2010 roku minimalnego udziału biokomponentów w rynku paliwowym w wysokości co najmniej 5,75% (liczonego według wartości opałowej). Ilość ta pozwala na stosowanie mieszanki paliwowej bez obawy zniszczenia silnika samochodowego. Zwiększenie ilości dodawanego bioetanolu wymaga natomiast zastosowania innych rozwiązań technologicznych, których odzwierciedleniem jest produkcja linii samochodów, tzw. „flexible fuel vehicle”, czyli FFV — silniki tych pojazdów są przystosowane do spalania czystego etanolu bądź mieszanki paliwowej, gdzie etanol stanowi ponad 85% całości (dla przykładu mieszanka E95 to taka, gdzie 95% stanowi etanol a pozostałe 5% to benzyna) (Smith i in., 2006). Obecnie światowym liderem w produkcji i wykorzystaniu etanolu pochodzenia roślinnego do celów transportu jest Brazylia (w 1996/97 roku produkcja roczna etanolu wyniosła 13,7 mln m<sup>3</sup>) (De Carvalho Macedo, 1998), w Europie największymi producentami są Szwecja, Hiszpania, Francja, Niemcy. W Polsce już w 1929 roku zaczęto produkcję mieszanek paliwowych składających się z 30% etanolu i 70 % benzyny. W latach 50. zaniechano całkowicie dodawania etanolu do paliw i dopiero od 1991 roku ponownie ruszyła produkcja wzbogaconego 5% dodatkiem bioetanolu paliwa (Grining, 2001). W roku 1997 dodano w Polsce ogółem 110 mln l bioetanolu do benzyn.

Zboża z uwagi na duży areal uprawy mogą stanowić w Polsce jedno z podstawowych źródeł energii odnawialnej, znajdując zastosowanie w sposób pośredni do produkcji

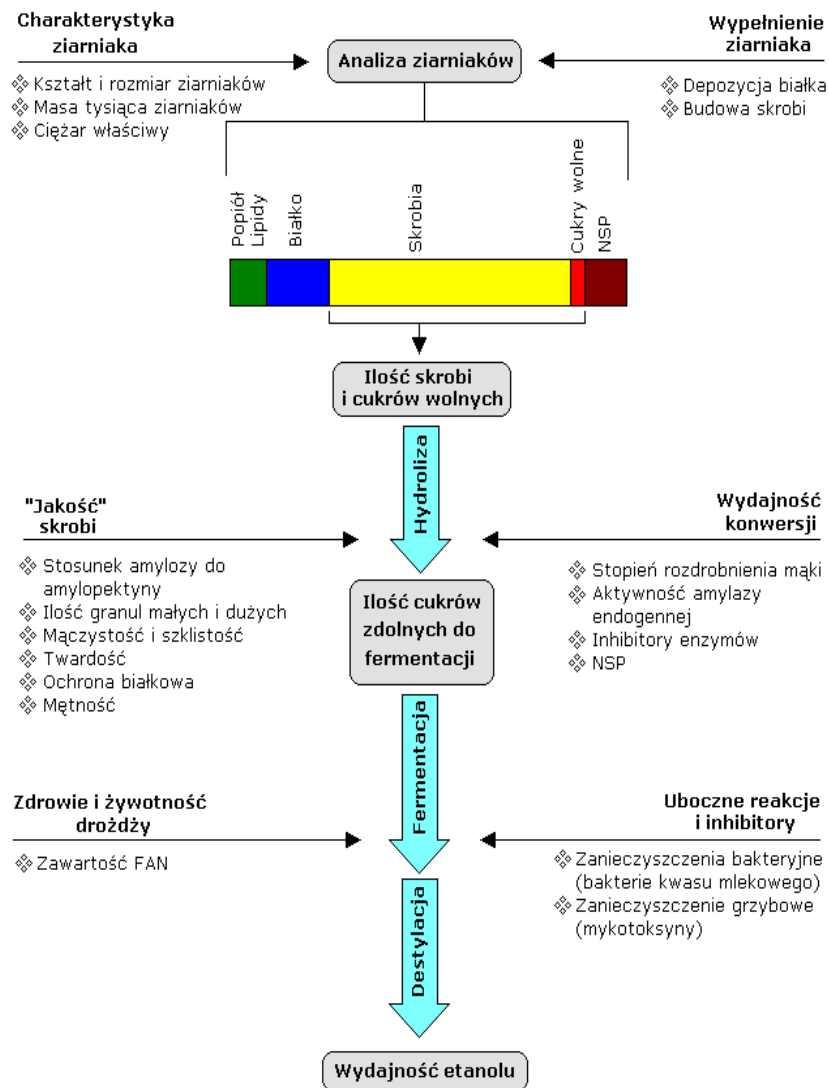
bioetanolu, jak i bezpośredni jako materiał opałowy. Zbożowych źródeł energii odnawialnej należy szukać zarówno w nadwyżkach produkcji krajowej zbóż, jak i w przeznaczeniu gruntów odłogowanych i ugorów pod ich uprawę, a sposób ich wykorzystania uzależniony byłby w dużym stopniu od jakości ziarna tych zbóż. Istnienie w Polsce dużej liczby nieczynnych gorzelnii to kolejny argument przemawiający za podjęciem produkcji bioetanolu z polskich surowców zbożowych, uruchomienie ich obniży znacznie aparaturowe nakłady inwestycyjne potrzebne do rozpoczęcia produkcji na dużą skalę a utworzone nowe miejsca pracy przyczynią się do spadku bezrobocia. Wykorzystanie gorzelnii w produkcji bioetanolu przyniosłoby również inne wymierne korzyści ekonomiczne dla kraju, m.in. zredukowanie deficytu handlowego, a także częściowe uniezależnienie się od dostaw ropy spoza granic kraju. Niniejsza praca ma na celu porównanie przydatności różnych gatunków zbóż głównie do produkcji bioetanolu, biorąc pod uwagę cechy ziarna, plon i istniejące technologie produkcji. Ma także na celu wskazanie hodowcom cech ziarna, które powinny być poprawione w procesie tworzenia nowych odmian, aby otrzymać ziarno o najlepszych parametrach surowca do produkcji bioetanolu.

#### CZYNNIKI WPLYWAJĄCE NA WYDAJNOŚĆ PRODUKCJI BIOETANOLU Z ZIARNA ZBÓŻ

Wydajność produkcji bioetanolu z ziarna zbóż zależy zasadniczo od trzech czynników: zawartości skrobi i cukrów wolnych, stopnia zhydrolizowania skrobi w cukry ulegające fermentacji oraz wydajności samego procesu fermentacji, czyli ilości cukrów które mogą być poddane fermentacji przez drożdże (rys. 1). Zboża z niską zawartością skrobi a wyższą wilgotnością oraz wyższą ilością białka automatycznie klasyfikowane są jako zboża z niską wydajnością produkcji etanolu. W badaniach Lancerenza i wsp. (2008) końcowa ilość wyprodukowanego alkoholu z ziarna 20 odmian różnych gatunków zbóż była dodatnio skorelowana z zawartością skrobi ( $r = 0,77$ ) oraz ujemnie z zawartością białka ( $r = -0,63$ ). Skrobia jest u zbóż głównym dostarczycielem glukozy, którą następnie drożdże fermentują do etanolu. Obrazuje to poniższy zapis:



Na podstawie równania stechiometrycznego teoretycznie z 1 g skrobi można otrzymać 0,568 g etanolu. W praktyce nie jest możliwe osiągnięcie 100% wydajności tego procesu między innymi z uwagi na ubytki glukozy podczas etapu wzrostu drożdży. Ważnym czynnikiem wpływającym na wydajność produkcji bioetanolu jest także wstępna obróbka materiału. W przypadku ziarna jęczmienia i owsa największy nacisk należy położyć na odplewianie ziarniaków (Ingledew i in., 1995). Zabieg ten zwiększa zawartość skrobi w jednostce masy wymienionych zbóż średnio o procentowy udział plewki w masie ziarniaka, tj. odpowiednio o około 15 i 30% co zwiększa bezpośrednio wydajność produkcji etanolu. Niemniej ważnym czynnikiem jest dostępność skrobi do hydrolizy.



**Rys. 1. Główne etapy otrzymywania bioetanolu z ziarna zbóż i czynniki wpływające na poszczególne etapy tego procesu (modyfikacja Smith i in., 2006)**

**Fig. 1. The main steps of bioethanol production from various cereal grains and factors effecting them (modified from Smith et al., 2006)**

Tworzenie się skrobi odpornej znacznie utrudnia, czy wręcz uniemożliwia kompletną degradację enzymatyczną skrobi (Rahman i in., 2007). Na wydajność produkcji bioetanolu znacząco wpływa ilość amylozy w skrobi. Badania wykazały, że zawartość amylozy w skrobi wyższa niż 30% zwiększa jej tendencję do retrogradacji wskutek czego nie jest

możliwa jej całkowita hydroliza za pomocą enzymów (Haralampu, 2000; Wu i in., 2006), co powoduje zmniejszenie teoretycznej wydajności procesu hydrolizy. Na wydajność bioetanolu dodatkowo mają wpływ inne niezależne od surowca czynniki limitujące jego otrzymywanie, a związane bezpośrednio z samym procesem produkcyjnym, między innymi temperatura i czas prowadzenia fermentacji, rodzaj stosowanej pożywki drożdżowej, ciężar właściwy zacieru, zanieczyszczenia bakteryjne zacieru (rys. 1).

W odniesieniu do procesu produkcji bioetanolu, ważnym czynnikiem jest ciężar właściwy zacieru. Niski ciężar właściwy zacieru świadczy o niskiej ilości ekstraktu ziarna w roztworze, a tym samym o zbyt dużej ilości dodanej wody, co nie jest rozwiązaniem ekonomicznym. Zbytnie rozcieńczenie zacieru wydłuża ponadto czas trwania procesu fermentacji i zwiększa ryzyko zanieczyszczenia bakteryjnego. Problemy te w znacznej części rozwiązuje zastosowanie w procesie wytwarzania etanolu zacierów o wysokim ciężarze właściwym (Thomas i in., 1995; Ingledew i in., 1999). Jednakże zbyt duża ilość rozpuszczonego ekstraktu przeliczona na lI zacieru może mieć także negatywne skutki, przede wszystkim utrudnione jest wówczas mieszanie zacierów i w efekcie może dojść do niecałkowitego zhydrolizowania skrobi. Obniża to znacząco wydajność fermentacji. Dodatkowo w wyniku uwolnienia dużej liczby jednostek glukozyowych drożdże mogą zostać poddane stresowi osmotycznemu, przez co spada ich żywotność i fermentacja może znacznie wydłużyć się w czasie, a nawet zostać przerwana (Wang i in., 1999; Jones i Ingledew, 1994; Thomas i in., 1994). Duża ilość wolnej glukozy wpływa także na szybkość hydrolizy dekstryn; spowodowane jest to utrzymywaniem stanu równowagi w zacierze. Niemniej ważne jest współdziałanie temperatury i ilości wytworzonego etanolu: podwyższenie temperatury wzmacnia toksyczne działanie tego związku na wzrost i działanie drożdży. Optymalne warunki temperatury fermentacji i stosunku wody do zmielonego ziarna w zacierze ustalono odpowiednio na 30°C i 2:1.

Swoistym katalizatorem do produkcji etanolu są drożdże piekarskie – *Saccharomyces cerevisiae*, dzięki którym czas fermentacji zacierów zbożowych staje się względnie krótki. Do wydajnego funkcjonowania i utrzymania długiej żywotności drożdże wymagają dostarczenia m.in. źródła azotu asymilacyjnego, którym jest FAN (skrót od Free Amino Nitrogen). Terminem tym określone są niskocząsteczkowe związki azotowe, a więc jony amonowy, pojedyncze aminokwasy, di- i tripeptydy, których całkowita zawartość w zacierach zbożowych jest uważana za dobry wskaźnik potencjalnego wzrostu drożdży i wydajności fermentacji (Lekkas, 2003). Wystarczający poziom niskocząsteczkowych związków azotowych w zacierze zapewnia skuteczny wzrost drożdży, co wiąże się ze zwiększoną wydajnością procesu fermentacji. Istnieje zróżnicowanie w tempie absorpcji i oddziaływaniu poszczególnych aminokwasów na komórki drożdży. Ponieważ drożdże poddawane są wielu stresom środowiskowym (podwyższona temperatura, wysokie stężenia glukozy oraz etanolu, obecność związków pochodzenia metabolicznego, itp.) które mogą spowodować skrócenie ich żywotności, nacisk kładzie się również na surowce zbożowe z korzystnym składem aminokwasowym. Glicyna i prolina są związkami działającymi jako osmoprotektanty dla drożdży. Z kolei lizyna i arginina opóźniają wzrost komórek drożdży, przez co czas fermentacji wydłuża się. Przy niekorzystnym składzie aminokwasowym w celu skrócenia czasu fermentacji stosuje się pożywki poprawiające

rozwój komórek drożdży. Najczęściej stosowanymi są mocznik, ekstrakt drożdżowy, kwasowy hydrolizat kazeiny (CAA — Casamino Acids), stanowiące źródło całkowicie zhydrolizowanego azotu białkowego (Thomas i Ingledew, 1990). Zbyt niska zawartość niskocząsteczkowych związków azotowych, zwłaszcza w zacierach z większą ilością cukrów, a także wyjście poza optymalny zakres temperatur (20-30°C) powoduje fermentację typu „stuck and sluggish”, czyli fermentację, gdzie etapy wykorzystywania cukrów są ekstremalnie powolne, zwłaszcza w końcowej fazie procesu fermentacji. Spowodowane jest to spadkiem żywotności drożdży w wyniku działania stresów środowiskowych.

Przy produkcji bioetanolu jako produkt uboczny powstaje wywar zbożowy, który po wysuszeniu staje się wartościowym komponentem w paszach szczególnie dla przeżuwaczy, ale także znajduje zastosowanie w żywieniu świń i drobiu (Pahm i in., 2008; Widmer i in., 2008; Applegate i in., 2009). Produkt ten jest bogaty w białko, w zależności od gatunku zboża zawiera średnio 9-13% tego składnika, o składzie aminokwasowym takim samym jak ziarna wyjściowego, stąd podejmowane są możliwości zintegrowania procesu produkcji bioetanolu ze zbóż z produkcją paszy (Dong i in., 1987). Z tym przypadkiem zwraca się uwagę aby ziarno przeznaczone do produkcji bioetanolu charakteryzowało się jak najniższą ilością mikotoksyn. Należy wziąć pod uwagę fakt, iż ze względu na bardzo wysoką zawartość włókna pokarmowego, dochodzącą do 1/3 masy suszu, suszony wywar może być stosowany w mieszankach paszowych dla monogastrycznych jedynie, jako suplement, a nie jako jej dominujący składnik (San Buenaventura i in., 1987; Świątkiewicz i Korelski, 2003).

Istotnym czynnikiem, który powinien być uwzględniony przy produkcji bioetanolu jest całkowity koszt tego procesu. Na koszt ten składa się w głównej mierze cena surowca oraz skala produkcji. Im bardziej wydajny i tańszy surowiec oraz większa skala produkcji, tym proces produkcji bioetanolu staje się bardziej opłacalny. Ważnym wskaźnikiem kosztów procesowych jest zużycie energii w poszczególnych etapach produkcji bioetanolu. Największe nakłady energii pochłaniają etapy żelatynizowania skrobi, destylacji etanolu oraz suszenie pozostałości podestylacyjnych, czyli wszędzie tam, gdzie zachodzi konieczność użycia wysokiej temperatury. Skrócenie czasu trwania każdego z tych etapów oraz zintegrowanie całego procesu otrzymywania bioetanolu prowadzi do zmniejszenia wydatków energetycznych, a tym samym do obniżenia kosztów produkcyjnych. Prowadzono również badania mające na celu ograniczenie zużycia wody do sporządzania zacierów fermentacyjnych (Thomas i in., 1996). Dla odróżnienia ich od zacierów tradycyjnych określa się je jako Very High Gravity — zacierzy wysokiej gęstości.

W przypadku wykorzystania ziarna jako materiału opałowego należy brać pod uwagę surowce o wysokiej wartości opałowej, a więc zboża i odmiany charakteryzujące się wysoką zawartością związków wysokoenergetycznych, takich jak lipidy czy celuloza. Wartość opałowa wyraża się bowiem ilością ciepła wydzielanego przy spalaniu jednostki masy lub jednostki objętości paliwa przy jego całkowitym spalaniu, przy założeniu, że para wodna zawarta w spalinach nie ulega skropleniu, nawet wówczas gdy spaliny osiągną temperaturę początkową paliwa. Ważnym zatem wskaźnikiem opisującym wartość

opałową surowca jest zawartość wody: im większa wilgotność materiału, tym mniejsza jego wartość opałowa.

Rozpatrując zboża jako surowiec do produkcji bioetanolu oraz na cele opałowe pod uwagę brane są następujące gatunki: pszenica, żyto, pszenżyto, jęczmień, kukurydza oraz owies. Każde z tych zbóż ma swoje zalety i wady.

#### PRZYDATNOŚĆ RÓŻNYCH GATUNKÓW ZBÓŻ JAKO ŹRÓDEŁ ENERGII NIEKONWENCJONALNEJ

##### **Pszenica**

Pszenica to przede wszystkim zboże chlebowe o relatywnie wysokiej zawartości skrobi (tab. 1), ale także zboże osiągające najwyższe ceny na rynkach światowych. Największą zaletą pszenicy jest właśnie wysoka zawartość skrobi ogółem, o względnie niskiej zawartości (<30%) amylozy. Cecha ta ma wpływ na mniejszą tendencję skrobi do retrogradacji, co jak wcześniej wspomniano powoduje zwiększenie wydajności produkcji etanolu oraz niższe koszty produkcyjne.

Tabela 1

**Porównanie zawartości składników w ziarnie różnych gatunków zbóż wpływających na ilość produkowanego bioetanolu (w SM)**  
**Comparison of the content of grain components from different cereals effecting the amount of bioethanol produced (DM basis)**

Zboże Cereal	Składnik [kg/t ziarna] Component [kg/tonne of grain]			Ilość wyprodukowanego etanolu [l/t ziarna] Quantity of ethanol produced [L/tonne of grain]	Autorzy Authors
	skrobia starch	białko protein	AraXyl/β-glukan AraXyl/β-glucan		
Pszenica Wheat	690			444	Smith, 2006 Kingred i in., 2008 Saini i Henry, 1989
	709	108	66	446	
Żyto Rye	638	100		409	Sosulski i in. 1997 Wang i in. 1998 Saini i Henry, 1989
	631		122	409	
Pszenżyto Triticale	632	130		402	Sosulski i in. 1997 Wang i in. 1998 Kucerova, 2007 Saini i Henry, 1989
	650 667-686	99-106	76	435 403-412	
Jęczmień Barley	588	116		368	Sosulski i in. 1997 Xue i in., 1997
	537	159	65/52		
Jęczmień nagi Hulless barley	700	155	68	443	Thomas i in. 1995 Xue i in., 1997
	597	165	45/56		
Owies Hulled oat	474	99	28	296	Thomas i Ingledew, 1995
Owies nagi Naked oat	549	149	52	326	Thomas i Ingledew, 1995
Kukurydza Maize	720			439	Smith, 2006

<sup>a</sup> — Wartości podano w przeliczeniu na zawartość składnika w suchej masie

<sup>a</sup> — Values are given on dry matter basis

Zaobserwowano istotny wpływ składu frakcji białkowych pszenicy na wydajność alkoholu, która obniżała się ze wzrostem zawartości gliadyn (Kindred i in., 2008). Wyniki te mogą być cenną wskazówką dla hodowli w kierunku otrzymania odmian pszenicy najbardziej przydatnych do produkcji bioetanolu.

Zacier pszeniczny jest ubogi w azot przyswajalny przez drożdże. W celu przyspieszenia jego fermentacji wymagane jest dostarczenie egzogenne źródła niskocząsteczkowych związków azotowych lub wyprodukowanie ich na drodze hydrolizy białek pszenicznych.

Jak wspomniano wcześniej, koszt pszenicy jako surowca energetycznego jest stosunkowo wysoki ze względu na wysokie zapotrzebowanie na to zboże, nie tylko w Europie, ale również na innych kontynentach. Wykorzystanie pszenicy na cele energetyczne budzi szereg dylematów natury moralnej, a mianowicie czy do otrzymywania bioetanolu powinno się brać zboże, które jest podstawowym w żywieniu człowieka. W związku z tym coraz większą uwagę skierowuje się na wykorzystanie znacznie tańszych surowców jakimi są żyto i pszenżyto.

### **Żyto**

Żyto jest surowcem przetwórczym względnie tanim w Polsce. Korzystne cechy ziarna żytniego przy jego ocenie przydatności do produkcji bioetanolu to niska zawartość niskocząsteczkowych związków azotowych oraz relatywnie krótki czas fermentacji zacieru (Ingledew i in., 1999; Wang i in., 1998). Utrudnienia technologiczne wynikają przede wszystkim z wysokiej zawartości rozpuszczalnych arabinoksylianów, które w wodzie tworzą roztwory o wysokiej lepkości i tym samym podnoszą koszty produkcji poprzez zwiększenie nakładów na eliminację tych niekorzystnych właściwości. Wydobywający się podczas fermentacji dwutlenek węgla jest zatrzymywany w lepkiej masie zaciernej powodując gwałtowne zwiększenie się jej objętości i dodatkowo proces ten jest potęgowany pęcznięciami w zacierze arabinoksylianami. Wyeliminowanie tych niepożądanych efektów sprowadza się do modyfikacji procesu sporządzania zacieru żytniego, poprzez dodanie do wodnej zawiesiny zmielonego ziarna enzymów typu hydrolaz, ksylanazy i arabinofuranozydazy, rozkładających związki lepkościotwórcze (Ingledew i in., 1999). Niewątpliwą zaletą tego zboża, w przeciwieństwie do pszenicy, jest dobre plonowanie na glebach o niższej klasie bonitacyjnej.

### **Pszenżyto**

Pszenżyto jest uznane za jeden z lepszych surowców do produkcji bioetanolu z uwagi na wysoką aktywność amylolityczną i wynikającą z tego niską liczbę opadania. Powoduje to przyspieszenie etapu hydrolizy skrobi, stąd proces fermentacji przebiega w relatywnie krótkim czasie, pomimo że pszenżyto zawiera niższą od żyta zawartość niskocząsteczkowych związków azotowych. Dużą rolę odgrywa tu również czynnik ekonomiczny, gdyż zmniejsza się zapotrzebowanie na enzymy hydrolizujące skrobię do glukozy (Kucerova, 2007). Zacier pszenżytni w odróżnieniu do żytniego wykazuje znacznie niższą lepkość, co rozwiązuje część problemów technologicznych polegających na utrudnionym mieszaniu zacieru i niepełnej hydrolizie skrobi, a także podnoszeniu się masy fermentacyjnej w fermentorze. Wydajność produkcji bioetanolu jest porównywalna z tą otrzymaną z pszenicy, co kwalifikuje pszenżyto jako surowiec bardziej atrakcyjny, także ze względu na jego niższą cenę rynkową oraz względnie wysokie plonowanie na glebach gorszej jakości



w porównaniu z pszenicą (Wang i in., 1998; Sosulski i in., 1997; Wang i in., 1997). Przyczynia się do tego w znacznym stopniu dobrze opracowana technologia produkcji pszenżyta nie tylko jako gatunku, ale także jego poszczególnych odmian. Stwierdzona wysoka zmienność genetyczna cech ziarna warunkujących uzysk etanolu w obrębie istniejących elitarnych materiałów hodowlanych pszenżyta wskazuje na duże możliwości hodowli i selekcji pszenżyta na zwiększoną wydajność produkcji etanolu (Thiemt i in., 2006).

Pszenżyto ma tendencje do porastania przy niesprzyjających warunkach pogodowych podczas dojrzewania ziarna i jego zbioru. Często na skutek silnego porośnięcia dana partia ziarna jest całkowicie dyskwalifikowana jako surowiec do produkcji pasz czy nawet etanolu. W takiej sytuacji pszenżyto jest brane pod uwagę jako materiał opałowy.

### **Jęczmień**

Jęczmień ma szerokie zastosowanie w browarnictwie i przemyśle paszowym. Biorąc pod uwagę cechy ziarna do produkcji bioetanolu jęczmień zawiera wyższą ilość FAN użyteczną dla drożdży w porównaniu z pszenicą (Thomas i in., 1995). Większe rozpowszechnienie odmian jęczmienia tradycyjnego w porównaniu z jęczmieniem nagim powoduje, że istotnym etapem produkcji etanolu z tego surowca staje się obróbka wstępna, polegająca na obłuszczeniu ziarna (Ingledeu i in., 1995). Odmiany tradycyjne jęczmienia zawierają bowiem większą ilość włókna pokarmowego, a mniej skrobi; obłuszczenie zwiększa procentową ilość tego składnika w masie surowca, przez co znacznie podnosi się uzysk etanolu (Sosulski i in., 1997).

Duży wpływ na przebieg oraz wydajność produkcji etanolu z ziarna jęczmienia ma zawartość  $\beta$ -glukanów. Wykazano, iż wysoka zawartość tych związków zwiększa lepkość zacieru, co wpływa na zatrzymywanie wydobywającego się dwutlenku węgla w czasie fermentacji alkoholowej. Ten ostatni czynnik jest przyczyną gwałtownego zwiększenia się objętości zacieru i jego pienienia. Wzrost lepkości zacieru stwarza problemy natury technicznej, polegające głównie na utrudnionym mieszananiu zacieru, wpływa także na efektywność hydrolizy skrobi. Za rozwijanie się lepkości zacierów jęczmiennych, oprócz  $\beta$ -glukanów odpowiedzialne są również białka, arabinoksylany oraz żelatynizowana, ale niehydrolizowana skrobia (Thomas i in., 1995).

Problemy te można przezwyciężyć poprzez modyfikację procedury zacierania (Ingledeu i in., 1999; Thomas i in., 1995). Zawiesinę wody i zmielonego ziarna jęczmiennego traktuje się preparatami obniżającymi lepkość — są to przede wszystkim enzymy typu  $\beta$ -glukanaz, które mają zdolność hydrolizy  $\beta$ -glukanu do celobiozy i glukozy, tym samym zapobiegają rozwojowi lepkości zacieru. Wykazano, że dodatek enzymów hydrolizujących  $\beta$ -glukan nie zwiększa ilości etanolu otrzymanego w wyniku fermentacji (Thomas i in., 1995). Prawdopodobną przyczyną tego jest zarówno powstawanie większej ilości celobiozy niż glukozy, jak i hamowanie działania  $\beta$ -glukanaz przez obecną w zacierze w dużych ilościach glukozę. Celobioza jak wiadomo nie ulega fermentacji. Zaletą zacieru jęczmiennego jest również ilość i kompozycja FAN. Stwierdzono, że zawartość FAN w zacierze jęczmiennym przewyższa dwukrotnie ilość tych związków z zacieru pszennego. Ponadto zacier jęczmienny zawiera relatywnie większe ilości glicyny i proliny; te dwa aminokwasy stanowiły wspólnie około 15% ilości sumarycznej FAN. Wadą, w

porównaniu z zacierami pszennymi, jest duża zawartość lizyny, co jak wcześniej wspomniano, może wpływać hamująco na wzrost drożdży.

#### **Owies**

Z uwagi na wysoką zawartość wysokoenergetycznych związków lipidowych owies można zaliczyć do grupy surowców, który jest bardziej przydatny bezpośrednio na opał niż jako surowiec do produkcji etanolu. Do takiej klasyfikacji owsa jako surowca energii odnawialnej przyczynia się również wysoka zawartość  $\beta$ -glukanów (Lee i in., 1997; Thomas i Ingledew, 1995). Wykazano, iż podobnie jak w przypadku jęczmienia wysoka zawartość tych związków powoduje utrudnienia procesu produkcji etanolu, związane przede wszystkim ze wzrostem lepkości zacieru podczas jego sporządzania oraz zatrzymywaniem wydobywającego się dwutlenku węgla w czasie fermentacji alkoholowej. W warunkach takich następuje wzrost objętości masy fermentacyjnej, który czasem przebiega dość gwałtownie.

Korzystną cechą owsa jako potencjalnego materiału do produkcji etanolu jest większa niż u pszenicy odporność na stres łagodnej suszy i znacznie niższe wymagania glebowe, może rosnąć na najłagodniejszych kompleksach glebowych. Na takich glebach owies znacznie lepiej plonuje niż inne zboża, pszenica w szczególności w wyniku czego mimo niższej zawartości skrobi w ziarniaku owsa ilość skrobi uzyskanej z jednostki powierzchni jego uprawy jest porównywalna z ilością skrobi otrzymaną ze zbóż z wyższą zawartością skrobi. Ma też dość wysoką zawartość i korzystny skład jakościowo-ilościowy FAN w porównaniu z innymi zbożami co powoduje że nie jest koniecznym stosowanie większej ilości pożywki dla drożdży. Wspomniany powyżej proces wstępnej obróbki ziarniaków podwyższa zawartość skrobi w masie fermentacyjnej (Thomas i Ingledew, 1995). Pozostałe po obróbce wstępnej łuski owsiane stanowią dobry surowiec zarówno opałowy, jak i materiał II generacji do produkcji bioetanolu.

#### **Kukurydza**

Kukurydza jest podstawowym surowcem do produkcji etanolu paliwowego w Stanach Zjednoczonych (Tibelius i Trenholm, 1996). W porównaniu z innymi gatunkami zbóż kukurydza charakteryzuje się najwyższą wydajnością etanolu zarówno z jednostki masy, jak i z jednostki powierzchni uprawy (Smith, 2006). Wiąże się to z jednej strony z wysoką zawartością skrobi w ziarniaku oraz wysokim plonowaniem. Fermentacji alkoholowej poddawane jest tylko bielmo składające się prawie wyłącznie ze skrobi. Dzięki stosowaniu przemiatu na mokro ziarna kukurydzy możliwe jest uzyskanie rozdziału poszczególnych jego komponentów. Stosunkowo niska ilość pentozanów sprawia, że nie występuje tu zjawisko rozwijania lepkości zacieru i tym samym wyeliminowane zostają utrudnienia technologiczne związane zarówno z zacieraniami masy fermentacyjnej, jak i pienieniem zacieru w czasie jego fermentacji. Szczególną uwagę należy zwrócić na odmiany z niską zawartością amylozy w skrobi. Odmiany o podwyższonej zawartości amylozy celem podwyższenia wydajności produkcji etanolu wymagają wyższej temperatury upłynnienia (rzędu 70–80°C); ułatwia to rozszczepienie wiązań poprzecznych skrobi odpornej, ale jednocześnie mogą zachodzić reakcje pomiędzy cukrami redukującymi a aminokwasami (reakcje Maillarda) oraz karmelizacja, co powoduje straty glukozy. Wysoka wilgotność ziarna w czasie zbiorów może być zarówno zaletą, jak i wadą surowca, gdyż o ile zużywana

jest mniejsza ilość wody do sporządzenia zacierów kukurydzianych, to o tyle problemem (czysto finansowym) jest przechowywanie i suszenie ziarniaków. Ziarno nienadające się na paszę, czyli niedojrzałe, wilgotne bądź zainfekowane grzybami również może być surowcem do produkcji etanolu, jednakże wówczas nie jest możliwe wykorzystanie ubocznych produktów do sporządzania mieszanek paszowych.

#### INNE KIERUNKI BADAŃ

Trwają intensywne badania nad opracowaniem efektywnej technologii produkcji bioetanolu ze zbóż. Badania te angażują środowiska naukowe z wielu dziedzin nauki (biotechnologii, inżynierii genetycznej, chemii, itp.) w celu otrzymania bardziej odpowiedniego surowca jak również opracowania najbardziej efektywnego procesu produkcji bioetanolu. Dotyczą one nie tylko podniesienia wydajności etanolu ze skrobi poprzez etap jej hydrolizy do glukozy, ale również wykorzystania innych węglowodanów stanowiących budulec ziarniaka w procesie ich konwersji do etanolu.

Jednym z kierunków badań jest wyznaczenie sposobu bezpośredniego przekształcania skrobi na etanol przez kokultury drożdżowe i poprzez równoczesne zastosowanie szczepów drożdży amylolytycznych, takich jak *Saccharomyces diastaticus* czy *Endomycopsis capsularis* oraz drożdży destylacyjnych *Saccharomyces cerevisiae* 21. Organizmy te były zarówno niemodyfikowane, jak i modyfikowane genetycznie (Verma i in., 2000). Stwierdzono lepszą utylizację skrobi w przypadku zastosowania kokultury *S. diastaticus* i *S. cerevisiae* 21 w porównaniu z monokulturą *S. diastaticus* czy kokulturą *E. capsularis* i *S. cerevisiae*.

Dużo uwagi poświęca się także badaniom nad wykorzystaniem otręb pszennych w celu dalszego poprawienia uzysku etanolu poprzez uwolnienie glukozy z celulozy i hemicelulozy zarówno na drodze hydrolizy enzymatycznej, jak i za pomocą rozcieńczonego kwasu siarkowego(VI). Otręby pszenne stanowią 14%–19% masy ziarna, zawierają głównie skrobię, celulozę,  $\beta$ -glukan, ligniny i część białkową. Eksperymentalna procedura użyta do oceny różnych metod hydrolizy otręb pszennych przedstawiona została przez Parmarola-Adrados i wsp. (2005). Obróbka wstępna zawiesiny polegała między innymi na zastosowaniu mikrofal bądź rozcieńczonych roztworów kwasu siarkowego (VI) w zakresie niskich stężeń, w granicach 0,1%–0,5%. Trawienie enzymatyczne jest kluczowym etapem uwolnienia glukozy z takich polimerów jak glukany, skrobia czy celuloza, natomiast zastosowanie rozcieńczonego roztworu kwasu siarkowego (VI) sprzyja uwolnieniu pentoz (arabinozy, ksylozy). Zwiększa to znacznie ilość substratu fermentacyjnego, jednakże mikroorganizmy stosowane obecnie w przemyśle spirytusowym nie posiadają zdolności konwersji pentoz na etanol (Parmarola-Adrados i in., 2004).

Pentozy, a szczególnie ksyloza, mogą być przetwarzane na etanol za pomocą genetycznie modyfikowanego szczepu bakterii *Zymomonas mobilis* (Bekers i Viesturs, 1998). Mikroorganizm ten jest bardziej odporny na wysokie stężenie zarówno glukozy, jak i etanolu niż powszechnie używane drożdże piekarskie. Według w.w. autorów i Olssona i wsp. (2006) wykorzystanie substratów przez ten szczep bakterii jest zdecydowanie szybsze, a także zwiększa się wydajność tworzenia etanolu.

## PODSUMOWANIE

Podsumowując zagadnienie dotyczące wykorzystania ziarna zbóż jako surowca do produkcji bioetanolu należy stwierdzić różną przydatność poszczególnych gatunków dla tych celów (tab. 1 i 2). Głównym czynnikiem stanowiącym o przydatności zbóż do produkcji bioetanolu jest ogólna zawartość skrobi w ziarniaku oraz plon ogólny ziarna z jednostki powierzchni uprawy. Im obie te cechy są wyższe, tym ilość uzyskiwanego bioetanolu również z jednostki powierzchni się zwiększa i tym wyższa jest opłacalność tej produkcji. Duże znaczenie ma także obecność łuski; formy nagie jęczmienia i owsa zawierają relatywnie większą ilość skrobi niż formy tradycyjne. Z uwagi na stosowanie drożdży na etapie fermentacji istotny jest również poziom i skład wolnych aminokwasów, które są pożywką dla drożdży.

Tabela 2

**Porównanie plonu etanolu i wartości energetycznej ziarna różnych gatunków zbóż**  
**Comparison of ethanol yield and gross energy of grain from different cereals**

Zboże Cereal	Plon etanolu (L/ha)* Ethanol yield (L/ha)*	Energia brutto [MJ/kg ziarna] Gross energy [MJ/kg of grain]	Autorzy Authors
Pszenica Wheat	1379	18,49	Pedersen, Eggum, 1983b
Żyto Rye	1123	18,49	Pedersen, Eggum, 1983a
Jęczmień Barley	773	18,69	Pedersen, Eggum, 1983c
Kukurydza Maize	2520	18,79	Pedersen, Eggum, 1983d
Owies Oat		17,55	(niepublikowane dane własne) (unpublished data)
Owies nagi Naked oat		18,30	

\*Dane wg Kusia (2002)

Relatywnie niska zawartość rozpuszczalnych arabinoksylianów i  $\beta$ -glukanów w ziarnie jest cechą korzystną surowca przeznaczonego do produkcji bioetanolu z uwagi na mniejsze problemy technologiczne wynikające z tworzenia zacierów o niskiej bądź bardzo niskiej lepkości. Problem wysokiej zawartości rozpuszczalnych polisacharydów dotyczy ziarna żyta, jęczmienia i owsa, stąd ziarno przeznaczone do produkcji bioetanolu powinno wybierać się spośród odmian o najniższej zawartości tych związków. Zróżnicowanie genetyczne cech warunkujących wysoką produkcję etanolu wskazuje na możliwość prowadzenia specjalnych programów hodowlanych nakierowanych na tworzenie odmian spełniających kryteria jakościowe surowca do produkcji bioetanolu. Takie przedsięwzięcia są podejmowane już w przypadku pszenżyta, w którym wysoka aktywność amylolityczna i niskie wartości liczby opadania przy wysokiej zawartości skrobi a niskiej białka są cechami korzystnymi dla takiego sposobu wykorzystania ziarna.

Zboża przeznaczone na cele opałowe niezależnie od gatunku powinny mieć niską wilgotność, zatem duże znaczenie ma tu suszenie ziarna i jego przechowywanie. Większa zawartość lipidów, szczególnie w formie nagiej podwyższa wartość opałową owsa w porównaniu z innymi zbożami.

## LITERATURA

- Applegate T. J., Troche C., Jiang Z., Johnson T. 2009. The nutritional value of high-protein corn distillers dried grains for broiler chickens and its effect on nutrient excretion. *Poultry Sci.* 88: 354 — 359.
- Bekers M., Viesturs U. 1998. Integrated bio-system for biofuel production from agricultural raw materials in Latvia. In: *Proceedings of the Internet Conference on Integrated Bio-Systems.*
- Cornfine S., Miedl M., Stewart G. G., Shepherd M. 2006. Bioethanol production from wheat. *Research Newsletter ICBID Spring 2006.*
- Dane własne, niepublikowane (sprawozdanie za rok 2008 z realizacji tematu nr 4-1-05-2-01).
- De Carvalho Macedo I. 1998. Greenhouse gas emissions and energy balances in bio-ethanol production and utilization in Brazil. In: *Biomass and Bioenergy* 14: 77 — 81.
- Demirbas A. 2005. Bioethanol from cellulosic materials: a renewable motor fuel from biomass; *Energy Sources*, 27: 327 — 337.
- Dong F. M., Rasco B. A., Gazzaz S. S. 1987. A protein quality assessment of wheat and corn distillers dried grains with solubles. *Cereal Chem.* 64: 327 — 332.
- Dyrektywa 2003/30/WE Parlamentu Europejskiego i Rady Europejskiej.
- Grining S. 2001. Zamieszanie w baku. *Przegląd Techniczny* nr 15.
- Haralampu S. G. 2000. Resistant starch – a review of the physical properties and biological impact of RS<sub>3</sub>. *Carbohydrate Polymers* 41: 285 — 292.
- Inglede W. M., Jones A. M., Bhatti R. S., Rossnagel B. G. 1995. Fuel alcohol production from hull-less barley; *Cereal Chem.* 72: 147 — 150
- Inglede W. M., Thomas K.C., Hynes S.H., McLeod J. G. 1999. Viscosity concerns with rye mashed used for ethanol production. *Cereal Chem.* 76: 459 — 464.
- Jones A. M., Inglede W. M. 1994. Fuel alcohol production: optimization of temperature for efficient very high gravity fermentation. *Appl. Environ. Microbiol.* 60: 1048 — 1051.
- Kindred D. R., Verhoeven T. M. O., Weightman R. M., Swanson J. S., Agu R. C., Brosnan J. M., Sylvester-Bradley R. 2008. Effect of variety and fertilizer nitrogen on alcohol yield, grain yield, starch and protein content, and protein composition of winter wheat. *J. Cereal Sci.* 48: 46 — 57.
- Kucerova J. 2007. The effect of year, site and variety on the quality characteristics and bioethanol yield of winter triticale; *J. Inst. Brew.* 113, 142 — 146.
- Kuś J. 2002. Produkcja biomasy na cele energetyczne. *PAN Lublin Biul. Inform.* 7.
- Lacerenza J. A., Martin J. M., Talbert L. E., Lanning S. P., Giroux M. J. 2008. Relationship of ethanol yield to agronomic and seed quality characteristics of small grains. *Cereal Chem.* 85: 322 — 328.
- Lee C. J., Horsley R. D., Manthey F. A., Schwarz P. B. 1997. Comparisons of  $\beta$ -glucan content of barley and oat; *Cereal Chem.* 74: 571 — 575.
- Lekkas C. 2003. The importance of free amino nitrogen (FAN) in wort and beer. *Res. Newsletter ICBID, Winter 2003.*
- Olsson L., Soerensen H. R., Dam B. P., Christensen H., Krogh K. M., Meyer A. S. 2006. Separate and simultaneous enzymatic hydrolysis and fermentation of wheat hemicellulose with recombinant xylose utilizing *Saccharomyces cerevisiae*. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 129-132: 117 — 129.
- Pahm A. A., Pederson C., Hoehler D., Stein H. H. 2008. Factors affecting the variability in ileal amino acid digestibility in corn distillers dried grains with solubles fed to growing pigs. *J. Anim. Sci.* 86: 2180 — 2189.
- Palmarola-Adrados B., Choteborska P., Galbe M., Zacchi G. 2005. Ethanol production from non-starch carbohydrates of wheat bran. *Bioresource Technology* 96: 843 — 850.

- Palmarola-Adrados B., Juhasz T., Galbe M., Zacchi G. 2004. Hydrolysis of nonstarch carbohydrates of wheat-starch effluent for ethanol production. *Biotechnology Progress* 20: 474 — 479.
- Pedersen B., Eggum B. O. 1983 a. The influence of milling on the nutritive value of flour from cereal grains. 1. Rye. *Plant Foods for Human Nutrition* 32: 185 — 196.
- Pedersen B., Eggum B. O. 1983 b. The influence of milling on the nutritive value of flour from cereal grains. 2. Wheat. *Plant Foods for Human Nutrition* 33: 51 — 61.
- Pedersen B., Eggum B. O. 1983 c. The influence of milling on the nutritive value of flour from cereal grains. 3. Barley. *Plant Foods for Human Nutrition* 33: 99 — 112.
- Pedersen B., Eggum B. O. 1983 d. The influence of milling on the nutritive value of flour from cereal grains. 5. Maize. *Plant Foods for Human Nutrition* 33: 299 — 311.
- Xue Q., Wang L., Newman R.K., Newman C.W., Graham H. 1997. Influence of the hullless, waxy starch and short-awn genes on the composition of barleys. *Journal of Cereal Science* 26, 251 — 257.
- Rahman S., Bird A., Regina A., Li Z., Ral J. F., McMaugh S., Topping D., Morell M. 2007. Resistant starch in cereals: Exploiting engineering and genetic variation. *J. Cereal Sci.* 46: 251 — 260.
- Saini H. S., Henry R. J. 1989. Fractionation and evaluation of triticale pentosans: comparison with wheat and rye. *Cereal Chem.* 66: 11 — 14.
- San Buenaventura M. L., Dong F. M., Rasco B. A. 1987. The total dietary fiber content of distillers' dried grains with solubles. *Cereal Chem.* 64: 135 — 136.
- Smith T. C., Kindred D. R., Brosnan J. M., Weightman R. M., Shepherd M., Sylvester-Bradley R. 2006. Wheat as a feedstock for alcohol production. *Research Review No.61*, December 2006.
- Sosulski K., Wang S., Ingledew W. M., Sosulski F. W., Tang J. 1997. Preprocessed barley, rye and triticale as a feedstock for an integrated fuel ethanol-feedlot plant. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 63 — 65: 59 — 70
- Świątkiewicz S., Koreleski J. 2003. Zastosowanie suszonego wywaru z kukurydzy jako komponentu mieszanek paszowych dla kurcząt brojlerów. *Rocz. Nauk Zoot.* 30: 376 — 380.
- Thient E. M., Senn T., Oettler G. 2006. Genetic variation for ethanol production in winter triticale. In: *Proc.6<sup>th</sup> International Triticale Symposium*. Stellenbosch, South Africa, 89 — 93.
- Thomas K. C., Dhas A., Rossnagel B. G., Ingledew W. M. 1995. Production of fuel alcohol from hull-less barley by very high gravity technology. *Cereal Chem.* 72: 360 — 394.
- Thomas K. C., Hynes S. H., Ingledew W. M. 1996. Practical and theoretical considerations in the production of high concentrations of alcohol by fermentation. *Process Biochem.* 31: 321 — 331.
- Thomas K. C., Hynes S. H., Ingledew W. M. 1994. Effects of particulate materials and osmoprotectants on Very-High-Gravity ethanolic fermentation by *Saccharomyces cerevisiae*. *Appl. Environ. Microbiol.* 60: 1519 — 1524.
- Thomas K. C., Ingledew W. M. 1990. Fuel alcohol production: effects of Free Amino Nitrogen on fermentation of Very-High-Gravity wheat mashes. *Appl. Environ. Microbiol.* 56: 2046 — 2050.
- Thomas K.C., Ingledew W. M. 1995. Production of fuel alcohol from oats by fermentation. *J. Industrial Microbiol.* 15: 125 — 130.
- Tibelius Ch., Trenholm H. 1996. Coproducts and near coproducts of fuel ethanol fermentation from grain; [http://res2.agr.ca/publications/cfar/chap1\\_e.htm](http://res2.agr.ca/publications/cfar/chap1_e.htm).
- Verma G., Nigam P., Singh D., Chaudhary K. 2000. Bioconversion of starch to ethanol in a single-step process by coculture of amylolytic yeasts and *Saccharomyces cerevisiae* 21. *Bioresource Technol.* 72: 261 — 266.
- Wang S., Ingledew W. M., Thomas K. C., Sosulski K., Sosulski F. W. 1999. Optimization of fermentation temperature and mash specific gravity for fuel alcohol production. *Cereal Chem.* 76: 82 — 86.
- Wang S., Thomas K. C., Ingledew W. M., Sosulski K., Sosulski F. W. 1998. Production of fuel ethanol from rye and triticale by very-high-gravity (VHG) fermentation. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 69: 157 — 175.
- Widmer M. R., McGinnis L. M., Wulf D. M., Stein H. H. 2008. Effects of feeding distillers dried grains with soluble, high-protein distillers dried grains, and corn germ to growing-finishing pigs on pig performance, carcass quality and the palatability of pork. *J. Anim. Sci.* 86: 1819 — 1831.

Wu X., Zhao R., Wang D., Bean S. R., Seib P. A., Tuinstra M. R., Campbell M., O'Brien A. 2006. Effects of amylose, corn protein and corn fiber contents on production of ethanol from starch-rich media. *Cereal Chem.* 83: 569 — 575.