

Poboljšanje kvaliteta džibre kao stočne hrane nakon proizvodnje bioetanola

MARICA RAKIN¹, LJILJANA MOJOVIĆ¹, SVETLANA NIKOLIĆ¹
MAJA VUKAŠINOVIĆ SEKULIĆ¹, DUŠANKA PEJIN²

Originalni naučni rad
UDC:662.754.002.8:636.098.2=861

UVOD

Bioetanol se proizvodi fermentacijom šećera iz šećerne repe ili trske ili iz skroba kojeg u kukuruza ima oko 70%, pomoću kvasaca ili bakterija. Tokom 2007. godine proizvedeno je 60,3 milijarde litara etanola u svetu, najviše iz žitarica i šećerne trske. U SAD je proizvedeno 26,7 milijardi litara iz kukuruza, a u Brazilu 18 milijardi iz šećerne trske. U proizvodnji bioetanola utrošeno je 91 milion tona žitarica što je ekvivalentno 11,75% svetske proizvodnje kukuruza. Brojne države Evropske Unije, kao i Srbija, zakonski su propisale da benzin i nafta moraju do 2010. godine sadržavati 5,75% bioetanola i biodizela. Time se predviđa da će se u 2010. godini 32% svetske proizvodnje kukuruza koristiti za proizvodnju bioetanola. U skoroj budućnosti predviđa se da će se u Srbiji u bioetanol prerađivati 1,5 milion tona mešavine kukuruza i pšenice, čime će na tržištu biti i manje kukuruza i pšenice za ishranu domaćih životinja [1].

Pri proizvodnji bioetanola iz žitarica kao sporedni proizvod dobija žitna džibra, koja je izuzetno kvalitetna stočna hrana. Bogata je proteinima i njenim korišćenjem smanjuje se potreba dodavanja dodatnih proteinskih komponenti u ishrani stoke. Prednosti korišćenja džibre, kao stočne hrane su: bolje iskorišćenje hranljivih sastojaka i lepši ukus hrane, prisustvo proteina biljnog porekla, sadrži dovoljno energije za ishranu životinja u tovu, poseduje veliki broj mineralnih materija i vitamina, usled prisustva dijetetskih vlakana poboljšava stanje buraga kod preživara [2].

Korišćenjem zaostale džibre proces proizvodnje bioetanola može značajno tehnološko-ekonomski poboljšati, jer se može proizvesti visoko vredna proteinska stočna hrana. Na taj način, se može povratiti 40 % investicija u sirovinu za proizvodnju bioetanola [3].

Pored korišćenja džibre za ishranu stoke, na Tehnološkom fakultetu u Novom Sadu je ispitivana mogućnost vraćanja bistre džibre u proces ukomljavaanja tokom prerade kukuruza u etanol. Rezultati koji su ostvareni su pokazali da sa dodatkom bistre džibre raste prinos etanola i dostiže vrednosti od 100 %. Ovo se objašnjava činjenicom da se sa džibrom dodaju aminokiseline i produkti razgradnje ćelija kvasca što omogućava viši prinos etanola.

Danas postupak dobijanja bioetanola u zatvorenom ciklusu omogućava da se džibra dodatnim obogaćivanjem upotrebi za ishranu stoke, a stočni ekskrementi za proizvodnju biogasa i prevrelog stajnjaka kao đubriva. Direktnim spaljivanjem oklasaka, stabljika i lišća dobija se pepeo koji sadrži veliku količinu mineralnih materija i može se upotrebiti kao mineralno đubrivo. Ovim spaljivanjem pored pepela oslobađa se i znatna količina iskoristive toplotne energije [4].

Poslednjih nekoliko godina veoma je interesantno razmatranje korišćenja probiotičkih mikroorganizama kao dodataka stočnoj ishrani koji bi predstavljali alternativu primeni hormona i antibiotika u terapeutske svrhe i za poboljšanje opšteg zdravlja životinja. Prisustvo živih ćelija kvasca značajno je i u ishrani, naročito preživara gde je udeo celuloze i hemiceluloze u ishrani i do 30%. Ispitivanja *in vitro* su pokazala da žive ćelije kvasca stimulišu rast-aktivnost celulolitičkih i hemicelulolitičkih bakterija prisutnih u digestivnom sistemu preživara, poboljšavaju unos i konverziju hrane, smanjuju pH u digestivnom sistemu životinja. Kvasac, uz to, sadrži i različite imunostimulativne komponente, kao što je β -glukan, nukleinske kiseline, oligosaharide, koji stimulišu imuni sistem i povećavaju otpornost prema virusima i bakterijama [5,6].

Na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu ispituju se probiotske osobine različitih vrsta kvasaca (*Saccharomyces cerevisiae*, *Saccharomyces ellipsoideus*, *Saccharomyces carlsbergensis*, *Schizosaccharomyces pombe*, *Kloecker*, *Candida utilis*).

Adrese autora: ¹Tehnološko metalurški fakultet, Karnegijeva 4, Beograd, ²Tehnološki fakultet, Cara Lazara 1, Novi Sad

U prisustvu 0,3% žučnih soli najbolje preživljava *Saccharomyces cerevisiae*. Zbog dobrog prinosa etanola, kao i zadovoljavajućih probiotskih osobina vrste *Saccharomyces cerevisiae* mogu naći primenu u proizvodnji bioetanola i stočne hrane na bazi kukuruzne džibre. Dodatnim obogaćivanjem kukuruzne džibre suvim kulturama *Saccharomyces cerevisiae* značajno se utiče na kvalitet ove stočne hrane.

U radu je analiziran hemijski sastav kukuruzne džibre dobijene kao sporedni proizvod u postupku dobijanja bioetanola iz hidrolizata kukuruznog brašna i kukuruzne krupice. Pored osnovnih pokazatelja kvaliteta (sadržaj vode, pepela, celuloze, fosfora i proteina) ovim ispitivanjem je obuhvaćena i kontrola sadržaja mineralnih materija (Cu, Zn, Mn, Fe, Ca, Na). Dobijeni rezultati upoređivani su sa rezultatima ispitivanja stočne hrane (smeša) koje su zastupljene na našem tržištu.

MATERIJAL I METODE RADA

U ovom radu analizirano je šest uzoraka, a to su: 1) Kukuruzno brašno; 2) Kukuruzna krupica; 3) Kukuruzno brašno nakon hidrolize; 4) Kukuruzna krupica nakon hidrolize; 5) Kukuruzno brašno nakon fermentacije; 6) Kukuruzna krupica nakon fermentacije.

Analiza hemijskog sastava ovih uzoraka obuhvatila je određivanje: vlage, pepela, proteina, celuloze, minerala i mikroelemenata (P, Cu, Zn, Mn, Fe, Ca i Na).

Priprema skrobnog hidrolizata kukuruznog brašna [7]

Hidrolizati kukuruznog brašna su dobijeni dvojno-enzimskom hidrolizom skrobne suspenzije sa komercijalnim enzimskim preparatima: Termamylom, aktivnosti 133 KNU/g (KNU = Kilo Novo Jedinica α -amilaze je količina enzima koja razgrađuje 5,26 g skroba u toku jednog sata) i SAN Extra L deklarisanе aktivnosti od 437 AGU/g (AGU je količina enzima koja hidrolizuje 1 μ mol maltoze po minuti pod specifičnim uslovima).

Skrobna suspenzija pripremljena je u balonu od 1 l mešanjem kukuruznog brašna i vode u odnosu 1:3 (250 g brašna i 750 ml destilovane vode). Radi stabilizacije enzima u suspenziju je dato 176,072 mg $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ na 1 l podloge i nekoliko kapi 1M NaOH za podešavanje pH vrednosti na 6.

Faza likvefakcije je izvedena sa Termamylom (0,002 ml na 10 g brašna) na $85^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ u trajanju od 1 h uz konstantno mešanje na magnetnoj mešalici.

Nakon završetka ove faze hidrolize smeša je ohlađena na $55^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, podešen je pH na 5 sa 1M rastvorom sumporne kiseline (H_2SO_4) i dodat enzim SAN Extra L (0,012 ml na 10 g brašna). Faza saharifikacije traje 4 h, a izvodi se u vodenom kupatilu uz povremeno mešanje suspenzije.

Priprema laboratorijske kulture [7]

Laboratorijska kultura pripremana je od soja kvasca *Saccharomyces cerevisiae*, za koji su potvrđena probiotska svojstva, koji je uzet iz kolekcije laboratorije za mikrobiologiju Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu. Soj kvasca čuvan je na kosom sladnom agaru na 4°C i pri pripremi laboratorijske kulture zasejavan je u tečni sladni bujon koji je inkubiran 24 h na temperaturi od 30°C . Nakon 24 h podloge su zamučene, bez promene boje, nama površinskog rasta, talog koji čini izrasla kultura je sitnozrn i beo.

Izvođenje alkoholne fermentacije [8]

Fermentacija hidrolizata kukuruznog brašna je izvođena u anaerobnim uslovima, u šaržnom postupku sa izabranom kulturom kvasca (*Saccharomyces cerevisiae*) na 30°C , na vodenom kupatilu bez mućkanja. Fermentacija je izvođena sa 2% tečnog inokuluma starosti 24 h, u odnosu na ukupnu zapreminu hidrolizata. Vrenje je vođeno uz korigovanje pH u toku fermentacije na vrednost 5 dodavanjem 1M rastvora sumporne kiseline. Fermentacija je trajala 36 sati.

REZULTATI I DISKUSIJA

Na osnovu dobijenih rezultata prikazanih u tabeli 1. može se uočiti postepen porast sadržaja svih osnovnih pokazatelja kvaliteta i postepen porast sadržaja mineralnih elemenata (idući od kukuruznog brašna, preko kukuruznog brašna nakon hidrolize do kukuruznog brašna nakon fermentacije). To ukazuje veću nutritivnu vrednost kukuruzne džibre od polazne sirovine tj. Kukuruznog brašna, jer se u sastavu džibre nalaze se sve komponente sirovina osim ugljenih hidrata, kvasac i novonastali međuproizvodi faza razvarivanja, ošećerenja i fermentacije, koje kvasac ne može da metaboliše do etanola.

Sadržaj celuloze raste od 1,28% do 6,28%. Ova vrednost je prihvatljiva jer ne prelazi gornje dozvoljene granice koje su inače niske zbog njene slabe svarljivosti. Sadržaja fosfora kreće se od 0,149% do 1,10%. Porast sadržaja mineralnih materija značajno doprinosi kvalitetu kukuruzne džibre. Najveći porast zapažen je kod cinka koji se kreće u intervalu 5,11-20,8 mg/kg i kod natrijuma 0,0033%- 0,32%. Iako je zapažen veliki po-

rast njihovog sadržaja vrednosti od 20,8 mg/kg cinka i 0,32% natrijuma, su zadovoljavajuće za mali broj smeša propisanih Pravilnikom, a to su: potpune smeše za telad u porastu i tovu od 100 do 250 kg; potpune smeše za tov junadi od 250 do 350 kg; potpune smeše za tov junadi preko 350 kg; potpune smeše za krave muzare i potpune smeše za sjagnjene ovce i dviske [9].

Tabela 1 - Hemijski sastav kukuruznog brašna, kukuruznog brašna nakon hidrolize i nakon fermentacije

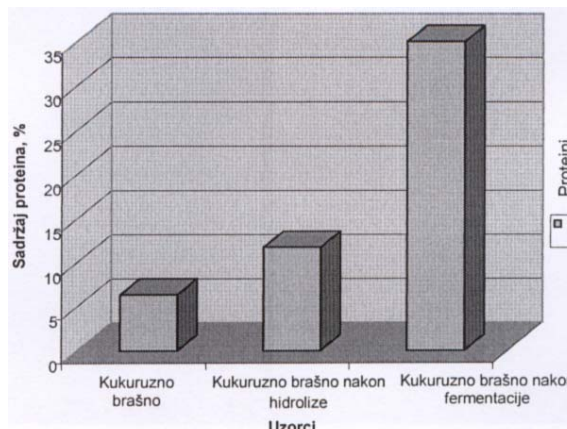
	Kukuruzno brašno	Kukuruzno brašno nakon hidrolize	Kukuruzno brašno nakon fermentacije
Vlaga, %	10,34	7,58	7,495
Pepeo, %	0,696	0,791	5,12
Celuloza, %	1,28	2,54	6,28
Proteini, %	6,35	11,76	35,0
Fosfor, %	0,149	0,190	1,10
Cu, [mg/kg]	1,15	1,49	2,83
Zn, [mg/kg]	5,11	5,76	20,8
Mn, [mg/kg]	2,46	2,71	3,21
Fe, [mg/kg]	22,0	17,2	28,8
Ca, %	0,0061	0,035	0,054
Na, %	0,0033	0,0062	0,32

Zapaža se veliki porast sadržaja proteina (slika 1), najvažnijeg sastojka stočne hrane, sa 6,35% (kukuruzno brašno) na 35,0% (kukuruzno brašno nakon fermentacije). Ovaj sadržaj proteina je zadovoljavajući za sve smeše propisane Pravilnikom o kvalitetu stočne hrane.

Rezultati analize hemijskog sastava kukuruzne krupice, kukuruzne krupice nakon hidrolize i nakon fermentacije prikazani su u tabeli 2.

Na osnovu rezultata uočava se da kukuruzna krupica nakon fermentacije takođe ima veću nutritivnu vrednost od polazne sirovina tj. kukuruzne krupice. Idući od kukuruzne krupice, preko kukuruzne krupice nakon hidrolize do kukuruzne krupice nakon fermentacije prisutan je postepen porast sadržaja svih osnovnih pokazatelja kvaliteta i postepen porast nekih mineralnih elemenata (Mn i Na). Iznenađujuće je da je sadržaj bakra, cinka, gvožđa i kalcijuma je veći u kukuruznoj krupici nakon hidrolize nego u kukuruznoj krupici nakon fermentacije. Sadržaj proteina se povećava sa 6,54% na 34,43%. Ovaj udeo proteina

(34,43%) je zadovoljavajući za skoro sve smeše koje su propisane Pravilnikom.



Slika 1 - Sadržaj proteina (%) u ispitivanim uzorcima

Nezadovoljavajući rezultati kukuruzne krupice nakon fermentacije su sadržaj bakra (2,02 mg/kg), cinka (15,4 mg/kg), mangana (3,64 mg/kg) i kalcijuma (0,038%). Ovih elemenata ima manje od količine koja je predviđena u stočnoj hrani (smešama). Sadržaj natrijuma od 0,51% se nalazi u predviđenom opsegu za neke smeše, dok je za neke druge ovaj sadržaj veći od dozvoljene gornje granice. Sadržaj fosfora (0,942%) je zadovoljavajući. Upoređivanjem rezultata hemijskog sastava kukuruzne krupice nakon fermentacije sa hemijskim sastavom stočne hrane (smeša) koje se nalaze u Pravilniku ustanovljeno je da ovaj uzorak ima hemijski sastav koji je najpribližnji potpunoj smeši za tov šarana.

Tabela 2 - Hemijski sastav kukuruzne krupice, kukuruzne krupice nakon hidrolize i nakon fermentacije

	Kukuruzna krupica	Kukuruzna krupica nakon hidrolize	Kukuruzna krupica nakon fermentacije
Vlaga, %	11,66	7,26	8,535
Pepeo, %	0,39	0,544	4,57
Celuloza, %	1,09	1,86	6,20
Proteini, %	6,54	13,14	34,43
Fosfor, %	0,0887	0,132	0,942
Cu, [mg/kg]	1,64	2,75	2,02
Zn, [mg/kg]	5,31	45,4	15,4
Mn, [mg/kg]	1,78	3,30	3,64
Fe, [mg/kg]	18,3	32,6	30,6
Ca, %	0,0051	0,046	0,038
Na, %	0,0042	0,013	0,51

Dalje poboljšanje kvaliteta kukuruzne džibre, u cilju dobijanja kompletne smeše za ishranu životinja ostvariće se njenim sušenjem i dodatkom probiotičkog soja kvasca *Saccharomyces cerevisiae*.

ZAKLJUČAK

Na osnovu prikazanih rezultata ispitivanja kukuruznog brašna i kukuruzne krupice tokom proizvodnje etanola pokazano je da se hranljiva vrednost kukuruznog brašna posle fermentacije i kukuruzne krupice posle fermentacije povećava se u odnosu na polazne sirovine, kukuruzno brašno i krupicu. Džibra od kukuruznog brašna i džibra od kukuruzne krupice imaju približno isti sadržaj proteina.

Analiza hemijskog sastava je pokazala da iz kukuruznog brašna u procesu proizvodnje etanola nastaje džibra boljeg kvaliteta nego džibra iz kukuruzne krupice. Lošiji kvalitet džibre iz kukuruzne krupice je posledica nižeg sadržaja pojedinih mineralnih materija (Cu, Zn, Fe, Na) i znatno nižeg sadržaja proteina.

Upoređivanja hemijskog sastava ispitivanih džibri sa smešama prisutnim na našem tržištu pokazuju da kukuruzna džibra predstavlja nova visokovredna proteinsko-energetska hraniva u industriji hrane za životinje.

LITERATURA

- [1] Kim J., Kim B., Lee Ch., Kim S., Jee H., Koh J., Fane A., Development of clean technology in alcohol fermentation industry, *Journal of Cleaner Production*, 1997, Vol. 5, No 4., 263-567.

- [2] Šiler Marinković S., Pejin D., Sporedni proizvodi iz proizvodnje bioetanola, 101-115 str. U Mojović, Lj., Pejin, D. I Lazić, M. (edit). Bioetanol kao gorivo. Monografija, ISBN 978-86-82367-72-7, Tehnološki fakultet Leskovac, 2007.
- [3] Pejin D, Glavardanov R., Gaćeša S., Popov S., Alkohol za gorivo – Pogled u Budućnost, Peto savetovanje industrije alkoholnih bezalkoholnih pića i sirćeta, Vrnjačka Banja, 2000.str 29-38
- [4] Ouwehand A.C., Salminen S., Isolauri E., „Probiotics: an overview of beneficial effects”, *Antonie van Leeuwenhoek*, 2002, Vol 82, 279-289.
- [5] Cromwell, G.L., Herkelman, K.L. and Stahly, T.S., Physical, chemical and nutritional characteristics of distillers dried grains with solubles for chicks and pigs, *Journal of Animal Science*, 1993, Vol. 71, No. 3, 679-686.
- [6] Robinso P., Karges, K., Gibson, M.L., Nutrition evaluation of four co'product feedstuffs from the motor fuel ethanol distillation industry in midwestern USA, *Animal Feed Science and Technology*, 2008, Vol.146, No 3-4, 345-352.
- [7] Mojović Lj., Nikolić S., Rakin M. and Vukasinović M., Production of bioethanol from corn meal hydrolyzates, *Fuel*, Vol.85, No 12-13 (2006) 1750-1755.
- [8] Nikolic S., Mojovic Lj., Rakin M., Pejin D and Nedovic V., Effect of different fermentation parameters on bioethanolproduction from corn meal hydrolyzates by free and immobilized cells of *Saccharomyces cerevisiae* var. *ellipsoideus*, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2009, Vol.84, 497-503.
- [9] Pravilnik o kvalitetu i drugim zahtevima za hranu za životinje (Sl.list SRJ, br.20/2000 i 38/2001) i osnovne odredbe.

IZVOD

POBOLJŠANJE KVALITETA DŽIBRE KAO STOČNE HRANE NAKON PROIZVODNJE BIOETANOLA

Valorizacija sporednih, odnosno otpadnih proizvoda nakon proizvodnje etanola predstavlja predmet proučavanja od posebnog značaja. Pre svega, tržišna vrednost ovih proizvoda može značajno da doprinese ekonomičnosti proizvodnje etanola, a njihovim iskorišćavanjem rešava se i ekološki problem odlaganja velike količine biološkog otpada.

U radu će se izvršiti obogaćivanje džibre nakon odvajanje bioetanola dobijenog fermentacijom kukuruznog brašna sa različitim kulturama živih ćelija kvasca, bez i sa dodatkom izabranih probiotskih bakterija mlečne kiseline i analizirati hemijski sastav dobijenih smeša sa nutritivnog aspekta.

Ključne reči: kvalitet džibre, stočna hrana, proizvodnja bioetanola

ABSTRACT

ENHANCEMENT OF SPENT GRAIN QUALITY FOR ANIMAL FEED AFTER BIOETHANOL PRODUCTION

Valorization of by-products of bioethanol production is a subject of particular interest. By adequate valorization of by-products the economy of bioethanol production could be enhanced and ecological problem of biological waste could be solved.

The aims of this work were to enrich the spent grain after bioethanol production with different yeast cells and probiotic lactic bacteria and to optimise of its chemical composition to meet standards for use as animal feed.