

JOANNA SULEJ-CHOJNACKA
KRYSTYNA PROCHASKA

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

Recykulacyjny reaktor membranowy do hydrolizy enzymatycznej preparatów skrobiowych

Wstęp

Jednym ze sposobów otrzymywania hydrolizatów skrobiowych jest prowadzenie ciągłej reakcji enzymatycznej w recykulacyjnym reaktorze membranowym (CRMR) z jednoczesnym separowaniem produktów hydrolizy. Membrana o odpowiednio dobranej rozdzielczości zapewnia zarówno zatrzymanie enzymu w środowisku reakcji, jak i umożliwia wydzielenie pożądaných produktów hydrolizy z mieszaniny reakcyjnej.

W porównaniu z reaktorem zbiornikowym recykulacyjny reaktor membranowy umożliwia prowadzenie procesu hydrolizy enzymatycznej w sposób bardziej ekonomiczny przez zwiększenie wydajności procesu, skrócenie czasu reakcji oraz obniżenie kosztów, w efekcie wielokrotnego użyciu enzymów, jak również i ekologiczny, dzięki czystości otrzymywanych produktów oraz stabilizacji ich właściwości [1–3].

Warunkiem skutecznej separacji enzymu podczas procesu jest właściwy dobór membrany UF natomiast wydzielenia z układu reakcyjnego pożądaných produktów hydrolizy wymaga doboru odpowiednich parametrów pracy modułu separacyjnego, tj. właściwego ciśnienia transmembranowego oraz odpowiedniej szybkości przepływu strumienia separowanej masy.

Stosowne w badaniach preparaty skrobiowe charakteryzuje wysoka lepkość co stwarza niebezpieczeństwo blokowania membrany szczególnie w początkowym okresie procesu hydrolizy. Ograniczenie przepuszczalności membrany narasta w czasie i jest ściśle związane ze składem filtrowanej mieszaniny. Mając powyższe na uwadze wyposażono stosowany w badaniach CRMR w dodatkowy obieg, *bypass* [4], co pozwoliło na okresowy przebieg hydrolizy (tj. na początku procesu, do chwili obniżenia lepkości mieszaniny reakcyjnej w miarę postępu hydrolizy) bez równoczesnej separacji produktu. Ponadto zaopatrzone CRMR w dwie jednostki filtracyjne, co umożliwiała separację produktów hydrolizy na dwóch różnych membranach o różnej rozdzielczości, a dodatkowo pozwalało wyeliminować z układu np. zablokowaną membranę w trakcie hydrolizy, bez przerywania procesu.

Skrobie modyfikowane chemicznie, a szczególnie ich hydrolizaty, znajdują szerokie zastosowanie głównie w przemyśle spożywczym, przede wszystkim dzięki zdolności do emulgowania/stabilizacji różnorodnych układów emulsyjnych [5]. Hydroliza enzymatyczna preparatów skrobiowych nie tylko obniża masę cząsteczkową pochodnej, ale także znacząco zmienia właściwości fizykochemiczne, w tym głównie lepkość roztworów [6].

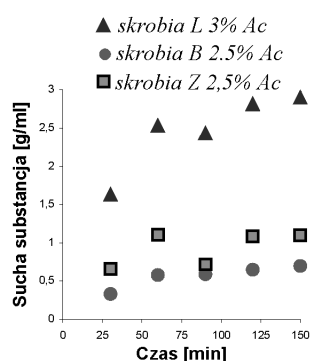
Celem badań był dobór warunków pracy recykulacyjnego reaktora membranowego z zewnętrznym modułem UF do hydrolizy enzymatycznej skrobi podwójnie modyfikowanych

oraz ocena wpływu typu modyfikacji pochodnej na efektywność hydrolizy i przebieg procesu separacji otrzymaných hydrolizatów.

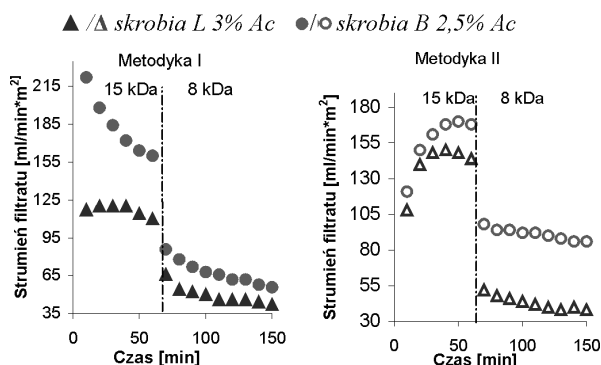
Materiał i metody

Materiał badawczy stanowiły preparaty modyfikowanej skrobi ziemniaczanej o różnych stopniach podstawienia otrzymane w *Zakładzie Przetwórstwa Ziemniaków i Skrobi Instytutu Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego* w Poznaniu. Preparaty podwójnie modyfikowane otrzymano w procesie acetylowania grupami karboksylowymi handlowých skrobi utlenionych: skrobi budyniowej (B), skrobi żelującej (Z) oraz skrobi LUBOX (L). Dla skrobi B i Z otrzymano produkty o zawartości 0,5 i 2,5% grup acetylowých, a dla skrobi L produkt zawierający 3% grup acetylowých. W badaniach zastosowano preparat enzymatyczny BAN 480 L produkowany przez firmę *Novozymes* (Dania) zawierający amylazę pochodzenia bakteryjnego, o aktywności enzymu równej 480 KNU/g.

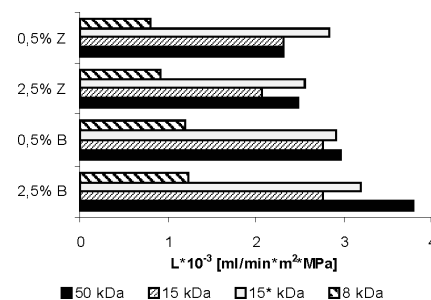
Hydrolizę prowadzono w prototypowym recykulacyjnym reaktorze membranowym (CRMR), w skład którego wchodził: zbiornik reakcyjny o pojemności 5 dm³, wykonany ze stali kwaso- i zasadoodpornej z płaszczem wodnym, zewnętrzny moduł ultrafiltracyjny wyposażony w dwie membrany ceramiczne oraz pompa przepływowa. Zastosowano ceramiczne membrany firmy TAMI: 3-kanalowe, o konfiguracji rurowej, długości 250 mm oraz powierzchni całkowitej 0,01m². W badaniach stosowano membrany o zdolności separacyjnej *cut off* równej 8, 15 i 50 kDa. Proces hydrolizy prowadzono w stałej temperaturze 60°C, przy stałym pH równym 6,5 i ciśnieniu transmembranowym Δp równym 0,5 MPa. Wyjściowe roztwory skrobiowe przygotowano poprzez ogrzewanie zawiesiny skrobiowej (o stężeniu 5% dla B oraz 10% dla Z i L) w temperaturze 90°C przy ciągłym mieszanii. Po schłodzeniu przygotowanego kleiku do 60°C dodawano preparat enzymatyczny BAN 480 w ilości 0,3 ml/kg s.m. skrobi. Realizując hydrolizę wg tzw. *metodyki I* przez pierwsze 30 minut proces hydrolizy prowadzono bez równoczesnej separacji, tj. mieszanina reakcyjna krążyła w układzie przechodząc przez *bypass* i omijając układ filtracyjny. Przez dalsze 60 minut proces separacji przebiegał na pierwszym z modułów UF, tj. na membranie o większym *cut off*: 50 lub 15 kDa, a następnie 90 minut trwała separacja produktów hydrolizy na module o mniejszym *cut off*, tj. 15 lub 8 kDa. W trakcie trwania procesu, co 10 min mierzono wielkość strumienia filtratu, a co 30 min pobierano próbkę filtratu i retentatu do oznaczeń suchej substancji (s.s.), wilgotności (wg normy PN-EN ISO 1666: 2000; PN-78/A-74701) oraz zawartości grup redukujących (DE) (metoda *Schoaal-Roebogena* zgodnie z normą PN-EN



Rys. 1. Zmiany zawartości suchej substancji we frakcji filtratu w czasie separacji UF (membrany 15/8 kDa)



Rys. 2. Wartość strumienia filtratu jako funkcja czasu procesu separacji (membrany 15/8 kDa)



Rys. 3. Przepuszczalność membran po 60 min procesu (15* membrana pracująca w układzie 15/8 kDa)

ISO 5377-2001). Podczas hydrolizy przebiegającej wg metodyki II po dodaniu odpowiedniej ilości enzymu do mieszaniny reakcyjnej całość kierowano bezpośrednio na moduł ultrafiltracyjny. Tak więc przez cały czas hydrolizy równolegle przebiegał proces separacji hydrolizatów. Przez pierwsze 60 min stosowano membranę o *cut-off* 50 lub 15 kDa a przez dalsze 90 min membranę o *cut-off* 15 lub 8 kDa.

Wyniki badań

Jako miarę wydajności hydrolizy przyjęto zmianę zawartości suchej substancji (*s.s.*) we frakcji filtratu (Rys. 1), natomiast miarą efektywności był uzyskany stopień scukrzenia hydrolizowanej pochodnej DE. Stwierdzono, że o postępie hydrolizy mierzonym zmianą *s.s.* decydował przede wszystkim typ hydrolizowanego preparatu skrobiowego natomiast metodyka prowadzenia procesu miała drugoplanowe znaczenie. Przykładowe wyniki na rys. 1. wskazują, że dla wysokoutlenionej skrobi L obserwowano gwałtowny wzrost wartości *s.s.*, podczas gdy dla skrobi B i Z zmiany wartości *s.s.* były znacznie mniejsze.

Z kolei dane zestawione w tabelicy 1 wskazują, że metodyka prowadzenia hydrolizy ma istotny wpływ na wartość DE, tj. efektywność procesu. Stopień scukrzenia hydrolizowanej pochodnej uzyskany w przypadku pracy CRMR wg wariantu I jest wyższy, jakkolwiek DE zależy również od stopnia utlenienia hydrolizowanego preparatu skrobiowego.

Przedstawione na rys. 2 zmiany strumienia filtratu w czasie, wskazują na wyraźne różnice wydajności procesu separacji zależne zarówno od sposobu prowadzenia hydrolizy, jak i typu modyfikacji hydrolizowanego preparatu skrobiowego. Obniżenie wydajności separacji obserwowane po 60 minutach UF w obu przypadkach, tj. w metodyce I i II, związane było ze zmianą modułu membranowego. W przypadku hydrolizy prowadzonej wg metodyki I we wszystkich analizowanych układach obserwowano spadek strumienia filtratu, jakkolwiek parametrem decydującym o wydajności separacji był stopień utlenienia hydrolizowanego preparatu skrobiowego. Natomiast w przypadku hydrolizy prowadzonej wg metodyki II, strumień filtratu znacząco wzrastał w początkowym okresie procesu w miarę wzrostu zawartości niskocząsteczkowych produktów hydrolizy w mieszaninie reakcyjnej, a następnie ulegał stabilizacji.

Na rys. 3 porównano zmiany przepuszczalności membran w czasie hydrolizy preparatów skrobiowych o różnej zawar-

tości grup acetylowych i różnym stopniu utlenienia. Stwierdzono, że zmiana przepuszczalności membrany w czasie hydrolizy wyraźnie zależy od typu modyfikacji hydrolizowanej skrobi. Większą przepuszczalnością charakteryzują się membrany podczas hydrolizy preparatów skrobiowych o niższym stopniu utlenienia (skrobia B). Istotny jest również stopień acetylowania hydrolizowanej pochodnej. Podczas hydrolizy preparatów skrobiowych o większej zawartości grup acetylowych (bez względu na stopień ich utlenienia), membrany stosowane w badaniach wykazują nieco wyższą przepuszczalność.

Tabela 1

Stopień scukrzenia(DE) produktów hydrolizy (czas procesu 150 min)

Preparat skrobiowy	Metodyka I	Metodyka II
3% L	28,81	24,56
2,5% B	30,34	18,82

Wnioski

Reaktor membranowy z zewnętrznym modułem separacyjnym typu UF pozwala na efektywną hydrolizę podwójnie modyfikowanych preparatów skrobiowych. Z uwagi na wysoką lepkość hydrolizowanych pochodnych we wstępnym etapie hydrolizy należy wyłączyć jednostkę separacyjną, co daje większą efektywność procesu, tj. wyższy stopień scukrzenia otrzymanych hydrolizatów. Przebieg hydrolizy zależy od typu modyfikacji skrobi. Stopień utlenienia pochodnych decyduje zarówno o przepuszczalności membrany, jak i o DE otrzymanych hydrolizatów.

LITERATURA

- G.M. Rios, M.P. Belleville, D. Paolucci, J. Sanchez: J. Mem. Sci., **242**, 189 (2004).
- D. Paolucci-Jeanjean, M. P. Belleville, G. M. Rios, N. Zakhia: Biochem. Eng. J. **5**, 17 (2000).
- L. Stomińska, W. Grajek, A. Grześkowiak, M. Gocalek: Starch/Stärke, **50**, 390 (1998).
- P. Kędzióra, J. Le Thanh, G. Lewandowicz, K. Prochaska: J. Mem. Sci., **282**, 14 (2006).
- Z. Lubiewski, J. Le Thanh, L. Stendera, G. Lewandowicz: Żywność. Nauka. Technologia, Jakość, **5**, nr 54, 9 (2007).
- K. Prochaska, P. Kędzióra, J. Le Thanh, G. Lewandowicz: Food Hydrocolloids, **21**, 654 (2007).

Praca została częściowo sfinansowana z BW-32/270/2009.