

Uhlíkaté suroviny pre mikrobiálne technológie

Ing. JÚLIUS FORTSHOFFER, CSc., technický riaditeľ, GRT Liehovary a konzervárne, Bratislava

Kľúčové slová: biotechnológia, suroviny, cukry, škroby, lignocelulózové materiály, metanol, etanol, parafíny.

Obecne známe pravidlo hovorí, že rozvoj každej výrobnej technológie úzko súvisí s príslušnou surovinovou základňou, najmä dostupnosťou a formou surovín. Tieto potom určujú, aké bude strojnotehnologické zariadenie, výrobný režim, výtažnosť, náklady produkcie, možnosti zužitkovania medziproduktov i odpadov, čo v konečnej fáze podstatne ovplyvňuje ekonomiku a rentabilitu danej mikrobiálnej technológie.

Uhlíkaté suroviny sú základnými substrátmi používanými v mikrobiálnych výrobách. Sú rôznorodé a ich spektrum sa sústavne rozširuje tak ako biotechnológie umožňujú ich ľubovoľné konverzie. Často dochádza k situácii, že produkt jednej výroby sa stáva surovinou pre iné. Je to dané aj tým, že rozvoj priemyslu je sprevádzaný aj vznikom a hromadením nových druhov odpadov, ktoré treba využiť alebo zneškodniť. Pozornosť si zasluhuje postupné zužitkovanie mnohokomponentových substrátov.

Prudký rozvoj mikrobiálnych výrob naráža na problematiku zmenšujúcich sa rezerv tradičných surovín. To na druhej strane vyvoláva rozširovanie základne netradičných surovín, ako je zemný plyn alebo produkty chemickej syntézy. Rovnako vzniká tlak na plnšie a efektívnejšie využitie tradičných zdrojov.

Pozornosť sa obracia aj na zdroj neorganický, akým je oxid uhlíctý, ktorého zásoby nebudú vyčerpané ani v dalekej budúcnosti. No v súčasnej dobe sa najväčší dôraz kladie na zužitkovanie prírodných obnoviteľných látok, ktoré sú produktami fotosyntézy (celulóza, lignín, škrob) a ich prírodných komplexov (slama, drevina zelená fytomasá, morské riasy) s tým, že ich využívanie otvára surovinovú základňu.

Svetový vývoj naznačuje, že v nastupujúcom desaťročí sa dosiahne rentabilná produkcia glukózy z lignocelulózových zdrojov ako aj biokonverzia týchto na etanol, čím vznikne solídný surovinový zdroj, ktorý vytvorí premostenie medzi surovinami na báze cukrov a škrobov a surovinami na báze alkoholov a parafínov.

Takto koncipované zámery surovín harmonicky dopĺňajú princípy biotechnologických výrob, ktoré sú oprávnené vtedy, ak

- finálny výrobok nemožno prakticky vyrábať iným spôsobom,
- hodnota finálneho výrobku natoliko prevyšuje hodnotu východzej suroviny, že sa dosiahne rentabilita biotechnologického procesu,
- finálny výrobok sa v prírodných zdrojoch nachádza iba v stopových množstvach,
- produkcia finálneho výrobku biotechnologickým procesom je jedinou priateľou alternatívou z hľadiska ekológie.

Zabezpečovanie surovinovej základne pre biotechnológie je v ČSSR otvorené. Z hľadiska klimatických a pôdných podmienok v nadväznosti na lesné a poľnohospodárske porasty, ale aj na fosilné uhlíkaté zdroje a rozvinutý správateľský priemysel a petrochémiu, prichádzajú do úvahy všetky kategórie uhlíkatieh surovín. Súčasná situácia a trendy do roku 2000 potvrdzujú nutnosť využívať v našich podmienkach všetky druhy surovín, najmä z lokálneho výskytu. To ale komplikuje technologické procesy a robí ich mälo opakovateľnými.

Každá výroba na inej surovine má svoje výlučné charakteristiky. Projektovanie i prevádzka sa tomu musia podriadif. Tak vzniká čsl. paradox „Čo fabrika — to

prototyp" umocnený rozložením výrob do rôznych rezortov a do rôznych na biotechnológie nešpecializovaných projektových ústavov.

Ako bolo v úvodnej časti uvedené, môžeme uhlíkaté suroviny pre mikrobiálne technológie rozčleniť na kategórie:

- suroviny na báze cukrov a ich polymérov
- suroviny na báze alkoholov
- suroviny na báze parafínov

Voči takémuto členeniu môžu byť výhrady, pretože nevystihuje pôvodné zdroje, z ktorých suroviny vlastne vznikajú ako cieľové alebo vedľajšie produkty.

Týka sa to procesov transformujúcich obnoviteľné zdroje na cukry alebo etanol a procesov syntetizujúcich z fosilných zdrojov metanol alebo etanol.

Pri posudzovaní surovín z hľadiska biotechnológie sú dôležitými kritériami

— Faktická dostupnosť

Tu sledujeme substrát z hľadiska rozloženia jej produkcie v priebehu roka. Sezónne produkované suroviny prinášajú potrebu skladovania a s tým spojené manipulácie, riziká kontaminácie, nehomogénnosť partií a pod.

— Fermentačná využiteľnosť

Tu sa sleduje využiteľnosť substrátu vo vzťahu k produkčnému mikroorganizmu a k intenzite tvorby i akumulácie želaného produktu.

Príkladom je tvorba sušiny mikrobiálnej biomasy na absolútnej sušine suroviny z rôznych zdrojov ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

lignocelulózové odpady	0,18—0,22 kg · kg ⁻¹
sulfitové výluhy	0,01—0,02
n-alkány	0,80—1,00
zemný plyn	0,80—1,00
metanol	0,40—0,45
etanol	0,45—0,50
repná melasa	0,22—0,26
mliečna sŕvata	0,02—0,03

— Cena a náklady

Cena substrátu je kľúčová; Vzťahuje sa ná obsah využiteľného uhlíka. Príkladom sú údaje relatívneho obsahu uhlíka substrátu ($\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$) a pomery obsahu uhlíka substrátu k obsahu uhlíka glukózy (%)

Cukry	0,40 mol · mol ⁻¹	100 %
Metanol	0,50	125 %
Etanol	0,70	175 %
Metán	0,75	188 %
n-Hexadekán	0,87	218 %

Náklady vo vzťahu k substrátom sú reprezentované potrebou špecifickej formy dopravy, skladovania, homogenizácie, dávkovania do procesu a kontroly spotreby, potrebou intenzívnejšej aerácie alebo dispergácie v procese, ako aj produkciou odpadov a potrebou špecifických procesov na ich zneškodnenie. Z týchto hľadišť nie sú priamej väzby a lineárnej závislosti medzi cenou suroviny a nákladmi.

Suroviny na báze cukrov a ich polymérov

Tvoria veľkú skupinu, reprezentovanú predovšetkým monosacharidmi (najmä glukózou, xylózou), oligosacharidmi (najmä sacharózou, laktózou) a polysacharidmi (škroby, hemicelulózy, celulóza).

Glukóza sa získava dekompozíciou škrobov alebo čistej celulózy, dekompozíciou hemicelulóz sa získava glu- kóza s ostatnými monosacharidmi.

Sacharóza je podstatnou zložkou cukru trstinového i repného a príslušných melás. Laktóza sa získava z mliečnej sŕvky. Polysacharidy ako suroviny sú použiteľné až po konverzii do vodorozpustnej formy.

Glukóza

Purifikovaný produkt je u nás pomerne úzkoprofilovou surovinou z dôvodov nedostatočných výrobných kapacít (najmä pre enzymovú hydrolyzu škrobu). Situácia sa zlepší v priebehu 8. 5LP, keď bude uvedená do prevádzky nová kapacita v ČSR v rámci VHJ Škrobárny.

Technický produkt, vo forme glukózového sirupu, vyrábaného kyslou hydrolyzou škrobu, je produkovaný v dostatočnom množstve v ČSR i SSR.

Xylóza

Tento cukor sa v ČSSR ešte nevyužíva ako surovina pre fermentácie. Doterajšia výroba nekryje potreby v nízkoenergetických sladiidlach.

Sulfitové výluhy ako zdroj monosacharidov (prevažne pentóz) tvoria v ČSR dobrú surovinovú základňu. Cieľom je dosiahnuť biotechnologickú konverziu cukrov aj v ďalších celulózno-papierenských kombinátoch. Podporou tohto cieľa je overená pôvodná technológia vrátane tuzemského strojno-technologického zariadenia pre výrobu krmeného droždia v kombináte Paskov.

Sacharóza

Čistý cukor repný bol v ČSSR donedávna určený výhradne pre potravinárske účely a export. Jedinou výnimkou je výroba lyzínu.

Surový cukor trstinový, dovážaný do ČSSR sporadicky z Kuby tiež nevytvoril trvalú surovinovú základňu pre biotechnológie, hoci sa občas prideľoval pre spracovanie na lieh.

Melasa ako zdroj sacharózy (repná i trstinová) tvorí tradičnú surovinovú základňu v ČSSR, ale jej kapacita je nedostatočná pre ďalší rozvoj biotechnológií, odhliadnuc od skutočnosti, že dovážaná trstinová melasa kvalitatívne nezodpovedá potrebám.

Vývoj a súčasný trend produkcie cukru vo svete a nadväzné relácie cenové otvárajú nové pohľady na efektívnosť zužitkovania cukru ako suroviny pre biotechnológie aj v ČSSR. Základom sú nízke predajné ceny cukru na svetovom trhu a z toho rezultujúca nízka efektívnosť výroby repného cukru oproti výrobe cukru trstinového a výrobe glukózovo-fruktózových sirupov na báze kukuričného škrobu.

Rozmach svetovej produkcie trstinového cukru začal v 70. rokoch nadväzne na rozširovanie plantáží na Kube, Karibských ostrovoch, v Brazílii, Indii, Austrálii a na Filipínach a na rozvoj mechanizácie zberu, odlistovania a sústredovania trstiny. V posledných rokoch iba Kuba vyrábala okolo 7 miliónov ton cukru za rok.

Súbežne s rozvojom výroby amylolytických enzýmov rozvíjala sa najmä v južných štátach USA výroba škrobových sirupov z kukuričného škrobu, nadväzne na priaznivé klimatické podmienky pre pestovanie kukurice a dosahovanie výnosov až 10–11 ton zrna z hektára. Zavedenie výroby enzymu glukozoizomerázy a vypracovanie technológií na delenie glukózy a fruktózy z rotoku viedlo k výrobe sladivých sirupov s vysokým obsahom fruktózy, ktoré plne saturujú cukor a výrobnými nákladmi i cenou úspešne konkuruju produkciu cukru.

Tieto momenty a nimi vyvolané vlny svetových cien cukru vyvolávajú potrebu prehodnotiť aj v ČSSR prístup k cukru ako surovinovej základni pre biotechnológie. Pre ilustráciu uvádzam pohyb svetových cien cukru: (US dolárov za 100 Libier)

Rok	1972	1973	1974	1975
Cena	7,10	8,76	57,87	38,32
Rok	1976	1977	1978	1979
Cena	14,08	8,20	9,38	9,66
Rok	1981	1982	1983	1984
Cena	16,83	8,35	8,49	5,20
Rok	1985			
Cena				4,80

Laktóza

Tento cukor sa v ČSSR ako surovina pre fermentácie nepoužíva. Doterajšia výroba nekryje potreby pre iné účely.

Sŕvka, ako zdroj laktózy tvorí tradičný odpad zo spracovania mlieka. Zužitkovaniu bráni to, že jej výskyt je rozložený do mnohých malých mliekaren-skávov a že náklady na jej sústredovanie s rizikom skvasej mliečnej mikroflórou nedovolili zásadnejšie riešenie. Nádeje sa vkladajú do membránových procesov (kombinácia ultrafiltrácie a reverznej osmózy), prípadne do detašovaných výrob mliečnanu vápenatého (s centrálnym spracovaním na kyselinu mliečnu).

Skroby

Skroby sú atraktívou surovinou pre mnohé fermentačné procesy, a to buď v čistej forme, alebo ako škrobnaté materiály. Prevažne sa využívajú až po konverzii do vodorozpustnej formy a depolymerizácií na základný monomér až oligoméry. U nás sa využívajú najmä škroby zemiakové, kukuričné a pšeničné, prípadne priamo zemiaky, kukurica, pšenica, alebo ich frakcie. Škroby v ČSSR ako surovina sú sice dostupné, ale nie prebytkové v takej miere, aby mohli kompenzovať konkretne nedostatok melasy. Nádeje sa vkladajú do nových odrôd vysokoškrobnatých zemiakov (18 až 21 % škrobu) zavádzaných v súčasnom období ako špeciálna sadba.

Nádejnosť zemiacstva spočíva aj v tom, že nové technológie umožňujú zužitkovat aj plodové vody bohaté na aminokyseliny a peptídy, ako aj celulózovo vlákninové zbytky po vypraní škrobových zŕn.

Menej nádejnej je vyššia výnosnosť a celková vyššia produkcia kukurice, najmä v kvalite vhodnej na priemyslové spracovanie. Rozšírenie osevných plôch kukurice nad dosiahnutú mieru nebude efektívne, nakoľko sa plodina dostáva do klimaticky menej priaznivých zón z hľadiska dozrievania a zberu.

Hemicelulózy a celulóza

Tieto suroviny sa vyskytujú v ČSSR ako prírodné lignocelulózové suroviny (drevná hmota, slama, zbytky jednoročných rastlín), každoročne sa obnovujúce. Ich využívanie je podmienené dostupnosťou, sústredením a vhodným spracovateľským zariadením pri dostatku energie a pomocných látok.

Do tejto kategórie môžeme zahrnúť aj netriedený odpad zberu papiera, aj keď túto surovinu si prednostne uplatňujú celulózo-papierenské kombináty. Faktom je, že recyklus papiera nie je ešte v ČSSR na ziajdúcej úrovni, ale nie sú vyčerpané ani jeho potenciálne možnosti z organizácií a domácností.

Surovinová základňa na báze lignocelulózových materiálov je v ČSSR predmetom štúdií a polemič už viac než 3 päťročnice, bez zjavného pokroku v ujednotení názorov a v riešení. Boli vydané aj dokumenty, potvrzujúce, že v ČSSR sa nevyskytujú lignocelulózové odpady, vhodné pre spracovanie na skvasiteľné cukry.

Za takejto situácie nemôže rozvoj biotechnológií kalkulať s touto kategóriou surovín, a tak vzhľadom na celkovú obmedzenosť a nevyjasnenosť surovinovej základne v ČSSR — ako to z predchádzajúcich statí vyplýva — zostáva otvorená aj perspektíva rozvoja biotechnológií.

Vo vzťahu k zužitkovaniu obnoviteľných lignocelulózových materiálov treba však konštatovať, že vývoj a výskum vo vyspelých aj v rozvojových štátach je zameraný na túto surovinovú základňu, a že sa dosiahol rad významných úspechov pri modernizácii, znižovaní energetickej náročnosti a zvýšení celkovej efektívnosti dekompozičných procesov pri dosiahnutí kontinuálizácie procesov. Poukazujem na práce publikované v ZSSR, USA, Kanade, Švédsku, NSR, Brazílii, Indii a v Bulharsku popisujúce viacfázové procesy cez oddelenie liahkodegradovateľných zložiek cez dekompresnú fibriláciu a delignifikáciu až ku krátkodobej depolymerizácii celulózy s využitím fyzikálno-chemických a biotechnologických postupov.

Suroviny na báze alkoholov

Tvoria čo do počtu nevelkú (metanol a etanol) ale kapacitne mohutnú, dostupnú a perspektívnu surovinovú základňu, ktorej prednosti sú v chemicky identickej, čistej forme a v dobrej miešateľnosti s vodom. Oproti kombinovaným (zložitým a neštandardným) surovinám na báze cukrov a ich polymérov sú alkoholy definovanými substráti, ktoré uľahčujú fermentačný proces a jeho riadenie.

Metanol

Vyrába sa prakticky chemickou oxidáciou metanu. Z jednej tony metanu možno získať 2 tony metanolu, pričom jeho cena je v závislosti od kapacit relatívne

nízka. Je vhodným substrátom pre výrobu krmných bielkovín baktériami aj kvasinkami a výskumne sa rieši jeho využitie aj pre ďalšie významné biotechnológie.

V ČSSR sa ešte priemyselne nevyužíva — nie sú dostatočné výrobné kapacity.

Úvaha na zavedenie veľkoštandardných výrob krmných bielkovín v ČSR boli študované už v uplynulej päťročnici a sú limitované nedostatom suroviny. Štúdie o dovoze metanolu zo ZSSR narážajú na technické problémy (kolajová doprava proti produktovodu, prchavosť a jedovatosť a pod.).

Etanol

Vyrába sa hydratáciou etylenu. Materiálová bilancia produkcie, vzťahovaná na liahký benzín, však nie je taká priaznivá ako pri produkcií metanolu.

Je zhodným substrátom pre rad biotechnológií; výroba krmných bielkovín bola v ČSSR úspešne overená a zavedená. Potvrdili sa pri tom všetky výhody, ktoré pre technológiu výroby krmných bielkovín prináša táto definovaná surovina. Dosiahlo sa pri tom výrazné zlepšenie ekológie.

Rozšírenie surovinovej základne — syntetického etanolu — v ČSSR nie je rozhodnuté z hľadiska surovinovej náročnosti.

V podmienkach ČSSR nemožno uvažovať, že by schodok syntetického etanolu mohol byť kompenzovaný etanolem kvasným z cukornatých surovín a to ani v prípade, keby bola použitá surovinová základňa lignocelulózových materiálov.

Výhľadove sa uvažuje s etanolom ako surovinou pre výrobu pekárskeho droždia, organických trojuhlíkatých surovín i aminokyselin vrátane kyseliny glutamílovej.

Suroviny na báze parafínov

Tvoria v princípe osobitú mohutnú surovinovú základňu vo vzťahu k producentom a to najmä pre výrobu krmného droždia, kyseliny citrónovej, mikrobiálnych lipidov a aminokyselín. Nevýhodou tejto skupiny surovín je obmedzená rozpustnosť vo vode. Výhodou však je vysoký špecifický podiel uhlíka v porovnaní na glukózu a možnosť využívať parafíny ako definovaný substrát.

V ČSSR je táto surovinová základňa v súčasnosti nedostupná. Petrochemický priemysel však zabezpečuje výstavbu overovacej jednotky, ktorá bude poskytovať čisté n-alkány vo frakcii C₉ až C₁₂ a C₁₆ až C₁₈. Okrem výroby krmného droždia z n-alkánov je v ČSSR výskumne doriešená technológia výroby kyseliny citrónovej kvasinkou *Candida lipolytica*.

Do tejto kategórie surovín zahrňame aj metán, resp. zemný plyn. Jeho využiteľnosť bola potvrdená experimentálne, ale prevádzkovo sa doteraz v ČSSR nevyužíva. Príčinou je nevyhnutnosť zabezpečenia vysokého stupňa ochrany proti explózii.

Záver

Ako z predchádzajúceho textu vyplýva, nemožno v súčasnosti považovať surovinovú základňu v ČSSR za postačujúcu pre rozvoj biotechnológií. Túto skutočnosť mali na zreteli aj nadriadené orgány, ktoré v zmysle uznesenia vlády ČSSR prijali v roku 1985 úlohu na doriešenie etapy kyselinovej hydrolyzy lignocelulózových materiálov v priebehu 8. 5RP, na vyhodnotenie použitia cukru a ostatných surovín na báze poľnohospodárskej prvovýroby pre biotechnológiu vrátane opatrení v poľnohospodárstve a na preverenie efektívnejšieho použitia skrobnatých surovín.

Dalej boli dané úlohy pre vyhodnotenie efektívnosti výroby kvasničných bielkovín z metanolu, zemného plynu a parafínov, vrátane návrhu koncepcie na zabezpečenie surovinovej základne v ČSSR.

Forsthoffer, J.: Uhlíkaté suroviny pre mikrobiálne technológie. Kvas. prům. 32, 1986, č. 11, s. 252—255.

Prehľad o dostupných, využívaných a perspektívnych uhlíkatých surovinách pre rozvoj biotechnológií v ČSSR. Analýza surovín na báze cukrov a ich polymérov, surovín na báze syntetických alkoholov a surovín na báze parafínov.

Форстгоффер, Ю.: Углеродное сырье для микробиальной технологии. Квас. прум. 32, 1986, № 11, стр. 252—255.

Обзор о доступном, применяемом и перспективном углеродном сырье для развития биотехнологии в ЧССР. Анализ сырья на основе сахаристых веществ и их полимеров, сырья на основе синтетических алкоголов и сырья на основе парафинов.

Forsthoffer, J.: Carbonaceous Raw Materials for Microbial Technology. Kvas. prům. 32, 1986, No. 11, pp. 252—255.

Survey of accessible, used and perspective carbonaceous raw materials for biotechnology development

in ČSSR. Analysis of raw materials on the basis of sugars and their polymers, raw materials on the basis of synthetic alcohols and raw materials on the basis of paraffines.

Forsthoffer, J.: Kohlenrohstoffe für mikrobielle Technologien. Kvas. prům. 32, 1986, Nr. 11. S. 252—255.

Übersicht der erreichbaren, verbrauchten und perspektiven Kohlenstoffquellen für die Entwicklung der Biotechnologien in der ČSSR. Analyse von Rohstoffen auf der Basis der Zucker und ihren Polymeren, von Rohstoffen auf der Basis der synthetischen Alkoholen und von Rohstoffen auf der Basis der Paraffinen.