

Mogućnosti iskorišćenja sporednih proizvoda prerade kukuruznog zrna iz proizvodnje etanola i skroba

Valentina V. Semenčenko¹, Ljiljana V. Mojović¹, Milica M. Radosavljević², Dušanka R. Terzić², Marija S. Milašinović-Šeremešić², Marijana Z. Janković²

¹Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Srbija

²Institut za kukuruz „Zemun Polje“, Zemun, Srbija

Izvod

Poslednjih nekoliko decenija ekspanzija proizvodnje alternativnih goriva iz biljnih sirovina, tradicionalno namenjenih ishrani, dovela je do značajnih promena na polju kako industrije energenata tako i poljoprivrede i prehrambene industrije. Skrobne i šećerne sirovine za proizvodnju bioetanola zahtevaju sve više obradivog zemljišta kako bi se ispunili zahtevi tržišta za ovim biogorivom. Trenutno je mogućnost upotrebe suve kukuruzne džibre sa rastvorenim materijama, sporednog proizvoda procesa proizvodnje bioetanola iz kukuruza kao i alkoholnih pića u žiži interesovanja. Njena primena u smešama za ishranu domaćih životinja, u koncentracijama većim od onih koje su do sada praktikovane, mogla bi pozitivno da utiče na ekonomsku isplativost proizvodnje ovog goriva, ali i da stabilizuje trenutno narušenu ravnotežu na tržištu prehrambenih proizvoda. U ovom radu prikazane su mogućnosti primene sporednih proizvoda iz proizvodnje bioetanola i industrije alkoholnih pića iz kukuruznog zrna. Akcenat je stavljen na suhu kukuruznu džibru sa rastvorenim materijama koja je procentualno najzastupljeniji i za istraživače trenutno najatraktivniji sporedni proizvod industrije bioetanola.

Ključne reči: kukuruz, bioetanol, skrob, suva džibra sa rastvorenim materijama, hrana za životinje.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Nagli porast proizvodnje alternativnih goriva, kao posledica iscrpljivanja zaliha fosilnih energenata, tokom poslednjih decenija predstavlja opšti trend na globalnom nivou. Prema izveštaju Svetskog udruženja za obnovljiva goriva (eng. *Global Renewable Fuels Alliance*), ukupna svetska proizvodnja bioetanola je 2009. godine iznosila 73,9 milijardi litara, a tokom 2010. godine dostigla je produkciju od 87,1 milijarde litara, što predstavlja porast od 17,9% u odnosu na 2009. godinu [1,2]. Bilo je predviđeno da će u 2011. godini proizvodnja ovog alternativnog goriva iznositi rekordnih 88,7 milijardi litara [3]. Najviše bioetanola proizvodi se u Severnoj i Centralnoj Americi, a u SAD je 2010. godine proizvodnja ovog goriva dosegla rekordnih 50,1 milijardi litara [1]. Upotreba tradicionalnih sirovina za proizvodnju biogoriva dovela je do velikih promena kako u industriji energenata tako i u poljoprivredi, prehrambenoj industriji i na tržištu hrane i goriva.

Bioetanol se najviše proizvodi od skrobnih (kukuruz, pšenica, tritikale, pirinač, krompir, kasava, slatki krompir, ječam, itd.) i šećernih (šećerna trska, šećerna repa, sirak, voće, itd.) sirovina. Najveći procenat bioetanola u industriji proizvodi se od kukuruznog zrna. Međutim,

zbog ograničene površine raspoloživog plodnog zemljišta, industrija goriva na bazi kukuruza nema perspektivu da proširi obradivu površinu za proizvodnju, a samim tim ni da poveća svoje kapacitete. Upravo iz tog razloga vrše se intenzivna istraživanja na polju selekcije hibrida koji bi davali veće prinose i bili pogodni za proizvodnju kao i na unapređenje efikasnosti procesa proizvodnje bioetanola. Rezultati ovih istraživanja mogu znatno uticati na povoljnije i bolje korišćenje kukuruza kao sirovine i dati orijentaciju industriji u odabiranju hibrida kukuruza [4–6]. U svetu je najizraženiji trend razvoja integralne tehnologije u kojoj bi sporedni proizvodi bili maksimalno valorizovani, čime se ostvaruje veća produktivnost uz minimalno zagađenje životne sredine [7].

Ono što bioetanol stavlja ispred ostalih obnovljivih izvora energije u ovom trenutku je činjenica da se kompletna postojeća naftna infrastruktura može iskoristiti i za distribuciju biogoriva, i da biogorivo može bez problema (ili uz neznatne modifikacije) da sagoreva u benzinskim/dizel motorima. Danas u Srbiji ne postoji organizovana proizvodnja i potrošnja bioetanola kao motornog goriva, iako je naša zemlja uvoznik značajnog dela svoje potrošnje motornih goriva. Desetak fabrika u Srbiji proizvodi bioetanol, to su uglavnom fabrike koje prerađuju kukuruz i šećernu repu, kao i pivare i fabrike drugih alkoholnih vrenja [8].

PREGLEDNI RAD

UDK 662.754:631.57:66

Hem. Ind. 67 (3) 385–397 (2013)

doi: 10.2298/HEMIND120405090S

Prepiska: V. Semenčenko, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, p.pr. 3503, 11120 Beograd, Srbija.

E-pošta: vsemencenko@yahoo.com

Rad primljen: 5. april, 2012

Rad prihvaćen: 5. avgust, 2012

Proizvodnjom bioetanola iz kukuruza dobija se sporedni proizvod poznat kao kukuruzna džibra. Kukuruzna džibra je relativno jeftina, dostupna u velikim količinama ali ima ograničenu industrijsku primenu. Na svaki galon (3,78 litara) bioetanola proizvedenog od zrna kukuruza nastaje oko 3,36 kg suve kukuruzne džibre [9]. Ovaj sporedni proizvod industrije bioetanola predstavlja odličan izvor proteina i energije za životinje pa se zbog toga najčešće koristi kao komponenta smeša za ishranu domaćih životinja. I pored toga, često se javlja problem skladištenja i uklanjanja neiskorišćene džibre [10–12]. Dok se uzgajivači domaćih životinja prilagođavaju rastu cena hraniva, perspektiva uključivanja suve kukuruzne džibre iz proizvodnje bioetanola u udelu većem od tradicionalnog postaje pitanje vredno razmatranja [13].

Postoje dve osnovne tehnologije prerade kukuruza: 1) proces suvog mlevenja (mlinarska prerada) i 2) proces mokrog mlevenja (skrobarska prerada). Savremena proizvodnja skroba bazira se uglavnom na tradicionalnoj skrobarskoj odnosno vlažnoj preradi kukuruza [14]. Kukuruzni skrob kao osnovni proizvod skrobarske prerade predstavlja sirovinu za brojne tehnološke i biotehnološke procese u koje spada i proizvodnja bioetanola. Osim skroba i zaslađivača, glavnih proizvoda skrobarske prerade kukuruza, značajno mesto zauzimaju i sporedni proizvodi: kukuruzno ulje i proizvodi namenjeni ishrani domaćih životinja – brašno od kukuruznog glutena, mekinje, brašno od kukuruznih klica i koncentrovani kukuruzni ekstrakt [15]. Iako se mogu primenjivati oba tehnološka procesa, u proizvodnji bioetanola prevladava postupak suve prerade kukuruznog zrna. U ovom radu predstavljeni su neki od sporednih proizvoda procesa dobijanja bioetanola iz kukuruznog zrna sa akcentom na suhu kukuruznu džibru sa rastvorenim materijama koja je procentualno najzastupljeniji sporedni proizvod industrije bioetanola. Cilj je da se ukaže na mogućnosti iskorišćenja ovih proizvoda kao i na značaj njihove primene u cilju očuvanja životne sredine.

TEHNOLOŠKI POSTUPCI PRERADE KUKURUZNOG ZRNA

Postoje dve osnovne tehnologije prerade kukuruznog zrna koje se primenjuju u proizvodnji etanola i skroba: 1) proces suvog mlevenja (mlinarska prerada) i 2) proces mokrog mlevenja (skrobarska prerada). Iako se proces suvog mlevenja već više decenija pretežno primenjuje u industriji bioetanola, moguća je i primena kako postupka suvog mlevenja tako i integrisanog procesa dva navedena vida prerade [15]. Poslednjih godina vrše se istraživanja s ciljem unapređenja procesa proizvodnje bioetanola integrisanjem suvog i mokrog postupka [16,17].

Sporedni proizvodi suve prerade kukuruznog zrna iz proizvodnje etanola

Postupak suvog mlevenja se osim u mlinarsko-pearskoj industriji najčešće primenjuje u proizvodnji bioetanola. Najznačajniji nusprodukti proizvodnje bioetanola su ugljen-dioksid i džibra [10]. Prosečan prinos džibre koji nastaje u proizvodnji bioetanola iznosi oko 13 hl po hl bioetanola [18]. Sastav džibre čine sve komponente polaznih sirovina osim u fermentaciji iskorišćeni ugljeni hidrati, zatim biomasa kvasca, kao i novonastali međuproizvodi faza utečnjavanja (likvefakcije), ošećerenja (saharifikacije) i fermentacije koje kvasac može da metaboliše do etanola [6].

Šema procesa proizvodnje bioetanola procesom suvog mlevenja kukuruznog zrna prikazana je na slici 1, levo [15,19].

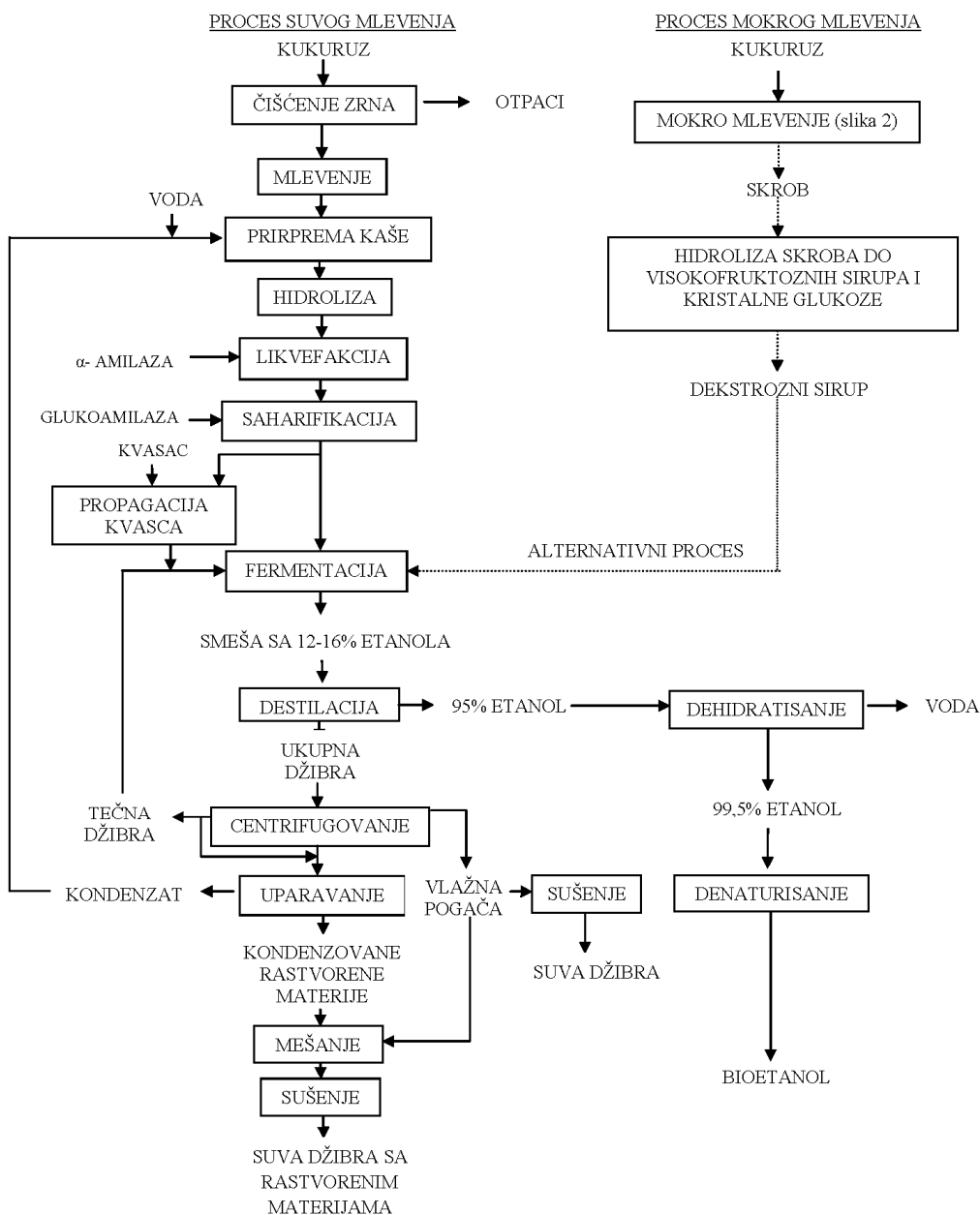
U procesu suve prerade celo zrno se melje i koristi u postupku fermentacije dok se u mokroj preradi koriste samo fermentabilni šećeri dobijeni hidrolizom skroba (slika 1). Kod suve prerade, prethodno samleveno zrno uvodi se u reaktor za likvefakciju u kome se meša sa vodom da bi se dobila kaša, a zatim se dodaju enzimi kako bi se skrob hidrolizom razložio do fermentabilnih šećera (slika 1). Posle likvefakcije sledi saharifikacija – druga faza hidrolize u kojoj se utečnjen skrob razlaže do glukoze, maltoze i graničnih dekstrina. Potom sledi fermentacija u kojoj se pomoću kvasca fermentabilni šećeri prevode u etanol. Etanol se izdvaja iz profermentisane podloge u destilacionim kolonama. Etanol i suva džibra čine prema procentualnom udelu glavne proizvode suvog postupka prerade.

Voda i čvrste (nerastvorene) supstance koje ostanu posle destilacije etanola nazivaju se ukupna džibra (eng. *whole stillage*), i ona se sastoji prvenstveno od vode, vlakana, proteina i masti. Osim neizmenjenih polaznih supstanci iz sirovine, džibra sadrži ćelije kvasca i produkte metabolizma kvasca iz procesa fermentacije kao što su vitamini B grupe i neki faktori rasta [20]. Ukupna džibra se centrifuguje kako bi se izdvojile nerastvorene čvrste materije od tečnosti. Čvrste materije, koje uglavnom čine vlakna (celuloza, hemiceluloza, lignin) nazivaju se još i vlažna pogača ili sveža džibra (eng. *wet cake*). Sveža džibra se može koristiti kao hrana za životinje na farmama u neposrednoj blizini fabrika etanola, jer je vrlo podložna kvarenju. Sveža džibra sadrži 7–10% suve materije, od čega su 80% suspendovani, oko 20% rastvorljivi sastojci. Sadrži sirove proteine, masti, mineralne supstance i vitamine. Veći deo proteina i gotovo svi vitamini i faktori rasta potiču od kvasca. Za razliku od nje suva džibra je stabilna i može se koristiti kao komponenta stočne hrane tokom cele godine [21]. U velikom broju industrijskih postrojenja u Srbiji ova džibra se ne iskorišćava, pri čemu predstavlja značajan ekološki problem sa biohemijskom potrošnjom kiseonika (BPK) zagađenjem od 15–340 g/l [7].

Sušenjem se dobija suva kukuruzna džibra (eng. *dried distillers' grains* – DDG). Tokom proizvodnje etanola iz kukuruza, na 1000 kg utrošenog kukuruza sa 12% vlage i 65% skroba (preračunato na suhu materiju), nastaje 229 kg suve džibre sa 90% suve materije. Pri tom se dobija 293 kg etanola [22].

Jedan od sporednih proizvoda koji nastaju u postupku dobijanja bioetanola alkoholnim vrenjem je tečna ili bistra džibra (eng. *thin stillage*) [23,24]. Nakon centrifugiranja i uklanjanja etanola destilacijom zaostaje tečna frakcija, žućkastog obojenja, lako mešljiva sa vodom [24]. Prilikom proizvodnje 1 hl bioetanola nastaje oko 13 hl bistre džibre [18]. Jedan deo tečne džibre

(30–50%) se može reciklirati u proces proizvodnje etanola kako bi se obezbedili nutrijenti za kvasac i podesila pH vrednost podloge za narednu fermentaciju a ostatak se provodi kroz isparivač kako bi se dodatno uklonila vlaga [25]. Najnovija istraživanja su pokazala da tečna džibra daje obećavajuće rezultate kao jedna od najnovijih sirovina za dobijanje mlečne kiseline i trenutno se vrše intenzivna ispitivanja s ciljem karakterisanja fermentacije i povećanja produktivnosti [24]. Sušenjem tečne džibre dobija se proizvod koji predstavlja kondenzovane rastvorene supstance iz procesa destilacije (eng. *condensed distillers solubles* – CDS) i sadrži oko 30% suve materije. Ovaj proizvod se može koristiti kao hra-



Slika 1. Integralna šema proizvodnje bioetanola procesima suvog i mokrog mlevenja. Figure 1. Integral scheme of ethanol production by dry-milling and wet-milling processes.

ili da se koristi kao alternativna hrana za životinje, postala je značajna tema za razmatranje [13,30]. Smanjeni unos skroba povećava potrošnju svarljivih vlakana i pomaže sprečavanje pojave subakutne acidoze buraga kod preživara [31–33]. Osim što predstavlja dobar izvor proteina za ishranu mladunaca i odraslih životinja, neke studije su pokazale da kukuruzna SDŽSRM pruža veću energiju za rast od kukuruzne prekrupe [31,32,34]. S obzirom na to da je SDŽSRM nusprodukt procesa proizvodnje etanola, faktori kao što su izbor zrna i hibrida, tip procesa fermentacije (kontinualni ili šaržni) kao i temperatura i period sušenja mogu uticati na hranjiva i fizička svojstva SDŽSRM-a, kao i na relativno nizak sadržaj lizina i cistina u odnosu na ostale amino kiseline, što je posledica Majlardove reakcije. Fizičke i hemijske karakteristike SDŽSRM-a variraju u zavisnosti od sirovine i mogu uticati na kvalitet i senzorne karakteristike hraniva, što može loše da se odrazi na prinos životinja koje se njome hrane, kao i na tržišnu cenu koja se formira na osnovu nutritivnih karakteristika, pre svega sadržaja sirovih proteina [21,26]. Proces sušenja takođe presudno utiče na boju i ukus SDŽSRM-a (svetlija boja je uvek znak boljeg kvaliteta) [21]. Navedeni negativni faktori naveli su nutricioniste da ne preporučuju korišćenje značajnijih količina SDŽSRM-a u ishrani svinja [27,35,36].

U proseku, oko polovine sadržaja aminokiselina u suvoj džibri sa rastvorenim materijama potiče iz kvasca, dok je u slučaju lizina, u kome je kukuruz siromašan, taj udeo mnogo veći [37] (tabela 1).

Tabela 1. Sadržaj esencijalnih aminokiselina (% računato na suhu materiju) u proteinima kukuruza, kvasca i SDŽSRM-a
Table 1. Essential amino acid content (% dry matter basis) of yeast, corn and DDGS protein

Aminokiselina	Kvasac	Kukuruz	Suva džibra
Arginin	2,35	0,54	1,05
Histidin	1,17	0,25	0,70
Izoleucin	2,37	0,39	1,52
Leucin	3,45	1,12	2,43
Lizin	3,32	0,24	0,77
Metionin	0,79	0,21	0,54
Fenilalanin	1,96	0,49	1,64
Treonin	2,27	0,39	1,01
Triptofan	0,55	0,09	0,19
Tirozin	1,60	0,43	0,76
Valin	2,52	0,51	1,63

Istraživanja su pokazala da ne postoji značajna korelacija između sadržaja pojedinih hranljivih materija u suvoj džibri. Tako je, na primer, sadržaj proteina veoma promenljiv, zavisi prvenstveno od odnosa između količine i sastava vlažne džibre koji se menja od šarže do šarže i uglavnom nije dovoljno standardizovan i kontrolisan. Skoro svi proteini kukuruza zaostaju u suvoj sač-

mi, jer kvasac koji se koristi za fermentaciju ne sadrži proteolitike enzime koji mogu da ih razgrade [37].

Rezultati istraživanja koja su sprovedena u Institutu za kukuruz „Zemun Polje“ pokazali su da je svarljivost suve materije suve džibre sa rastvorenim materijama, veća od svarljivosti cele biljke kukuruza, što opravdava primenu u hranivima za preživare. Tako je svarljivost suve materije suve džibre sa rastvorenim materijama proizvedene od različitih hibrida kukuruza varirala od 74,09 do 81,88 %, dok se svarljivost suve materije cele biljke kretala između 58,09% i 66,65% [38].

Boja suve džibre sa rastvorenim materijama varira od bleđožute do tamnosmeđe. Razlike u boji mogu biti posledica: prirodne boje sirovog zrna koje se koristi, količine rastvorljivih materija koje se dodaju vlažnoj sačmi pre sušenja, i vremena i temperature sušenja [26].

Miris kvalitetne suve džibre sa rastvorenim materijama je slatkast i blago se oseća na alkohol, dok se pregrajan proizvod oseća na zagorelo i dim. Veličina i uniformnost čestica hraniva su od velikog značaja u proizvodnji hrane za životinje jer utiču na: svarljivost nutrijenata, efikasnost mešanja, način doziranja, kvalitet peleta, lakoću rukovanja tokom transporta, pojavu čira na želucu kod svinja (verovatnoća pojave ovog oboljenja se povećava sa smanjenjem veličine čestica). Optimalna veličina čestica hrane za svinje i živinu kreće se od 600 do 800 µm [26].

Stabilnost ovog proizvoda najviše zavisi od procenta vlage koji se u proseku kreće od 10 do 12%. Rok trajanja je nekoliko meseci, osim ako procenat vlage premaši 12–13%.

Trenutno se vrše istraživanja kako bi se unapredio proces proizvodnje bioetanola i pospešio kvalitet sporednih proizvoda. Najzastupljenije su studije koje se bave ispitivanjem tehnologija sa novim enzimima koji bi omogućili povećan prinos proteina u suvoj džibri sa rastvorenim materijama, uklanjanje klice i/ili mekinja sa zrna kukuruza pre fermentacije, kao i uklanjanje fosfora pre proizvodnje SDŽSRM-a. Američka firma Poet patentirala je tehnologiju pod nazivom BPX™ (skraćeno od *Broin Project X*) koja je poznata i kao proces „hladne fermentacije“ zbog toga što se u procesu pripreme sirovine za fermentaciju koriste niske temperature [39,40]. Ovim postupkom se znatno povećava efikasnost procesa proizvodnje bioetanola. U osnovi, proces pripreme sirovina za fermentaciju je veoma sličan konvencionalnom enzimskom procesu osim što se koristi enzim koji može da hidrolizuje sirovi skrob, čime se eliminiše potreba za zagrevanjem smeše sirovine i vode. Osim što se eliminacijom faza zagrevanja troši 10–20% manje energije i dobijaju veći prinosi bioetanola (do 23%, v/v), procesom hladne pripreme sirovina proizvodi se i hranljivija džibra jer se proteini čuvaju u nativnom obliku zato što ne dolazi do denaturacije toplotom.

Suva džibra sa rastvorenim materijama ima mnogo mogućnosti primene počev od hrane za životinje i pekarskih proizvoda do proizvodnje ćumura [41], a trenutno ovaj biomaterijal ima značajnu primenu jedino u ishrani domaćih životinja [28].

Sporedni proizvodi mokre prerade kukuruznog zrna iz proizvodnje skroba i etanola

Za razliku od postrojenja za proizvodnju etanola sa postupkom suvog mlevenja u kojima se fermentiše celo samleveno zrno, u procesu mokrog mlevenja se zrna kukuruza razdvajaju na nekoliko frakcija što omogućava proizvodnju više prehrambenih i industrijskih proizvoda uključujući i etanol. Tehnologija mokre prerade kukuruznog zrna predstavlja integralni proces više sukcesivnih operacija, nakon kojih se zrno razdvaja (separiše) na svoje osnovne konstituente [42]. Tehnološki postupak koji se primenjuje pri mokroj preradi kukuruza, odnosno njegovoj preradi na skrobarski način, sastoji se od nekoliko osnovnih faza: močenje zrna, separacija klice, izdvajanje mekinja, izdvajanje glutena, pranje skroba i sušenje skroba (slika 2) [15].

U procesu mokre prerade, zrno se moči u vodi u kojoj je rastvoren SO_2 gas (voda za močenje). Voda od močenja koja sadrži rastvorene ugljene hidrate i proteine iz zrna se uparava i uvodi u sušnicu zajedno sa hranivom od kukuruznog glutena (slika 2). Nakon močenja, zrno se drobi da bi se izdvojila kukuruzna klica. Klica se suši u posebnoj sušnici, a kukuruzno ulje se može ekstrahovati odmah ili naknadno. Mekinje se razdvajaju od skroba i glutena, a gluten se izdvaja centrifugovanjem. Nakon pranja, kukuruzni skrob se uvodi u reaktor za likvefakciju. Ostale faze procesa proizvodnje etanola su iste kao i kod suve prerade [43].

Skrobarskom preradom dobijaju se sledeći primarni proizvodi: skrob, gluten, mekinje, klica i u vodi rastvorljive materije pri močenju zrna – kukuruzni ekstrakt [44]. Skrob i kukuruzno ulje predstavljaju najvrednije proizvode mokre prerade kukuruza. Prosečan prinos skroba iznosi 66–68% suve materije [15]. Daljom preradom i mešanjem glutena, mekinja i klica dobijaju se sporedni proizvodi skrobarske prerade kukuruza: mekinje, brašno od kukuruznog glutena, brašno od kukuruzne klice i koncentrovani kukuruzni ekstrakt koji se koriste za ishranu domaćih životinja. Sporedni proizvodi čine trećinu od polazne mase kukuruznog zrna. Važno je napomenuti da se u mokroj skrobarskoj preradi kukuruza ne koristi hemijski ili biološki tretirano zrno [45], što znači da su proizvodi ovih procesa bezbedni sa stanovišta ishrane, kako ljudi, tako i domaćih životinja. Iako se industrija skrobarske prerade kukuruza u prošlosti razvijala proporcionalno porastu stanovništva, poslednjih godina je doživela nagli razvoj usled povećane potražnje za visokofruktoznim sirupima (zamena za uvozni šećer od šećerne trske) koji se koriste u velikom broju prehrambenih proizvoda i bioetanolom koji po-

većava oktanski broj bezolovnih goriva, zamenjuje benzin i ne zagađuje vazduh [15]. Povećanjem obima proizvodnje, osim primarnog proizvoda – skroba, raste i količina nusprodukata procesa skrobarske prerade kukuruza.

Primarni proizvod mokre prerade kukuruznog zrna – skrob predstavlja polaznu sirovinu za brojne procese transformacije u daljoj industrijskoj proizvodnji, odnosno višim fazama skrobarske prerade. Izvanredna nutritivna i funkcionalna svojstva kao što su: sadržaj energije, svarljivost, viskoznost, boja, ukus, kapacitet vezivanja vode i lepljivost, sposobnost bubrenja, želatinizacija i fermentabilnost, čine kukuruzni skrob sirovinom od posebnog značaja za prehrambenu i raznovrsnu široku industrijsku primenu [42]. Neke od mogućnosti primene nativnog skroba su na primer: u pekarskim proizvodima, proizvodnji visokofruktoznih sirupa i zaslađivača, slatkiša, žvakaćih guma, hrane za bebe, pudinga, preliava, proizvodnji lepka, briketa, kao vezivna komponenta za voštane boje i krede, boje za papir, u proizvodnji antibiotika i sredstava za dezinfekciju, kozmetike u prahu, proizvodnji sapuna i tako dalje [45].

Voda od močenja kukuruza je visokoenergetski tečni sastojak hraniva za životinje. Sadrži oko 6–8% suve materije. Ovaj proizvod se ponekad meša sa mekinjama ili se prodaje odvojeno kao tečni izvor proteina za goveda. Takođe se koristi kao vezivo za hranivo u peletima gde istovremeno predstavlja izvor minerala i vitamina B grupe.

Koncentrovani kukuruzni ekstrakt (eng. *corn steep liquor* – CSL) dobija se koncentrisanjem vode od močenja sa rastvorljivim materijama. Sadrži oko 46% proteina, 26% mlečne kiseline, 18% mineralnih materija i 2,5% šećera. Sadrži vitamine, mikroelemente i mlečnu kiselinu. Najčešće se primenjuje u farmaceutskoj industriji za spravljanje hranljivih mikrobioloških podloga u proizvodnji antibiotika. Može se takođe dodati kukuruznim mekinjama pre sušenja, kao proteinski suplement.

Kukuruzne klice se koriste u proizvodnji kukuruznog ulja, ekonomski najvrednije komponente kukuruznog zrna, a od pogače zaostale posle ceđenja i ekstrakcije se proizvodi brašno od kukuruznih klica. Kukuruzna klica sadrži 48% ulja, 13% proteina, 12% skroba, 2% pepela i 3% vlage. Brašno od kukuruznih klica sadrži 20% proteina, 2% masti i 9,5% vlakana. Dobija se presovanjem kukuruznih klica do 15% sadržaja ulja, a zatim se ostatak ulja ekstrahuje heksanom. Ima aminokiselinski sastav koji najviše pogoduje ishrani živine i svinja.

Hranivo od kukuruznih mekinja sadrži umerenu količinu proteina (tabela 2) a sastoji se od mekinja, kukuruznog ekstrakta i u nekim slučajevima brašna od kukuruznih klica. Najčešće sadrži oko 21% proteina, 2,5% masti i 8% vlakana. Aminokiselinski profil je sličan celom zrnu kukuruza, osim u slučaju kada ne sadrži brašno od kukuruznih klica. Metabolička energija iznosi

92, 71 i 52% za goveda, svinje i živinu, respektivno, u odnosu na energiju koja se dobija iz kukuruznog zrna [45]. Kukuruzne mekinje koje po svom hemijskom sastavu predstavljaju smešu celuloze i hemiceluloze sa niskim sadržajem udelom skroba i proteina [42] predstavljaju dobar izvor energije za preživare koji mogu da metabolišu ova vlakna. Hranivo od kukuruznih mekinja se prodaje u suvom ili vlažnom obliku. Suvo hranivo od kukuruznih mekinja se oblikuje u pelete radi lakšeg rukovanja. Vlažno hranivo od kukuruznih mekinja (45% suve materije) kvarljivo je, ima rok trajanja 6–10 dana ili se mora čuvati u anaerobnim uslovima. Uglavnom se koristi u ishrani goveda.

Brašno od kukuruznog glutena je visokoproteinski koncentrat koji najčešće sadrži 60% proteina, 2,5% masti i 1% vlakana (tabela 2).

Lako je svarljivo, zbog čega se preporučuje u ishrani pilića. Dobar je izvor ksantofila (244–550 mg/kg računato na suhu materiju) zbog čega je pogodno za ishranu živine kao izvor žutog pigmenta. Proteini ovog nusprodukta su odličan izvor metionina i cistina ali sadrže malo lizina i triptofana [45]. Brašno od kukuruznog glutena može se kombinovati sa sojinim brašnom, s obzirom na to da ono sadrži lizin i triptofan a deficitarno je metioninom i cistinom, pa se na taj način nadopunjuje aminokiselinski sastav hrana.

Poređenje procesa i nutritivnih karakteristika nekih sporednih proizvoda

Potrošnja energije za proizvodnju 1 kg bioetanola iznosi 13,7–17,6 MJ kod suve prerade, i 12,4–23,4 MJ kod mokre prerade [46–49]. Kombinovanjem nekoliko studija [50–54]. Kim i Dale su izračunali ukupnu potrošnju energije u procesima suve i mokre prerade kukuruza u proizvodnji bioetanola [43]. Procentualni udeli potrošnje energije u pojedinim fazama ovih procesa prikazani su u tabeli 3.

Iz tabele se može videti da se najviše energije troši u fazi destilacije kod oba procesa, dok su utrošci energije izdvajanja nusprodukata znatno manji.

U tabeli 2 dat je uporedni prikaz sadržaja hranljivih materija u nekim od nusprodukata procesa fermentacije sa suvim mlevenjem, procesa mokrog mlevenja i industije alkoholnih pića [19,55].

Suvi pivski trop je sporedni proizvod industrije piva i sastoji se od ostatka ječmenog slada i nesladovanih sirovina, ako se koriste u pripremi sladovine. Visoki sadržaj vlakana (18–19%) ograničava upotrebu pivskog tropa u ishrani nekih životinja [26].

Sporadni proizvodi suvog mlevenja, mokrog mlevenja i industrije alkoholnih pića međusobno se razlikuju po sadržaju hranljivih materija i imaju drugačiju ekonomsku vrednost u određenim vrstama hrane za životinje.

Osnovne nutritivne prednosti kvalitetne suve džibre sa rastvorenim materijama u poređenju sa hranivom od kukuruznog glutena, brašnom od kukuruznog glutena i suvim pivskim tropom jesu visoki sadržaj ulja i iskoristivog fosfora. Vrednosti svarljive energije (SE) i metaboličke energije (ME) kvalitetne suve džibre sa rastvorenim materijama znatno su više od energija hraniva od kukuruznog glutena i suvog pivskog tropa, ali ipak niže od energija brašna od kukuruznog glutena. Sadržaj amino kiselina suve džibre niži je nego kod brašna od kukuruznog glutena, ali je uporediv sa hranivom od kukuruznog glutena i suvim pivskim tropom.

UTICAJ NA ŽIVOTNU SREDINU I EKONOMIJU

Jedan od glavnih razloga za razvoj industrije biogoriva u zemljama Evropske unije jeste smanjenje emisije gasova staklene bašte. Razvoj ove industrije je podstaknut direktivom o korišćenju biogoriva (Direktiva 2003/30/EC), kojom se obavezuju zemlje članice da proizvedu ili obezbede na tržištu minimalne količine biogoriva. Cilj je bio da se do kraja 2005. godine obezbedi zamena za 2% fosilnih goriva, a do kraja 2010. godine za 5,75%, mereno u odnosu na sadržaj energije. Ova direktiva je u skladu sa Kjoto sporazumom potpisanim 1997. godine sa ciljem da se smanji emisija gasova koji doprinose efektu staklene bašte, čiji je i Srbija potpisnik.

Međutim, 2009. godine Evropska komisija je donela novu Direktivu 2009/28/EC [56], kojom je utvrđeno promovisanje korišćenja energije iz obnovljivih izvora. Ova Direktiva menja i, sledstveno tome, ukida Direktive 2001/77/EC i 2003/30/EC, a utvrđuje zajednički okvir za promovisanje energije iz obnovljivih izvora. U njoj su postavljeni obavezani nacionalni ciljevi za sveukupni udeo energije iz obnovljivih izvora u finalnoj bruto potrošnji energije i za udeo obnovljivih izvora u saobraćaju: najmanje 20% učešća energije iz obnovljivih izvora u finalnoj bruto potrošnji energije u Zajednici i 10% učešća energije iz obnovljivih izvora u potrošnji energije za saobraćaj svake Zemlje članice do 2020. godine. Osim toga, ustanovljeni su kriterijumi održivosti za biogoriva i tečna biogoriva. Srbija je usvojila ovu direktivu i ona je ugrađena u Akcioni plan za biomasu koji je usvojen 2010. godine [57].

Globalna emisija ugljen-dioksida porasla je tokom 2010. godine za rekordnih 5,9% prema izveštaju međunarodnog udruženja naučnika pod nazivom Globalni projekat ugljenika (*Global Carbon Project*) [58]. Na Konferenciji o klimatskim promenama Ujedinjenih nacija održanoj u Durbanu, u Južnoafričkoj Republici krajem 2011. godine opstanak Kjoto protokola je doveden u pitanje jer neke od država velikih proizvođača zagađenja (Kanada, Japan i Rusija) ne žele da učestvuju u drugoj fazi ovog sporazuma [59].

Tabela 2. Poređenje sadržaja hranljivih materija (kao osnove hraniva) između SDžSRM vrhunskog kvaliteta, SDžSRM preporučenog kvaliteta, hraniva od kukuruznih mekinja, brašna od kukuruznog glutena i suvog pivskog tropa

Table 2. Comparison of the nutrient composition (as feed basis) between high quality corn DDGS and recommended quality corn DDGS, corn gluten feed, corn gluten meal and brewer's dried grains

Komponenta	Kukuruzna SDžSRM vrhunskog kvaliteta	Kukuruzna SDžSRM preporučenog kvaliteta [55]	Hranivo od kukuruznih mekinja [55]	Brašno od kukuruznog glutena [55]	Suvi pivski trop [55]
Suva materija, %	89	93	90	90	92
Ukupni proteini, %	27,2	27,7	21,5	60,2	26,5
Ukupne masti, %	9,5	8,4	3,0	2,9	7,3
ADF, %	14,0	16,3	10,7	4,6	21,9
NDF, %	38,8	34,6	33,3	8,7	48,7
Svarljiva energija (SE), kcal/kg	3953	3200	2990	4225	2100
Metabolička energija (ME), kcal/kg	3580	2820	2605	3830	1960
Arginin, %	1,06	1,13	1,04	1,93	1,53
Histidin, %	0,68	0,69	0,67	1,28	0,53
Izoleucin, %	1,01	1,03	0,66	2,48	1,02
Leucin, %	3,18	2,57	1,96	10,19	2,08
Lizin, %	0,74	0,62	0,63	1,02	1,08
Metionin, %	0,49	0,50	0,35	1,43	0,45
Cistin, %	0,52	0,52	0,46	1,09	0,49
Fenilalanin, %	1,32	1,34	0,76	3,84	1,22
Treonin, %	1,01	0,94	0,74	2,08	0,95
Triptofan, %	0,21	0,25	0,07	0,31	0,26
Valin, %	1,34	1,30	1,01	2,79	1,26
Kalcijum	0,05	0,20	0,22	0,05	0,32
Hlor, %	–	0,08	0,22	0,06	0,15
Magnezijum, %	0,13	0,19	0,33	0,08	0,16
Fosfor, %	0,79	0,77	0,83	0,44	0,56
Iskoristljivi fosfor, %	0,71	0,59	0,49	0,07	0,19
Kalijum, %	0,84	0,84	0,98	0,18	0,08
Natrijum, %	0,22	0,20	0,15	0,02	0,26
Sumpor, %	0,44	0,30	0,22	0,43	0,31
Bakar, mg/kg	6	57	48	26	21
Gvožđe, mg/kg	121	257	460	282	250
Mangan, mg/kg	13	24	24	4	38
Selen, mg/kg	–	0,39	0,27	1,00	0,70
Cink, mg/kg	75	80	70	33	62
β-karoten, mg/kg	–	3,5	1,0	–	0,2
Vitamin E, mg/kg	–	–	8,5	6,7	–
Niacin, mg/kg	–	75	66	55	43
Pantotenska kiselina, mg/kg	–	14,0	17,0	3,5	8,0
Riboflavin, mg/kg	–	8,6	2,4	2,2	1,4
Vitamin B12, mg/kg	–	0,0	0,0	0,0	0,0
Biotin, mg/kg	–	0,78	0,14	0,15	0,24
Holin, mg/kg	–	2637	1518	330	1723
Folna kiselina, mg/kg	–	0,90	0,28	0,13	7,10
Tiamin, mg/kg	–	2,9	2,0	0,3	0,6
Vitamin B6, mg/kg	–	8,0	13,0	6,9	0,7

Tabela 3. Procentualni udeo energije potreban za pojedine faze procesa suve i mokre prerade
 Table 3. Energy use fraction of sub-processes in dry milling and wet milling

Faza procesa	Udeo energije, %
Suva prerada	
Mlevenje	0,8
Likvefakcija/saharifikacija	29,7
Fermentacija	3,5
Destilacija	56,5
Izdvajanje SDŽSRM	9,6
Ukupno	100,0
Mokra prerada	
Močenje	9,6
Otklicavanje	0,4
Izdvajanje mekinja	3,4
Izdvajanje glutena	3,6
Pranje skroba	3,3
Likvefakcija/saharifikacija	9,3
Fermentacija	5,3
Destilacija	46,0
Sušenje klice	2,3
Ekstrakcija rastvaračem	1,0
Sušenje glutenskog brašna	2,4
Sušenje mekinja	13,2
Ukupno	100,0

Searchinger i saradnici su otvorili polemiku koja se tiče indirektno promene korišćenja zemljišta u vezi sa proizvodnjom biogoriva, koja sugeriše da bi upotreba žita kao što je kukuruz u SAD u budućnosti dovela do potrebe obrađivanja zemljišta negde drugde u svetu a time i do izmeštanja gajenja useva namenjenih proizvodnji biogoriva [60]. Ukoliko bi se za te svrhe koristila zemlja koja je trenutno pokrivena šumama ili pašnjacima koji vezuju ugljen-dioksid iz atmosfere, došlo bi do oslobađanja veće količine ugljenika u atmosferu što bi negiralo potencijal smanjenja emisije gasova staklene bašte koji se postiže zamenom fosilnih goriva biogorivima.

Sa ekološkog stanovišta, proces mokre skrobarske prerade kukuruza negativno utiče na životnu sredinu zbog velike potrošnje sumporaste kiseline (rastvor sumpor-dioksida u vodi) u toku faze močenja kukuruza. Ceo proces mokre prerade uključujući i faze separacije skroba i nusprodukata iziskuje dosta vremena i velike utroške energije [61]. Prema izveštaju Agencije za zaštitu životne sredine (eng. *Environmental Protection Agency*), sumpor-dioksid je jedan od najčešćih zagađivača vazduha u SAD [62]. Sumpor-dioksid iz atmosfere dovodi se u vezu sa hroničnim oboljenjima organa za disanje. U visokim koncentracijama utiče na ljude obolele od astme [63]. Takođe, oksidacijom SO₂ u prisustvu drugih

gasova kao što je azot-dioksid (NO₂), gradi se sumporna kiselina koja je uzročnik kiselih kiša. Međutim, novim, enzimskim dvostepenim procesom vlažne skrobarske prerade kukuruza koncentracija SO₂ potrebnog za močenje kukuruza bi se mogla smanjiti do minimalnih koncentracija koje su neophodne za sprečavanje rasta mikroorganizama a vreme močenja bi se skratilo 6 puta, sa 36 na 6 sati [61]. Proces enzimske mokre prerade je trenutno samo za nijansu ekonomičniji od klasičnog procesa, zahvaljujući trenutno relativno visokim cenama kukuruza i enzima ali se predviđa da će u budućnosti, razvojem tehnologije i sniženjem cena enzima enzimski postupak biti znatno isplativiji. Detaljnija ekonomska analiza isplativosti primene sporednih proizvoda dobijanja etanola procesom mokre prerade kukuruznog zrna do sada nije vršena te stoga predstavlja zanimljivu temu za buduća istraživanja.

Sa ekonomske tačke gledišta veoma važan sporedni proizvod industrije bioetanola od žita jeste SDŽSRM [64,65]. Kao odgovor na Searchinger-ovu analizu, Croezen i Brouwer su došli do zaključka da bi SDŽSRM od pšenice proizvedene u Evropi mogla da zameni pšeničnu, kukuruznu i sojinu prekrupu za ishranu životinja koja se uvozi iz Južne Amerike [66]. Tako bi se korišćenjem SDŽSRM smanjila potreba za krčenjem šuma i pašnjaka u Južnoj Americi, što bi svakako pozitivno uticalo na očuvanje životne sredine.

Analiza uticaja biogoriva na tržište [67–71] ukazala je na značajnu vezu između ponude i potražnje u kojoj takmičarsku ulogu sa proizvođačima biogoriva ima ishrana domaćih životinja koja zavisi kako od žita koja se koriste za proizvodnju biogoriva, tako i od nusprodukata ove industrije.

Međutim, najznačajniji sporedni proizvod ove industrije, suva destilerijska džibra sa rastvorljivim materijama (SDŽSRM), često je ulazila u okvir ekonomskih analiza proizvodnje biogoriva i analiza uticaja korišćenja biogoriva na životnu sredinu, ali bez ispitivanja mišljenja farmera. Korišćenje poljoprivrenih dobara u proizvodnji hraniva za životinje, hrane za ljude i goriva stvara kompleksne relacije na tržištu koje se moraju dobro razumeti da bi se precizno izbalansirao odnos ovih proizvoda na međunarodnom tržištu kao i njihove tržišne cene.

U svom istraživanju [72] Westcott je koristio faktore konverzije kukuruza do suve džibre sa rastvorenim materijama namenjene ishrani različitih vrsta životinja kako bi se predvidela potrebna obradiva površina za gajenje kukuruza u uslovima naglog razvoja biogoriva. Povećanjem proizvodnje biogoriva na tržištu se javljaju i značajno veće količine SDŽSRM-a kao sporednog proizvoda što je dovelo do razmatranja mogućnosti primene SDŽSRM-a u ishrani životinja. Ovaj proizvod se ne može jednostavno primenivati kao kompletna smeša za ishranu životinja, već se mora voditi računa o slož-

nosti formulacije hraniva koja su određena potrebama pojedinih vrsta životinja za adekvatnom količinom energije, proteina i drugih hranljivih materija, kao i cenom komponenata smeše [73].

Tokom proteklih decenija, SDŽSRM je uglavnom predstavljao jeftiniju alternativu (na primer u odnosu na sojino brašno ili ureu) kao izvor proteina za ishranu životinja [74]. Međutim, u poslednje vreme, SDŽSRM se sve više koristi i zbog svoje energetske vrednosti. Sa porastom cena kukuruza i sve većim prisustvom SDŽSRM-a na tržištu, postalo je isplativije korišćenje ovog energetski vrednog hraniva jer je ono znatno jeftinije od kukuruza.

Opšti zaključak je da se SDŽSRM sve više koristi kao energetki vredno hranivo, a ne visokoproteinski dodatak hranivima za životinje, iako je u prošlosti bila obrnuta situacija. Upotreba SDŽSRM-a pozitivno utiče na razvoj proizvodnje biogoriva s obzirom da predstavlja drugi po visini prihoda od ove industrije (iznosi oko 10–20% od ukupnog prihoda), posle samog bioetanola [13]. Ako bi se proizvela dovoljno velika količina bioetanola, postojala bi mogućnost da niske veleprodajne cene SDŽSRM-a u odnosu na kukuruz ograniče razvoj proizvodnje biogoriva. Međutim, za suhu kukuruznu džibru sa rastvorenim materijama danas već postoji razvijeno tržište a cena je povezana sa cenom kukuruza, što će se nastaviti i u budućnosti.

ZAKLJUČAK

Trend proizvodnje biogoriva od useva, tradicionalno namenjenih ishrani ljudi i životinja, na svetskom nivou je rastući, što je dovelo do fluktuacija kako na tržištu goriva tako i u poljoprivredi i prehrambenoj industriji. Jedan od sporednih proizvoda industrije bioetanola na bazi žita, suva kukuruzna džibra sa rastvorenim materijama, mogla bi pozitivno uticati na razvoj produkcije bioetanola tako što bi se koristila u ishrani domaćih životinja kao komponenta smeša u procentu većem nego što je do sada praktikovano. S obzirom na to da je sastav SDŽSRM-a varijabilan, potrebna su opsežnija istraživanja s ciljem određivanja preciznih doza ovog proizvoda u smešama za ishranu životinja, kako bi se zadovoljile potrebe različitih vrsta domaćih životinja za energijom, proteinima i hranljivim materijama. Korišćenjem SDŽSRM-a za ishranu životinja može se ostvariti prihod u iznosu od 20% od ukupnog prihoda iz proizvodnje bioetanola. Uvođenjem novih, enzimskih postupaka u skrobarsku industriju prerade kukuruza, efikasnost procesa proizvodnje kako skroba, tako i sporednih proizvoda namenjenih ishrani životinja bi se povećala, a zagađenje vazduha bi se moglo znatno smanjiti kao i troškovi proizvodnje. Mogućnost primene sporednih proizvoda prerade kukuruza u skrob i etanol procesom mokre meljave još uvek je nedovoljno ispitana i predstavlja interesantnu temu za buduća istraživanja.

LITERATURA

- [1] Renewable Fuels Association <http://www.ethanolrfa.org/pages/statistics>, <http://www.ethanolrfa.org/news/entry/global-ethanol-production-to-reach-85.9-billion-litres-22.7-billion-ga/>
- [2] V.V. Semenčenko, Lj.V. Mojović, S.D. Petrović, O. Očić, Novi trendovi u proizvodnji bioetanola, Hem. ind. **65** (2011) 103–114.
- [3] Global Ethanol Production to Reach 88.7 Billion Liters in 2011, Renewable Fuels Association, <http://www.ethanolrfa.org/news/entry/global-ethanol-production-to-reach-88.7-billion-litres-in-2011/>
- [4] M. Radosavljević, R. Jovanović, J. Vančetović, Kvalitet zrna i mogućnosti korišćenja ZP hibrida kukuruza, PTEP – Časopis za procesnu tehniku i energetiku u poljoprivredi **9** (2005) 12–14.
- [5] M. Radosavljević, Celgran proizvodi od kukuruznog oklaska za odmaščivanje i poliranje metalnih površina. Elaborat projekata Ministarstva nauke i zaštite životne sredine Republike Srbije ev. Br. BTN.2.1.0707.B. Institut za kukuruz „Zemun Polje“, Beograd-Zemun, 2005.
- [6] M. Radosavljević, Visokovredna hrana na bazi kukuruza – Ekstrudovane i mikronizovane pahuljice. Elaborat projekata Ministarstva nauke i zaštite životne sredine Republike Srbije ev. Br. BTN.2.1.2.0708.B. Institut za kukuruz „Zemun Polje“, Beograd-Zemun, 2005.
- [7] M. Rakin, Lj. Mojović, M. Vukašinić Sekulić, S. Saičić, D. Milićević, D. Pejcin, Mogućnosti poboljšanja kvaliteta džibre kao stočne hrane nakon proizvodnje bioetanola iz skrobnih sirovina, XIII međunarodni simpozijum Tehnologija hrane za životinje, Zbornik radova, Novi Sad, 2009, str. 300–306.
- [8] D. Semenčenko, M. Radosavljević, V. Semenčenko, Uloga i mesto istraživanja i primene biogoriva u strategijama razvoja obnovljivih izvora energije, Sym-op-is, XXXVI Simpozijum o operacionim istraživanjima, Ivanjica, 2009, Zbornik radova, str. 239–242.
- [9] D. Pimentel: Ethanol fuels, Energy balance, economics and environmental impacts are negative, Nat. Resour. Res. **12** (2003) 127–134.
- [10] L. Mojović, D. Pejcin, O. Grujić, S. Markov, J. Pejcin, M. Rakin, M. Vukašinić, S. Nikolić, D. Savić, Progress in the production of bioethanol on starch-based feedstocks, Chem. Ind. Chem. Eng. Q. **15** (2009) 221–226.
- [11] M. Rakin, L. Mojović, S. Nikolić, M. Vukašinić-Sekulić, D. Pejcin, Poboljšanje kvaliteta džibre kao stočne hrane nakon proizvodnje bioetanola, Ecologica **16** (2009) 151–154.
- [12] D. Pejcin, L. Mojović, O. Grujić, J. Pejcin, M. Rakin, The bioethanol production with the thin stillage recirculation, Chem. Ind. Chem. Eng. Q. **15** (2009) 49–52.
- [13] J. Beckman, R. Keeney, W. Tyner, Feed demands and coproduct substitution in the biofuel era, Agribusiness, **27** (2011) 1–18.
- [14] M. Milašinović, M. Radosavljević, Lj. Dokić, J. Jakovljević, Wet-milling properties of ZP maize hybrids, Maydica **52** (2007) 289–292.

- [15] L.A. Johnson, Corn processing and utilization, Encyclopedia of Agricultural Science, Volume 1, Academic Press Inc., 1994.
- [16] Z.L. Nikolov, L.R. Wilken, T. Lohrmann, D. Hammes, Processes, opportunities and challenges for improving corn (maize) – to – ethanol, CEFood 2012, 6th Central European Congress on Food, 2012, Novi Sad, Serbia, Book of Abstracts, p. 25.
- [17] T. Lohrmann, D. Paustin, D. Hammes, Z. Nikolov, Process for improving products of dry milling, US Patent 2008/0279983 A1, Nov. 13, 2008.
- [18] J.S. Kim, B.G. Kim, C.H. Lee, S.W. Kim, J.H. Jee Koh, A.G. Fan, Development of clean technology in alcohol fermentation industry, J. Clean. Prod. **5** (1997) 263–267.
- [19] G.E. Erickson, T.J. Klopfenstein, D.C. Adams, R.J. Rasby, General overview of feeding corn milling coproducts to beef cattle. In: Corn Processing Co-Products Manual, University of Nebraska, Lincoln, NE, USA, 2005.
- [20] L. Mojović, D. Pejin, M. Rakin, M. Vukašinić, J. Pejin, O. Grujić, S. Nikolić, M. Radosavljević, Investigations of the possibilities of stillage utilization from the bioethanol production on corn, PTEP **14** (2010) 54–57.
- [21] Lj. Mojović, D. Pejin, M. Lazić, Bioetanol kao gorivo - stanje i perspektive, monografija, Tehnološki fakultet, Leskovac, 2007., str. 105–107.
- [22] D. Pejin, R. Glavardanov, S. Gaćeša, S. Popov, Alkohol kao gorivo – Pogled u budućnost, Peto savetovanje industrije alkoholnih i bezalkoholnih pića i sirceta, Vrnjačka Banja, 2000., str. 29–38.
- [23] M.B. Tasić, V.B. Veljković, I.B. Banković-Ilić, M.L. Lazić, L.V. Mojović, Bioetanol – Stanje i persektive, Hem. ind. **60** (2006) 1–10.
- [24] A.J. Đukić-Vuković, Lj.V. Mojović, D. Pejin, M. Vukašinić-Sekulić, M. Rakin, S. Nikolić, J. Pejin, Novi pravci i izazovi u proizvodnji mlečne kiseline na obnovljivim sirovinama, Hem. ind. **65** (2011) 411–422.
- [25] K.D. Rausch, R.K. Belyea, M.R. Ellersieck, W. Singh, D.B. Johnston, M.E. Tumbelson, Particle size distributions of ground corn and DDGS from dry grindprocessing, Trans. ASAE **48** (2005) 273–277.
- [26] US Grains Council, DDGS User Handbook, Nutrient composition of DDGS <http://www.grains.org/index.php/buying-selling/ddgs-user-handbook>
- [27] M.J. Spiehs, M.H. Whitney, G.C. Shurson, Nutrient database for distiller's dried grains with solubles produced from new ethanol plants in Minnesota and South Dakota, J. Anim. Sci. **80** (2002) 2639–2645 .
- [28] S.X. Liu, M. Singh, G. Inglett, Effect of incorporation of distillers' dried grain with solubles (DDGS) on quality of cornbread, Food Sci. Technol. **44** (2011) 713–718.
- [29] V. Singh, R.A. Moreau, K.B. Hicks, R.L. Beleya, C.H. Staff, Removal of fiber from distillers dried grains with solubles (DDGS) to increase value, Trans. ASAE **45** (2002) 389–392.
- [30] F. Au, L. McKeown, T.A. McAllister, A.V. Chaves, Fermentation characteristics of corn-, triticale-, and wheat-based drided distillers grains with solubles in barley-based diets determined using continuous and batch culture systems, J. Sci. Food Agric. **90** (2010) 2074–2082.
- [31] G.A. Ham, R.A. Stock, T.J. Klopfenstein, E.M. Larson, D.H. Shain, R.P. Huffman, Wet corn distillers byproducts compared with dried corn distillers grains with solubles as a source of protein and energy for ruminants, J. Anim. Sci. **72** (1994) 3246–3257.
- [32] T.J. Klopfenstein, Distillers grains as an energy source and effect of drying on protein availability, Anim. Feed Sci. Technol. **60** (1997) 201–207.
- [33] T.J. Klopfenstein , G.E. Erickson, V.R. Bremer, Board-invited review: Use of distillers byproducts in the beef cattle feeding industry. J. Anim. Sci. **86** (2008) 1223–1231.
- [34] W.G. Nuez Ortin, P. Yu, Nutrient variation and availability of what DDGS, corn DDGS and blend DDGS from bioethanol plants, J. Sci. Food Agric. **89** (2009) 1754–1761.
- [35] C. Olentine: Ingredient profile, distillers feeds. In: Proc. Distillers Feed Conf., Cincinnati, OH. **41** (1986) 13–24.
- [36] G.L. Cromwell, K.L. Herkelman, T.S. Stahly, Physical, chemical and nutritional characteristics of distillers dried grains with solubles for chicks and pigs, J. Anim. Sci. **71** (1993) 679–686.
- [37] R.L. Belyea, K.D. Rausch, M.E. Tumbelson, Composition of corn and distillers' dried grains with solubles from dry grind ethanol processing, Bioresource Technol. **94** (2004) 293–298.
- [38] D. Terzić, M. Radosavljević, S. Žilić, M. Milašinić, V. Semenčenko, Quality parameters of ZP hybrids biomass, Biotechnology for Animal Husbandry (spec. issue) **26** (2010) 491–497.
- [39] S.M. Lewis, S.E. Van Hulzen, D.L. Roth, Continuous process for producing ethanol using raw starch. U.S. Patent number 20050239181, 2005.
- [40] S.M. Lewis, S.E. Van Hulzen, D.L. Roth, Continuous process for producing ethanol using raw starch. U.S. Patent number 20100041116, 2010.
- [41] S.I. Mussatto, G. Dragone, I.C. Roberto, Brewers' spent grain: generation characteristics, and potential applications, J. Cereal Sci. **43** (2006) 1–14.
- [42] M. Milašinić, Fizičke, hemijske i tehnološke karakteristike novih ZP hibrida kukuruza, Magistarski rad, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 2005.
- [43] S. Kim, B.E. Dale, Environmental aspects of ethanol derived from no-tilled corn grain: nonrenewable energy consumption and greenhouse gas emissions, Biomass Bioenerg. **28** (2005) 475–489.
- [44] M. Radosavljević, M. Milašinić, ZP hibridi kukuruza kao sirovina za proizvodnju skroba, PTEP – Časopis za procesnu tehniku i energetiku u poljoprivredi **12** (2008) 191–195.
- [45] P.J. White, L.A. Johnson (Eds.), Corn: Chemistry and Technology, Second Edition, St. Paul, MN: American Association of Cereal Chemists, 2003.
- [46] H. Shapouri, J.A. Duffield, M.S. Graboski, Estimating the net energy balance of corn ethanol, Agricultural Economic report 721, US Department of Agriculture, Washington DC, USA, 1995.

- [47] H. Shapouri, J.A. Duffield, M. Wang, The energy balance of corn ethanol: an update, Agricultural Economic report 813, US Department of Agriculture, Washington DC, 2002.
- [48] M. Wang, Greet 1.5a – transportation fuel-cycle model, Illinois, USA: Argonne National Laboratory; 2000, <http://www.transportation.anl.gov/software/GREET/index.html>.
- [49] M.S. Graboski, Fossil energy use in the manufacture of corn ethanol, Prepared for the National Corn Growers Association, 2002.
- [50] J.K. Paul, Large and small scale ethyl alcohol manufacturing processes from agricultural raw materials, New Jersey: Noyes Data Corp., 1980.
- [51] E. Vink, personal communication, Cargill Dow LLC, Minnetonka, MN, USA, 2002.
- [52] M. Gulati, P.J. Westgate, M. Brewer, R. Hendrickson, M.R. Ladisch, Sorptive recovery of dilute ethanol from distillation column bottoms stream, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **57** (1996) 103–119.
- [53] M.R. Ladisch, K. Dyck, Dehydration of ethanol - new approach gives positive energy-balance, *Science* **205** (2005) 898–900.
- [54] A. McAllon, F. Taylor, W. Yee, K. Ibsen, R. Wooley, Determining the cost of producing ethanol from corn starch and lignocellulosic feedstocks, NREL/TP-580-28893, Colorado, USA: National Renewable Energy Laboratory, 2000.
- [55] NRC - National Research Council: Nutrient Requirements of Swine, 10th ed. National Academy Press, Washington, DC, 1998.
- [56] Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009, On the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0016:0062:en:PDF>
- [57] Akcioni plan za biomasu 2010-2012, Srpsko – holandski projekat na nivou vlada o biomasi i biogorivima (G2G08/SB/6/3), Vlada Republike Srbije, Ministarstvo rudarstva i energetike, Beograd, 2010. http://www.psemr.vojvodina.gov.rs/attachments/203_BAPsrpski.pdf
- [58] Global Carbon Project, <http://www.globalcarbonproject.org/>
- [59] Durban Climate Change Conference, November/December 2011 http://unfccc.int/meetings/durban_nov_2011/meeting/6245.php
- [60] T. Searchinger, R. Heimlich, R.A. Houghton et al., Use of U.S. croplands for biofuels increases green house gases through emissions from land use change, *Scienceexpress* **319** (2008) 1238–1240.
- [61] E.C. Ramirez, D.B. Johnston, A.J. McAloon, V. Singh, Enzymatic corn wet milling: engineering process and cost model, *Biotechnology for Biofuels*, Vol 2, Article 2 (2009) <http://www.biotechnologyforbiofuels.com/content/2/1/2>
- [62] United States Environmental Protection Agency: SO₂. How Sulfur Dioxide Affects the Way We Live and Breathe, Office of Air Quality Planning and Standards, 2000.
- [63] H. Boushey, Asthma, sulfur dioxide and clean air act, *West J. Med.* **236** (1982) 129–135.
- [64] T.C. Smith, D.R. Kindred, J.M. Brosnan, R.M. Weightman, M. Shepherd, R. Sylvester-Bradley, Wheat as a feedstock for alcohol production, HGCA Research Review No. 61. HGCA, Agriculture and Horticulture Development Board, Stoneleigh Park, Warwickshire, UK, 2006.
- [65] B.R. Cottrill, T.C. Smith, P. Berry, R.M. Weightman J. Weiseman, G. White, M. Temple, Opportunities and implications of using the co-products from biofuel production as feeds for livestock, HGCA Review 66. HGCA, Agriculture and Horticulture Development Board, Stoneleigh Park, Warwickshire, UK, 2007.
- [66] H. Croezen, F. Brouwer, Estimating indirect land use impacts from by-products utilization, Report by Delft, CE, commissioned by AEA Technology as part of the UK Gallagher Review, June 2008.
- [67] T.H. Hertel, W.E. Tyner, D.K. Birur, Biofuels for all? Understanding the global impacts of multinational mandates, West Lafayette IN: Purdue University, Department of Agricultural Economics, Center for Global Trade Analysis, 2008.
- [68] F. Taheripour, T.W. Hertel, W.E. Tyner, J.F. Beckman, D.K. Birur, Biofuels and their byproducts: Global economic and environmental implications, Paper presented at the American Agricultural Economics Association Meeting, Orlando, FL, 2008.
- [69] S. Tokgoz, A. Elobeid, J. Fabiosa, D. Hayes, B. Babcock, T. Yu et al., Emerging biofuels: Outlook of effects on U.S. grain, oilseed, and livestock markets (Staff Report 07-SR-101), Ames IA: Iowa State University, Department of Economics, 2007.
- [70] W.E. Tyner, Policy alternatives for the future biofuels industry, *J. Agr. Food Ind. Organ.* **5**(2), Article 2, 2007.
- [71] W.E. Tyner, F. Taheripour, Renewable energy policy alternatives for the future, *Am. J. Agr. Econ.* **89** (2007) 1303–1310.
- [72] P.C. Westcott, Ethanol expansion in the United States: How will the agricultural sector adjust? (FDS-07d-01), Washington DC: United States Department of Agriculture, 2007.
- [73] N.R. St. Pierre, C.S. Threan, W.R. Harvey, Minimum cost nutrient requirements from a growth response function, *J. Anim. Sci.* **64** (1987) 312–327.
- [74] T. Klopstein, Need for escape protein by grazing cattle, *Animal Feed Sci. Technol.* **60** (1996) 191–199.

SUMMARY

POSSIBILITIES OF UTILIZATION OF CO-PRODUCTS FROM CORN GRAIN ETHANOL AND STARCH PRODUCTION

Valentina V. Semenčenko¹, Ljiljana V. Mojović¹, Milica M. Radosavljević², Dušanka R. Terzić², Marija S. Milašinović-Šeremešić², Marijana Z. Janković²

¹*University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, Serbia*

²*Maize Research Institute "Zemun Polje", Belgrade-Zemun, Serbia*

(Review paper)

In recent decades, the expansion of alternative fuels production from crops traditionally used for food and animal feed has led to significant changes in the field of energy production, agriculture and food industry. Starch and sugar feedstocks for ethanol production (corn, wheat, sugar beet, sugar cane, etc.) require increasing arable land to meet market demands for the biofuel production. Although intensive studies are being carried out in order to identify improved and more cost-effective methods for the utilization of lignocellulosic and communal waste in the production of alcohol fuel, the possibility of using dry distillers' grains with solubles (DDGS), by-product of bioethanol production from corn and wheat as well as alcoholic beverages industry, is now in focus. Application of DDGS in livestock and poultry diets in concentrations greater than traditional could positively affect the economic viability of this biofuel production, but also stabilize the current imbalance in the food and animal feed market. However, DDGS feedstuff should not be treated as a perfect substitute for corn, because the complexity of ration formulation determined at the farm or feedlot level is driven by energy and protein and other nutrient requirements, as well as their relative costs in the ration. Nevertheless, processing of corn by wet milling provides a multitude of co-products suitable for feedstuffs, food industry, pharmaceuticals, chemistry etc. Some of the most important wet milling co-products that have their use in feedstuffs are corn gluten feed and corn gluten meal. The use of DDGS as a substitute for traditional feed could prevent indirect land-use changes associated with biofuel production, and therefore preserve the environmental destruction by saving the forests and permanent pastures. The use of distiller's grains can be beneficial to biofuel growth as this is an additional, the second largest, source of income accounting of 10–20% total income. In this paper, the possibilities of by-products from corn grain bioethanol and alcoholic beverages production are presented. Emphasis is placed on the dry distillers' grains with solubles, which is the most abundant and for researchers currently the most attractive co-product of bioethanol industry. Co-products from wet milling starch and ethanol production have not yet been thoroughly investigated and therefore represent an interesting subject for further research.

Keywords: Corn • Bioethanol • Starch • Dry distillers' grains with solubles • Feed