

## РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ КРОХМАЛОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ К СБРАЖИВАНИЮ

*С.В. Иванов, доктор химических наук, П.Л. Шиян, доктор технических наук,*

*Т.Е. Мудрак, кандидат технических наук, С.С. Ковальчук*

Национальный университет пищевых технологий (НУПТ)

В Национальном университете пищевых технологий ведутся системные исследования, направленные на разработку ресурсо - и энергосберегающих технологий спиртового производства и снижения влияния вредных отходов на окружающую среду.

Основным отходом спиртовых заводов является послеспиртовая барда, количество которой для завода мощностью 6000 декалитров составляет 720 ... 780 м<sup>3</sup>/сутки.

Из-за отсутствия крупных комплексов по откорму скота большая часть послеспиртовой барды попадает на поля фильтрации, негативно влияет на окружающую среду и загрязняет земли сельскохозяйственного назначения. Утилизация барды при концентрации сухих веществ (СВ) в ней 4-6% путем упаривания с последующим высушиванием требует значительных энергозатрат, дополнительного оборудования при окупаемости инвестиций 4 ... 6 лет.

В то же время при подготовке крохмалсодержащего сырья к развариванию и термоферментативной обработки расходуется 300 ... 400% технологической воды к массе зерна [1,2].

Проблему уменьшения количества послеспиртовой барды необходимо решать комплексно.

Во-первых - на стадии приготовления зерновых замесов осуществлять частичную замену технологической воды на фильтрат барды и во-вторых - увеличивать начальную концентрацию сухих веществ замеса до 24 ... 30% , что позволит уменьшить расход технологической воды на стадии подготовки крохмалсодержащего сырья к сбраживанию на 40 ... 60 %. Кроме того, увеличение концентрации СВ замеса позволяет повысить содержание этанола в зрелых бражки с 9 ... 10% об. до 13 ... 14 % об. и уменьшить за счет этого расход греющего пара и охлаждающей воды на брагоперегонку в среднем на 10 ... 12%.

Послеспиртовая барда представляет собой сложную полидисперсную систему, в состав которой входят органические и минеральные вещества зерна, а также биомасса дрожжей, которая обогащает ее белковыми веществами, аминокислотами и целым комплексом витаминов. Использование фильтрата барды на стадии приготовления замесов способствует не только уменьшению общего количества барды, но и обогащает сусло аминным и фосфорным питанием, повышает физиологическую активность дрожжей на стадии сбраживания сусла [3,4].

Целью исследований является определение влияния различных видов зернового сырья и концентрации СВ суслу на биохимический состав послеспиртовой барды, а также исследование влияния фильтрата барды на технологические показатели спиртовой бражки .

Для исследований использовали рожь, кукурузу и пшеницу с концентрацией крахмала - 53,3 %; 65,3 %; 56,4 % соответственно, а также зерносмесь : рожь - кукуруза в соотношении 2 : 1 .

Анализ зерна и спиртовой бражки проводили по методикам, принятым в спиртовой промышленности. Дисперсность помола зерна составляла 95 % прохода через сито с отверстиями диаметром 1 мм. Термоферментативную обработку замесов проводили при температуре 85-90 °С с использованием термостабильной  $\alpha$  - амилазы (Tegamyl HS 77 L) при экспозиции 3 часа. Окончательный гидролиз биополимеров зерна до сбраживаемых сахаров осуществляли глюкоамилазным ферментным препаратом (Tegamyl GA 400 L) при температуре 55-60 °С и экспозиции 30 мин. Сбраживания суслу проводили при температуре 32-35 °С дрожжами *Saccharomyces cerevisiae* ДО-11 (селекция Национального университета пищевых технологий) [5]. Определяли химический состав барды из ржи, кукурузы, пшеницы и зерносмеси : кукуруза-рожь.

В таблице 1 приведены экспериментальные данные химического состава барды, полученной из отдельных зерновых культур и зерносмеси при концентрации суслу

22% СВ. Химический состав барды из смеси зерновых культур отличается от состава барды из одной культуры. В барде из ржи-высокое содержание сухих и редуцирующих веществ, а из кукурузы- азотсодержащих, что обусловлено химическим составом зерновой культуры.

#### Химико - технологические показатели послеспиртовой барды

Таблица 1

Состав барды,%	Сырье			
	Кукуруза	Рожь	Пшеница	Зерносмесь (Рожь +кукуруза)
Вода	91,40	91,55	91,80	91,48
Сухие вещества	8,60	8,45	8,20	8,52
Растворимые сухие вещества	2,60	2,89	2,73	2,76
Редуцирующие вещества, в пересчете на мальтозу	0,658	0,535	0,540	0,559
Редуцирующие вещества после гидролиза с H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , в пересчете на глюкозу	0,692	0,870	0,531	0,725
Крахмал	0,140	0,105	0,160	0,110
Пентозаны (в фильтрате)	0,490	0,560	0,485	0,499
Гемицелюлазы	1,85	1,79	1,61	1,75
Клетчатка	0,40	0,56	0,51	0,49
Азот, в т.ч. в фильтрате	0,500	0,480	0,353	0,480
	0,052	0,085	0,043	0,485
Зола, в т.ч. в фильтрате	0,081	0,459	0,462	0,350
	0,371	0,205	0,370	0,300
Жир	0,690	-	0,460	0,425

При использовании фильтрата барды на стадии приготовления замеса и спиртового брожения белковые вещества гидролизуются до аминокислот. В таблице 2 представленный аминокислотный состав барды из зерновой смеси (кукуруза – рожь 2:1) который определяли на автоматическом аминокислотном анализаторе Т - 339 методом ионообменной хроматографии на ионитах.

Аминокислотный состав барды из зерновой смеси.

Таблица 2

Название аминокислоты	Содержание, г / кг
Тирозин	0,79
Глютаминовая кислота	0,47
Валин	1,14
Метионин	0,31
Изолейцин	1,20
Лейцин	1,58
Цистин	0,18
Фенилаланин	1,12
Гистидин	0,50
Триптофан	0,13
Лизин	0,58
Треонин	0,68
Аргинин	0,49

Как видно из таблицы 2, в барде содержится широкий спектр аминокислот, в том числе незаменимых, таких как лизин и метионин. Обогащение питательной среды свободными аминокислотами способствует снижению расхода углеводов субстрата на построение биомассы дрожжей, что приводит в конечном результате к повышению выхода спирта. Для определения влияния концентраций СВ суслу на их содержание в барде готовили зерновые замеси концентрацией 16 (контроль), 18, 20, 22, 24% СВ. Установлено, что с повышением концентрации сухих веществ суслу до 22 и 24 % возрастает их содержание в барде на 37-42% соответственно. Количество водорастворимых углеводов увеличивается при сбраживании ржаного суслу в среднем в 1,8 ... 2,2 , пшеничного-1,3 ... 1,5 и кукурузного - 1,3 ... 1,4 раза, а концентрация спирта в бражке повышается на 1,5 ... 2,5 % об. в зависимости от вида сырья по сравнению с контролем ( табл.3).

Таким образом, с повышением концентрации сухих веществ в сусле возрастает их концентрация и в послеспиртовой барде. Это позволяет повысить кормовую ценность барды, а увеличение концентрации аминного азота в фильтрате барды положительно влияет на физиологическое состояние дрожжей.

В опытах для приготовления зерновых замесов из ржи, кукурузы и смеси рожь + кукуруза использовали фильтрат барды, полученный фильтрованием нативной барды через сито с

отверстиями диаметром 1 мм. Проведены исследования по сбраживанию сусла из зерновых замесов при замене воды фильтратом барды в количестве 20, 30, 50 и 100 %. Сбраживали сусло концентрацией 20 % СВ при рН барды 4,5. Как контроль использовали сусло, которое готовили на артезианской воде. Дрожжи вносили из расчета 20 млн/см<sup>3</sup>. Показатели вязкости сусла и послеспиртовой барды определяли с помощью ротационного вискозимера Reotest - 2.

По результатам исследований установлено, что динамическая вязкость сусла с повышением количества фильтрата барды на стадии приготовления замеса возрастает по сравнению с контрольным образцом на 3,5 ... 31,0 % и зависит не только от количества фильтрата барды, а и от вида сырья (табл.4). При этом сохраняется достаточная текучесть сусла, что обеспечивает его свободное передвижение по технологическим коммуникациям.

Критерием оценки интенсивности спиртового брожения и биосинтеза этилового спирта является количество выделенного во время брожения двуокси углерода. Исследована динамика выделения двуокси углерода при добавлении различного количества фильтрата барды на стадии приготовления замеса (рис. 1). Внесение фильтрата барды, независимо от его количества, интенсифицирует процесс спиртового брожения.

Влияние концентрации СР сусла на химико - технологические показатели спиртовой бражки

Таблица 3

№ п/п	Сырье	Концентрация сусла, % СВ	$\Sigma\text{CO}_2$ , г/ 200 см <sup>3</sup> бражки	Кислотность см <sup>3</sup> 1н. NaOH на 100 см <sup>3</sup> бражки	Содержание углеводов, г/100 см <sup>3</sup> бражки		Концентрация спирта, %об.	Концентрация СВ в барде, %
					Водорастворимые	Нерастворенный крохмал		
1	Пшеница	16,1	16,50	0,50	0,21	0,075	8,40	5,6
2	Пшеница	18,3	17,72	0,50	0,24	0,082	9,52	6,8
3	Пшеница	20,1	18,30	0,49	0,28	0,095	9,80	8,0
4	Пшеница	22,1	20,15	0,50	0,32	0,097	10,50	9,0
5	Рожь	16,4	15,80	0,48	0,32	0,078	8,24	5,8
6	Рожь	18,2	17,68	0,50	0,44	0,100	9,10	7,1
7	Рожь	20,2	18,60	0,51	0,56	0,085	9,70	8,5
8	Рожь	22,2	20,80	0,52	0,69	0,120	10,10	9,6
9	Кукуруза	16,3	16,80	0,52	0,28	0,090	8,70	5,6
10	Кукуруза	18,3	18,15	0,53	0,34	0,095	9,40	6,8
11	Кукуруза	22,2	21,50	0,53	0,36	0,095	10,80	8,6
12	Кукуруза	24,1	23,10	0,54	0,41	0,099	11,9 0	9,8

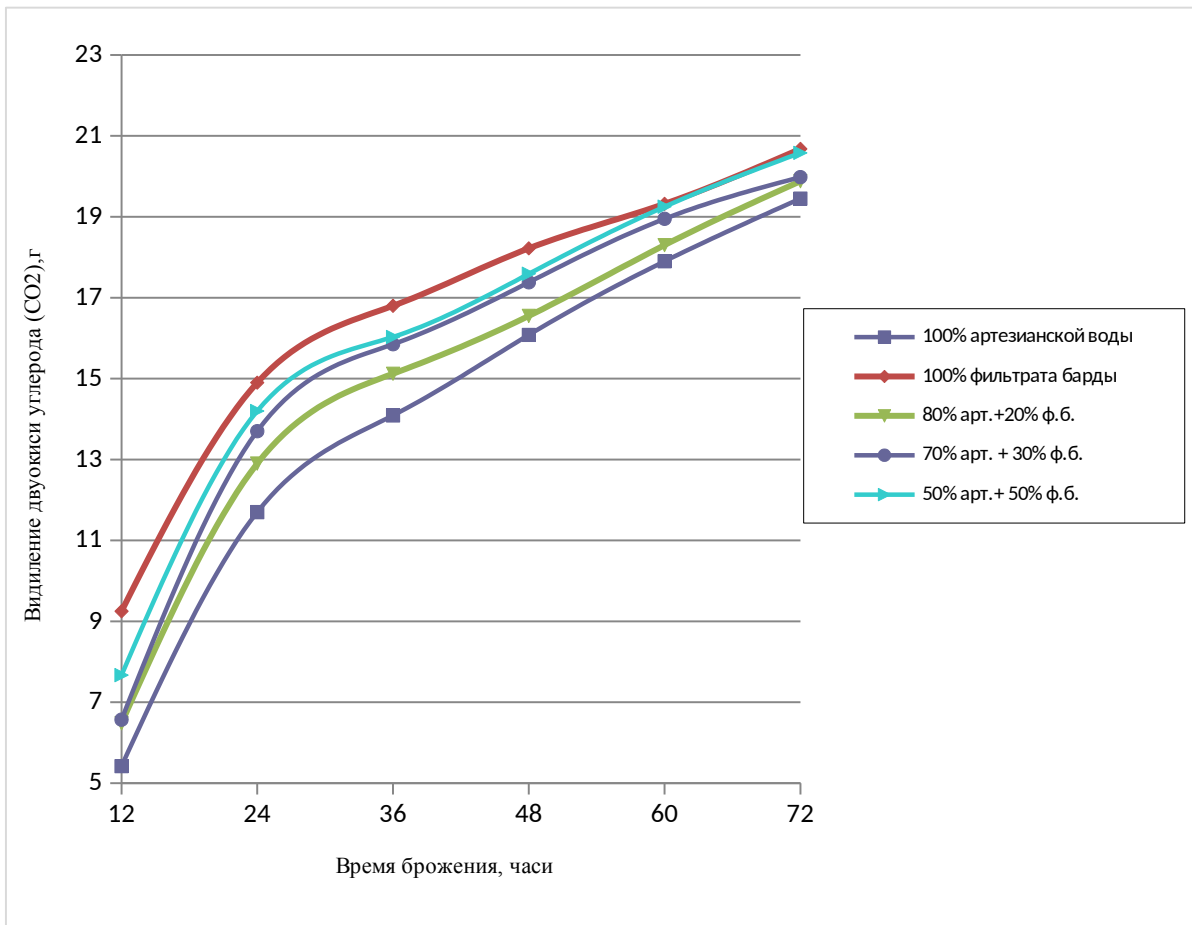


Рис.1. Влияние фильтрата барды на динамику сбраживания сусла

В первые сутки брожения выделение двуокси углерода увеличивается на 10,3 , 17,1 , 21,4 и 31,0%, соответственно количеству фильтрата барды. Повышенная интенсивность сбраживания суслу при добавлении фильтрата барды наблюдается в течение всей продолжительности спиртового брожения независимо от вида сырья (таб. 4).

Концентрация синтезированного этанола в бражных дистиллятах в образцах с фильтратом барды в количестве от 50 до 100% возрастала на 1,1 ... 2,6% об. в зависимости от вида сырья. Со снижением количества фильтрата барды до 20-30% этот показатель был практически на уровне контроля.

Анализ бражки по нерастворенному крахмалу показал, что при увеличении количества фильтрата барды в зерновых замесах происходит увеличение нерастворенного крахмала и водорастворимых углеводов в зрелых бражках. В бражке из ржи и кукурузы при внесении фильтрата барды до 50 % концентрация нерастворенного крахмала возрастает на 24,2 и 31,7 % соответственно.

Концентрация биомассы дрожжей в бражке при использовании фильтрата барды повышается в среднем на 3,3...10,0% в зависимости от количества фильтрата (таб. 4).

Биосинтез побочных продуктов брожения связан с регуляторными функциями дрожжевой клетки. Их образование зависит от условий проведения процесса спиртового брожения.

Исследовано качественный и количественный состав органических примесей бражных дистиллятов, которые получены с использованием разного количества фильтрата барды на стадии приготовления замеса.

Сбраживали суслу кукурузы концентрацией 20 % СВ осмофильным, термотолерантным штаммом дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* ДО-11. Как контроль принимали бражной дисцилят, полученный без использования фильтрата барды (таб. 5).

Анализ полученных результатов показал, что приготовление суслу с использованием фильтрата барды по своему биохимическому составу обеспечивает снижение образования ацетальдегида на 20,4 – 37,0 %, по сумме ефиров – на 20 – 23,4 %, несущественно снижается концентрация метилового спирта, концентрации высших спиртов снижается на – 20,6 – 29,3 %, а содержание органических кислот возрастает на 4 – 43 %, в зависимости от количества внесеного фильтрата барды.

## Химико - технологические показатели бражки при сбраживании суслу с использованием фильтрата барды

Таблица 4

№ п/п	Количество фильтрата барды, %	рН суслу	$\Sigma \text{CO}_2$ , г/ 200 см <sup>3</sup> бражки	Несбраживаемые углеводы, г/100см <sup>3</sup>		рН бражки	Концентрация дрожжевых клеток, млн. / см <sup>3</sup>	Концентрация этанола, %об.	Динамическая вязкость суслу, Па·с
				водорастворимые	Нерастворенный крахмал				
1	Рожь (контроль)	6,13	17,49	0,43	0,07	4,79	150	9,59	1,15
2	Рожь + 100%	5,48	19,15	0,50	0,10	4,91	168	9,85	1,28
3	Рожь + 50%	5,48	18,98	0,45	0,09	4,62	165	9,70	1,16
4	Рожь + 30%	5,80	18,74	0,43	0,08	4,64	155	9,59	1,10
5	Рожь +20%	5,85	18,63	0,42	0,08	4,62	155	9,59	1,09
6	Кукуруза (контроль)	6,23	19,75	0,27	0,05	4,55	142	10,10	0,95
7	Кукуруза + 100%	5,12	20,68	0,45	0,09	4,52	156	10,31	1,26
8	Кукуруза +50%	5,24	20,58	0,39	0,08	4,69	150	10,20	1,19
9	Кукуруза +30%	5,37	19,98	0,37	0,06	4,64	147	10,15	1,09
10	Кукуруза +20%	5,60	19,96	0,36	0,06	4,99	147	10,12	1,07
11	Смесь (Кукуруза + Рожь) (контроль)	6,18	19,41	0,32	0,06	4,70	156	9,91	0,98
12	Смесь (Кукуруза + Рожь) + 100%	5,35	20,32	0,46	0,09	4,61	160	10,1	1,27
13	Смесь (Кукуруза + Рожь) + 50%	5,30	20,15	0,42	0,08	4,59	159	10,0	1,17
14	Смесь (Кукуруза + Рожь) +30%	5,45	19,58	0,41	0,07	4,56	152	9,98	1,10
15	Смесь (Кукуруза + Рожь) +20%	5,50	19,51	0,39	0,06	4,70	150	9,96	1,09

Содержание органических примесей в зрелых бражках в зависимости от количества барды в замесе

Таблица 5

№ опыта	Концентрация летучих компонентов, мг/дм <sup>3</sup>											
	альдегиды	эфиры			высшие спирты							
Количество фильтрата барды	ацетальдегид	метилацетат	етилацетат	сумма по группе	н-пропанол	н-бутанол	изобутиловый спирт	изоамиловый спирт	сумма сивушных спиртов	сумма органических примесей	метанол, % об.	
	контроль	264,89	11,409	240,00	251,74	235,148	8,448	1046,683	4490,75	5781,03	6033,26	0,004
20	167,013	6,647	194,63	201,275	175,611	9,309	636,785	3767,04	4588,75	4790,02	0,004	174,861
30	204,07	6,761	189,42	196,181	176,281	10,146	637,12	3311,31	4134,859	4331,03	0,004	233,937
50	206,92	6,85	185,91	192,76	177,28	10,57	629,15	3309,31	4126,31	4319,06	0,0038	239,95
100	210,85	7,01	187,86	194,87	174,18	11,02	618,32	3285,14	4088,66	4283,54	0,0038	240,18

## Выводы

При увеличении концентрации сухих веществ сусла из кукурузы с 16 до 24 % их концентрация в барде возрастает в среднем на 40 % при увеличении содержания спирта в бражке - на 3,2 %.

Наличие в фильтрате барды широкого комплекса аминокислот повышает физиологическую активность спиртовых дрожжей и интенсифицирует процесс биосинтеза этанола, особенно, в первые сутки брожения.

Замена технологической воды фильтратом барды на стадии приготовления зерновых замесов из пшеницы, ржи, кукурузы и их смеси в количестве до 50 % позволяет получать нормативные показатели спиртовой бражки, при этом содержание водорастворимых углеводов возрастает в зависимости от вида сырья. Концентрация этанола в бражке увеличивается в среднем на 1,1 %, а содержание органических примесей снижается почти в 1,4 раза.

Снижение концентрации органических примесей спирта в бражных дистиллятах позволяет снизить энергозатраты на их выделение, концентрирование в процессе брагоректификации и позитивно влияет на качественные показатели товарного спирта, а при производстве биоэтанола - повысить продолжительность работы молекулярных сит.

## Литература

1. Шиян П.Л., Сосницький В.В., Олійничук С.Т. Інноваційні технології спиртової промисловості. Теорія і практика: Монографія. - К.:Видавничий дім «Асканія», 2009. – 424 с.
2. Левандовський, Л.В. Екологізація виробництва спирту із зерна / Л.В. Левандовський, А.П. Михайлів, С.Т. Олійничук // Наукові праці НУХТ. — 2005. — № 16.
3. Кайшев А.Ш. Послеспиртовая зерновая барда – перспективный источник биологически активных веществ / Кайшев А.Ш., Кайшева Н.Ш., Челомбитько В.А., Василенко Ю.К.// Производство спирта и ликероводочных изделий. – 2011. – №2.– с. 30.
4. Римарева Л.В. Теоретические и практические основы биотехнологии дрожжей. – М.: ДеЛи принт 2010. - 252 с.
5. Патент № 7245 України МПК С П № 15/00 Осмофільний штам дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* ДО – 11 для мікробіологічного синтезу етилового спирту з крохмалевмісної сировини / Іванов С.В., Шиян П.Л., Мудрак Т.О., Олійничук С. Т. та ін. № u 2011 14490; Заявл. 07.12.2011. Опубл. 10.08.2012 Бюл. № 15