

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА АКТИВАЦІЯ У ПРОЦЕСАХ ВИРОБНИЦТВА СПИРТУ З КРОХМАЛЕВМІСНОЇ СИРОВИНИ

*Н.О. Зуб, старший викладач,
Львівський торговельно-економічний університет,
Л.Я. Паляниця, к.х.н., доцент,
Н.І. Березовська, к.х.н., доцент,
Р.Б. Косів, к.т.н., доцент,
Національний університет «Львівська політехніка»*

Основним завданням харчових виробництв є інтенсифікація та удосконалення технології з метою максимального використання цінних речовин вихідної сировини та підвищення виходу цільового продукту. Аналіз літературних джерел свідчить, що електрохімічна активація води та водних розчинів дає можливість безреагентно змінювати їхні кислотно-лужні, окисно-відновні та каталітичні властивості, що забезпечує створення оптимальних умов ведення технологічного процесу та економію сировинних ресурсів.

Метою роботи було дослідити вплив католіту та аноліту у складі замісу з пшениці на хіміко-технологічні показники сусла та бражки.

У результаті експериментальних досліджень встановлено, що електрохімічно активована вода, а саме католіт та аноліт, у складі замісу з пшениці дозволяє знизити динамічну в'язкість сусла на 5,6%, зменшити вміст загальних вуглеводів на 13,1% та нерозчиненого крохмалю на 15,6% у бражці, а також підвищити вміст спирту на 1,9% (відн.) відносно контролю.

Ключові слова: *крохмалевмісна сировина, пшениця, електрохімічно активована вода, католіт, аноліт, ферменти амілолітичної дії, дріжджі *Saccharomyces cerevisiae*, сусло, бродіння, спирт*

ELECTROCHEMICAL ACTIVATION IN PROCESSES OF ALCOHOL PRODUCTION FROM STARCH CONTAINING RAW MATERIALS

*N. Zub, Senior Lecturer,
Lviv University of Trade and Economics,
L. Palianytsia, Ph. D., Chemistry, Associate Professor,
N. Berezovska, Ph. D., Chemistry, Associate Professor,
R. Kosiv, Ph. D., Technics, Associate Professor,
Lviv Polytechnic National University*

The main task of the food industry is to intensify and improve technology in order to maximize the use of valuable raw materials and increase output of the target product. Analysis of literary sources shows that the electrochemical activation of water and aqueous solutions makes it possible to reliably change their acid-base, oxidation-reduction and catalytic properties, which ensures creation of optimal conditions for conducting technological process and saving of raw materials.

The purpose of the work was to investigate the influence of catholyte and anolyte in the composition of wheat batch on the chemical and technological parameters of wort and mash.

As a result of experimental studies, it has been found that electrochemically activated water, namely catholyte and anolyte, in the composition of wheat batch, reduces the dynamic viscosity of the wort by 5,6 %, reduces the content of total carbohydrates by 13,1 % and unsaturated starch by 15,6 % in mash, and also increase alcohol content by 1,9% (relative) relative to control.

Key words: starch containing raw material, wheat, electrochemically activated water, catholyte, anolyte, enzymes of amylolytic action, yeast *Saccharomyces cerevisiae*, wort, fermentation, alcohol

У спиртовому виробництві вода використовується для технічних та технологічних цілей. В технологічних процесах виробництва етанолу з крохмалевмісної сировини воду застосовують для замочування зерна, приготування замісу та миття обладнання. Така вода входить до складу напівпродуктів виробництва спирту, а тому її склад має суттєвий вплив на протікання технологічних процесів та якість продукції [1].

Вода, що використовується для технологічних потреб повинна відповідати вимогам питної води: прозора, без кольору і сторонніх запахів, твердість – менше 7 мг-екв/л, окиснюваність – менше 2 мл 0,01 н розчину перманганату калію, відсутність важких металів ртуті, барію та інших. Якщо вода не відповідає цим вимогам, її додатково обробляють [1-2].

Відомо, що зброджування вуглеводів при низьких значеннях рН веде до утворення етилового спирту, тоді як при значеннях рН вище 7 – до гліцерину та оцтової кислоти. Тому, твердість води, що використовується для перероблення зерна, не повинна перевищувати 7 мг-екв/л. Якщо твердість води є більшою за допустиме значення, то її підкислюють до рН 4,5-6,0, що забезпечує оптимальну дію амілолітичних ферментів під час термоферментативного оброблення крохмалевмісної сировини [3].

Праці науковців свідчать, що актуальним способом оброблення води для подальшого її використання у харчових технологіях є електрохімічна активація [4-8]. Даний спосіб є безреагентним, він дозволяє забезпечити дезінфекцію води та водних розчинів, видалити іони важких металів, розчинених органічних речовин та надлишок солей жорсткості.

Електрохімічну активацію здійснюють в електролізері, де через катод та анод під дією електричного поля в об'ємі води проходить електричний струм, за рахунок якого в електроліті створюється різниця потенціалів та відбувається перенесення іонів та електронів через мембрану [9].

Якщо через воду протікає постійний електричний струм, то надходження електронів у воду біля катода, так само як і видалення електронів з води біля анода, супроводжується цілою серією електрохімічних реакцій на поверхні катода та анода, в результаті яких утворюються нові речовини, змінюється вся система міжмолекулярних взаємодій, в тому числі і структура води як розчинника [10].

Католіт насичується відновниками, за рахунок чого під час електролізу випадають в осад нерозчинні оксиди металів, окисно-відновний потенціал католіту набуває від'ємного значення і може досягати (-800 мВ), при цьому рН середовища стає лужним, зменшується поверхневий натяг, знижується вміст розчинених кисню, азоту, зростає концентрація водню, вільних гідроксильних груп, зменшується електропровідність, змінюється структура не тільки гідратних оболонок іонів, але і вільного об'єму води [10].

Аноліт є сильним окисником, має високі значення ОВП (за рахунок утворення стійких (сульфатна, хлоридна) і нестабільних кислот (гіпохлоритної, пероксомоносульфатної), а також пероксиду водню, пероксосульфатів, пероксокарбонатів, кисневмісних сполук хлору і різних проміжних сполук, що виникають у процесі мимовільного розкладу і взаємодії названих речовин), та низькі значення рН [10].

Властивості електрохімічно активованої води визначаються складом мінеральних солей у вихідній воді, а також видом і режимом електрохімічного впливу, в тому числі конструкцією та електрохімічними характеристиками електролізера [10].

Електрохімічна активація знайшла своє застосування у технології спирту з крохмалевмісної сировини, проте таких даних є мало. Так, підвищення виходу спирту на 1-1,5 % та зменшення витрат оцукрювальних матеріалів на 25-50 % [11] можна досягти за рахунок приготування замісу зерна на електрохімічно обробленій воді з ОВП >900 мВ в умовах, що відповідають густині струму 5-50 мА/см² та тривалості 5-40 хв.

Для здешевлення процесу культивування виробничих дріжджів у технології спирту з сировини, що містить крохмаль, запропоновано як живильне середовище використовувати барду [12], яку в діафрагмовому електролізері піддають дії електричного струму густиною 140-150 А/м² протягом 6-7 хв. для досягнення значення рН 3,5-3,6. Проте, такий спосіб приготування субстрату є складним в апаратурному оформленні, оскільки даний процес супроводжується утворенням великої кількості піни.

У даній роботі запропоновано використовувати електрохімічно активовану воду, а саме католіт та аноліт, на стадії приготування замісу з пшениці. Для цього здійснювали серію експериментів, де готували заміси з помелу пшениці та різних зразків води.

Матеріали та методи. Крохмалевмісною сировиною для одержання спирту була пшениця вологістю 10% та крохмалистістю 58%. Помел зерна характеризувався прохідністю 100% крізь сито з діаметром отворів 1 мм. Заміси з пшениці готували на католіті, рН якого становило 10,8±0,3, та аноліті з рН 3,0±0,3. Контролем слугував заміс, приготований на воді з міського водогону, з показником рН 6,4±0,3 од. Гідромодуль замісу становив 1:2,5.

Католіт та аноліт отримували в електролізері «Ековод ЕАВ-3К» шляхом електрохімічної активації водопровідної води.

Тривалість розріджування становила 1,5 год. при температурі 86-89⁰С, оцукрювання – 30 хв. при 55-60⁰С. Для термоферментативного оброблення замісу використовували ферментні препарати: Amylex 3Т (джерело α-амілази) та Diazyme SSF (джерело глюкоамілази).

Сусло зброджували сухими спиртовими дріжджами виду *Saccharomyces cerevisiae* «Deltaferm AL-18» (Німеччина) при температурі 33⁰С протягом 72 год. Динаміку бродіння спостерігали за масою виділеного СО₂.

Сусло та бражку аналізували за такими основними показниками: видимий вміст сухих речовин у суслі та бражці визначали рефрактометрично, динамічну в'язкість сусла – віскозиметром ВПЖ-4, титровану кислотність – титруванням, активну кислотність – за допомогою приладу «рН-301», вміст спирту – після дистиляції пікнометрично, загальний вміст зброджуваних вуглеводів та нерозчиненого крохмалю у бражці – фотоелектроколориметрично антроновим методом [13]. Концентрацію дріжджових клітин визначали методом прямого підрахунку клітин у камері Горяєва [14].

Результати та обговорення. У технології спирту значення рН субстрату є важливим чинником, який впливає на напрям метаболізму мікроорганізмів та утворення етанолу. В результаті експериментальних досліджень спостерігали, що при змішуванні помелу пшениці з електрохімічно активованою водою, зокрема, католітом (рН=10,8±0,3) та анолітом (рН=3,0±0,3) значення активної кислотності замісів становило 6,0-6,2. Очевидно, буферні речовини, які знаходяться у зерні вирівнюють даний показник і підтримують його практично на однаковому рівні як у контрольному, так і у дослідних зразках.

Після проведення термоферментативного оброблення замісів, одержували сусло з майже однаковою концентрацією – 22,8±0,1%; значення рН сусла у контролі становило 6,5, тоді як у суслі, приготованому на основі католіту та аноліту даний показник був на 0,1 та 0,3 од. меншим. Титрована кислотність сусла становила для контролю, зразка з католітом та анолітом 0,35, 0,36 та 0,37 мл 1 М NaOH/20 см³ відповідно.

У технології спирту важливим чинником, який лімітує приготування сусла в режимі високих концентрацій, є підвищення його текучості та в'язкості, що зумовлює велике навантаження на перемішувальні та перекачувальні пристрої, поганий масо- і теплообмін середовища [2]. У результаті досліджень встановлено, що при використанні електрохімічно активованої води для приготування замісу, динамічна в'язкість сусла знижується з 7,2 мПа·с до 6,6 мПа·с (рис. 1). Одержаний результат можна пояснити тим, що під час термоферментативного оброблення замісу католіт та аноліт сприяє утворенню декстринів з малою молекулярною масою, в результаті чого в'язкість сусла знижується.

Надалі одержане сусло підкислювали до рН $5,1 \pm 0,2$ од. та зброджували дріжджами *Saccharomyces cerevisiae* методом «бродильної проби». Контроль за процесом здійснювали за масою виділеного CO_2 , а по завершенні бродіння здійснювали аналіз бражки.

Динаміка бродіння показала, що на 72 год найбільша маса виділеного CO_2 була у зразку з католітом, що на 2 % більше, ніж у контролі (рис. 2). У зразку з анолітом кількість CO_2 , що виділилась в процесі бродіння, була також вищою, порівняно з контролем, на 0,7% (рис. 2).

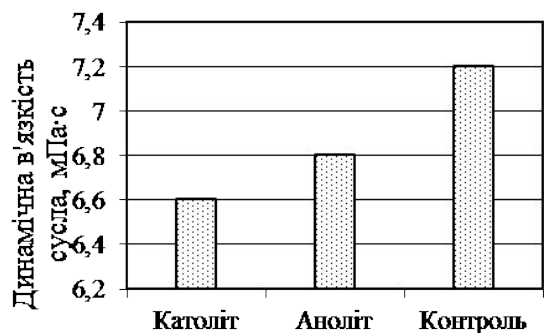


Рис. 1. Динамічна в'язкість суслу, одержаного на основі католіту, аноліту та водопровідної води

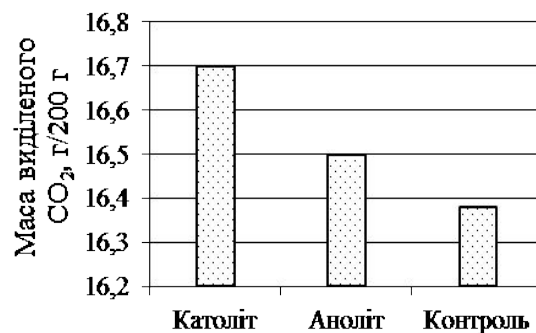


Рис. 2. Маса виділеного CO_2 під час збродження суслу, одержаного на основі католіту, аноліту та водопровідної води

Значення показника рН бражки у контролі знизилося на 0,5 од. і становило 4,6. У бражках з католітом та анолітом рН становило 4,5 та 4,3, що на 0,6 і 0,8 од. нижче порівняно зі значенням рН у суслі. Титрована кислотність для контролю становила $0,53 \text{ см}^3 \text{ 1 M NaOH}/20 \text{ см}^3$, а для католіту та аноліту – $0,55$ та $0,56 \text{ см}^3 \text{ 1 M NaOH}/20 \text{ см}^3$, про що свідчить табл. 1.

Таблиця 1

Залежність хіміко-технологічних показників бражки від зразка води, що використовували для приготування суслу

Показники бражки	Зразок води, що використовували для приготування замісу		
	Водопровідна вода (контроль)	Католіт	Аноліт
рН	4,6	4,5	4,3
Титрована кислотність, $\text{см}^3 \text{ 1 M NaOH}/20 \text{ см}^3$	0,53	0,55	0,56
Вміст спирту, % об.	10,85	11,06	10,93
Вміст вуглеводів, $\text{г}/100 \text{ см}^3$			
загальні	0,283	0,246	0,259
нерозчинений крохмаль	0,090	0,076	0,084
Концентрація дріжджів, млн./ см^3	135	149	172

Використання електрохімічно активованої води (католіту та аноліту) для приготування замісу сприяло збільшенню вмісту спирту у бражці на 1,9% (відн.) та 0,7% (відн.), відповідно, відносно контролю. Спостерігалось зниження вмісту незброджених вуглеводів на 13,1% та 8,5%, а також нерозчиненого крохмалю на 15,6% та 6,7% у бражках з католітом та анолітом, відповідно, порівняно з контролем (табл. 1). Такий вміст крохмалю у бражці пояснюється високою концентрацією сухих речовин у вихідному суслі – $22,8 \pm 0,1\%$. Зниження вмісту вуглеводів у бражці в дослідних зразках порівняно з контролем можна пояснити тим, що електрохімічно активована вода краще проникає крізь

оболонки зерен, сприяє кращому вилученню крохмалю та переходу продуктів його гідролізу у сусло, яке надалі зброджуються дріжджами, в результаті чого утворюється більше спирту.

За результатами підрахунку дріжджів у бражках при їхній початковій концентрації 25 млн. кл./см³, кількість клітин на кінець бродіння у дослідах з електрохімічно активованою водою зростала на 10,37% та 27,41% при використанні католіту та аноліту, відповідно, відносно контрольного досліду (рис. 3).

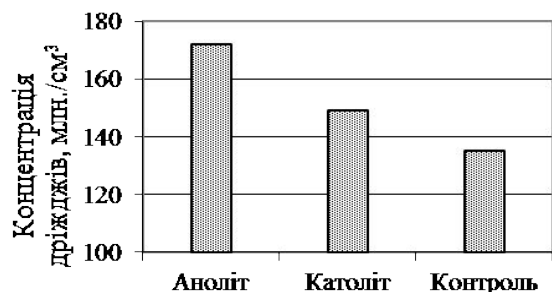


Рис. 3. Залежність концентрації клітин дріжджів у бражці від води (католіту, аноліту та водопровідної води), що використовувалася для приготування сусла

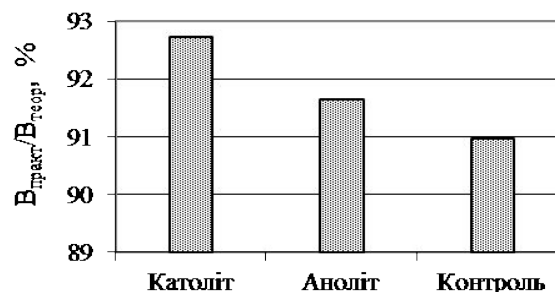


Рис. 4. Залежність відношення практичного виходу спирту до теоретичного від води, що використовувалася для приготування сусла

Практичний вихід спирту є меншим відносно теоретичного за рахунок втрат під час виробництва, і коливається в межах 81,5-93% [1]. На основі результатів досліджень розраховували відношення практичного виходу спирту до теоретичного (рис. 4). Одержані дані свідчать, що за рахунок використання католіту та аноліту даний показник можна збільшити з 90,96% до 92,72%.

Висновки

Таким чином, можна стверджувати, що приготування замісу на основі пшениці та електрохімічно активованої води покращує хіміко-технологічні показники сусла та бражки. Так, сусло, одержане з католітом та анолітом, характеризується нижчою динамічною в'язкістю, що свідчить про глибший гідроліз високомолекулярних сполук зерна пшениці. У бражці зменшується вміст незброджених вуглеводів на 13,1% та 8,5% при використанні католіту та аноліту для приготування сусла, а також нерозчиненого крохмалю на 15,6% та 6,7% відповідно; вміст спирту збільшується на 1,9% (відн.) при використанні католіту та на 0,7% (відн.) – аноліту, у порівнянні з контролем. Також електрохімічно активована вода у складі замісу сприяла збільшенню концентрації дріжджових клітин на 10,37-27,41%.

Література

1. Маринченко, В.О. Технологія спирту. / В.О.Маринченко, В.А.Домарецький, П.Л.Шиян, В.М.Швець, П.С. Циганков, І.Д. Жолнер. / Під ред. проф. В.О.Маринченка. – Вінниця: «Поділья-2000», 2003. – 496 с.
2. Шиян, П.Л. Інноваційні технології спиртової промисловості. Теорія і практика / П.Л. Шиян, В.В. Сосницький, С.Т. Олійнійчук – К.: Видавничий дім «Асканія», 2009. – 424 с.
3. Гусева, Т. И. Микробиологические аспекты получения качественного зернового сусла при производстве спирта / Т. И. Гусева, О. А. Калинина, Э. Н. Колдин // Производство спирта и ликероводочных изделий. – 2004. – №2. – с.12-15.

4. Прилуцкий, В. И. Электрохимически активированная вода: аномальные свойства, механизм биологического действия / В.И. Прилуцкий, В.М. Бахир. – М.: ВНИИИМТ, 1997. – 244 с.
5. Козлов, И.В. Разработка способа применения электрохимически активированной воды в технологии пива и безалкогольных напитков: автореф. дис. канд. техн. наук: спец. 05.18.07 – Биотехнология пищевых продуктов (пивобезалкогольная, спиртовая и винодельческая промышленности) / Козлов И. В.; МГУПП. – М., 2009. – 25 с.
6. Бордун, І.М. Електрохімічно активовані розчини як екобезпечні дезінфектанти цукрового виробництва / І. М. Бордун, В. В. Пташник, Р. Б. Чаповська, Б. Анжей // Цукор України. – 2014. – № 3 (99). – С. 12–15.
7. Старкова, Е. Р. Вдосконалення біотехнології солених м'ясних виробів з використанням багатоконпонентних розсолів [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 03.00.20 / Старкова Ельвіна Решатівна; Нац. ун-т біоресурсів і природокористування України. – Київ, 2017. – 23 с.
8. Танащук, Л. І. Одержання глюкозно-фруктозних сиропів з використанням електроактивованої води / Л. І. Танащук // Харчова промисловість. – 2012. – № 13. – С.48-51.
9. Делимарский, Ю. К. Электролиз: теория и практика: [монография] / Ю.К.Делимарский. К. : Техніка, 1982. – 168 с.: ил.
10. Бахир, В. И. Электрохимическая активация: история, состояние, перспективы / В. М. Бахир, Ю. Г. Задорожний, Б. И. Леонов, С. А. Паничева, В. И. Прилуцкий, О.И.Сухова; Под ред. В.М. Бахира. – М.: ВНИИИМТ, 1999. – 256 с.: ил.
11. Пат. № 5460, МПК C12G 3/02. Спосіб виробництва спирту з крохмальвмісної сировини / Кисла Л. В., Бойко П. М., Фіщенко А. М., Чіпчар Р. І., Марінченко В.О.; опубл. 28.12.1994.
12. АС № 1510349 СССР А1, C12N1/16//(C12N1/16, C12R1/865). Способ культивирования производственных дрожжей для приготовления спирта / Фищенко А. Н., Маринченко В. О., Кислая Л. В., Чипчар Р. И.; патентообладатель КТИПП – 4241754/30–13; 11.05.1987.
13. Бойко, Л. М. Физико-химические методы контроля броидильных производств: Справочник – Киев: Техника, 1986. – 200 с.
14. Слюсаренко, Т. П. Лабораторный практикум по микробиологии пищевых производств / Т. П. Слюсаренко. – М. Легкая и пищевая. пром-сть, 1984. – 208 с.