

**ПЕРЕРобКА ПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДІВ КУКУРУДЗИ З ВИКОРИСТАННЯМ
РІЗНИХ РАС ДРІЖДЖІВ В УМОВАХ
ДП «ЗАРУБІНСЬКИЙ БІОЕТАНОЛЬНИЙ ЗАВОД»**

С.Т. Олійничук, д.т.н., зав. відділу,

О.О. Коваль, н.с.,

Відділ технологій продуктів бродіння,

Інститут продовольчих ресурсів НААН,

Т.І. Лисак, пров. інж.

Відділ управління якістю технічного управління, ДП «Укрспирт»

Досліджено вплив технологічних режимів, раси дріжджів та умов їх культивування на показники дозрілої бражки в умовах переробки промислових відходів кукурудзи. Проведено виробничі випробування штаму осмофільних дріжджів. Підтверджено доцільність заміни сухих дріжджів експериментальним штамом ДС – 01 – Е, що забезпечить економію коштів на їх закупку, а також дасть можливість для збільшення виходу спирту з сировини.

Ключові слова: *бродіння, Saccharomyces cerevisiae, крохмаль, етанол, сусло підвищеної концентрації*

**PROCESSING OF INDUSTRIAL WASTES OF CORN USING DIFFERENT YEAST
STRAINS ON ZARUBINSKY BIOETHANOL FACTORY**

S.Oliynichuk, D-r of Sciences, Technics, Head of Department,

O.Koval, Researcher,

Department of the Fermentation Products Technologies,

The Institute of Food Resources of NAAS,

T. Lysak, Senior Engineer,

Department of Quality Management of Technical Office, DP «Ukrspirt»

The influence of technological regimes, race of yeast and conditions of yeast cultivation on the parameters of mature wort during processing industrial wastes of corn was investigated. Production tests of osmophilic yeast strain were conducted. The expediency of dry yeast replacing with the experimental strain DS-01-E which will provide savings on their purchase and give an opportunity to increase the yield of ethanol from raw materials was confirmed.

Key words: *fermentation, Saccharomyces cerevisiae, starch, ethanol, high gravity wort*

Підвищення конкурентоспроможності спирту харчового і технічного призначення досягається завдяки впровадженню енерго – та ресурсозберігаючих технологій, удосконалення технологічних процесів, розширення переробки вторинних ресурсів та утилізації відходів виробництва. Однією з найбільш важливих стадій, що визначає ефективність виробництва, є технологія спиртової бражки, яка складається з трьох взаємозв'язаних технологічних операцій – гідроліз крохмалю до зброджуваних цукрів, культивування дріжджів та бродіння.

Кожна з цих операцій має свій вплив на ефективність переробки крохмалевмісної сировини та показники дозрілої бражки. Одним з факторів енергозбереження є переробка концентрованого сусла з отриманням вмісту спирту в зрілій бражці 12 – 14%об., для чого необхідно використовувати продуценти етилового спирту з високою осмофільністю та спиртоутворюючою здатністю. Дослідженнями [1-3] показано, що використання сухих дріжджів, на яких працюють підприємства галузі, не забезпечують високого виходу спирту з крохмалевмісної сировини за умов зброджування сусла підвищеної концентрації.

Останнім часом на окремих підприємствах галузі існує практика переробляти промислові відходи переробки кукурудзи для зменшення витрат на переробку сировини.

Разом з тим, наявність в таких відходах великої кількості дрібнодисперсної фракції органічної та мінеральної домішок, що не містять крохмалю, зменшує доброякісність сировини і ускладнює визначення вмісту крохмалю поляриметричним методом. Тому всі недоліки технологічного процесу відносять на рахунок якості сировини.

Метою роботи було дослідити вплив технологічних режимів, раси дріжджів і умов їх культивування на показники дозрілої бражки в умовах переробки промислових відходів кукурудзи.

Матеріали та методи. Об'єктами досліджень були сусло, приготоване з крохмалевмісної сировини, продуценти етилового спирту *Saccharomyces cerevisiae*, процеси термоферментативної обробки і зброджування сусла та зріла бражка.

В якості продуцентів етилового спирту використовували експериментальний штам дріжджів *S. cerevisiae* ДС-01-Е, адаптований до зброджування сусла підвищеної концентрації (ІПР НААН, Україна) та сухі дріжджі Thermosacc® Dry (Lallemand Biofuels & Distilled Spirits - Данія), які широко використовуються на підприємствах спиртової галузі.

Дослідження проводили в виробничих умовах ДП «Зарубинський біоетанольний завод».

Під час випробувань на виробництві переробляли крохмалевмісну сировину подрібнену, яка характеризувалась наступними показниками (табл. 1).

Табл. 1.

**Показники якості сировини крохмалевмісної,
що надходила на виробництво (середнє значення)**

| Показник | Значення |
|-------------------------|----------|
| Вміст крохмалю, % | 58,34 |
| Вміст домішки *, % | 43,86 |
| Вміст вологи в зерні, % | 13,57 |

* Високий вміст домішки в сировині пояснюється великою кількістю дрібнодисперсної фракції

Сировину, що надходила на виробництво, очищували від мінеральних і органічних домішок розміром 2-3см, зважували на електронних вагах, остаточне подрібнення сировини здійснювали на молоткових дробарках. Дисперсність помелу складала 96 – 98% проходу через сито з діаметром отворів 1,0 мм. Помел змішували в дисмембраторах – змішувачах з водою за температури 75°C. В комунікацію подачі води на дисмембратор безперервно дозували розріджуючий ферментний препарат «ТЕGAMYL VLHL» в кількості 0,15 л/т умовного крохмалю. Отриманий заміс надходив в чан замісу об'ємом 17 м³. Тривалість перебування маси в чані замісу складала 30 хвилин за температури 80°C. Заміс подавали на ГДФО, кількість яких складала 3 апарати ємністю 50м³ кожний. Температура розчинення крохмалю становила 85-87°C, тривалість процесу – 4 години. Сусло з третього ГДФО надходило на два спіральні теплообмінники, встановлені послідовно, де температура зменшувалась до 30 – 32°C. Сусло після розчинення крохмалю використовували для культивування дріжджів та бродіння.

Культивування дріжджів здійснювали в чотирьох дріжджегенераторах робочою ємністю 40 м³ кожний. При культивуванні дріжджів сусло збагачували азотом та фосфором в кількості: карбамід – 14 кг, ортофосфорна кислота – 6л, глюкоамілаза – 4л, протеаза – 0,5 л – на один дріжджегенератор. Підкислення дріжджегенераторів проводили сірчаною кислотою до титрованої кислотності 0,3 (що відповідає рН 4,7 – 4,9). Для антисептування використовували препарат ТЕGAPEN в кількості 10-15 г на один дріжджегенератор.

Розмноження дріжджів контролювали за зниженням концентрації сусла і після досягнення цього показника на рівні 2/3 від початкової концентрації сусла дріжджі передавали в бродильний апарат.

Для бродіння сусла встановлено 10 бродильних апаратів (БА) об'ємом 220 м³ і один передаточний чан об'ємом 220 м³. Слід зазначити, що під час проведення випробувань

здійснювалась реконструкція бродильних апаратів, а тому реально бродильна батарея складалась із 8 бродильних апаратів. Тривалість бродіння – 72 години від початку заливу. Гази бродіння вентилятором подавались на спиртовловлювач, який конструктивно виконує функції піногасіння та спиртовловлювання. Вміст спирту у водно-спиртовій рідині після спиртовловлювача становив 6,5 – 6,7%об.

Оцукрювання крохмалю здійснювали одночасно з процесом бродіння глюкоамілазою «TEGAMYL AQ90L» з витратами 0,55 – 0,62 л/т умовного крохмалю. Для зброджування суслу використовували сухі дріжджі Thermosacc® Dry.

Ефективність переробки сировини оцінювали шляхом аналізу вуглеводного складу бражки, отриманої за діючим режимом. В роботі використовували загальноприйняті в спиртовій промисловості методи досліджень. Вміст крохмалю визначали поляриметрично, вміст домішки – гравіметрично, вміст вологи – сушінням [4, 5].

У зрілих бражках визначали вміст незброджених вуглеводів фотоелектроколориметричним методом з антроновим реактивом, вміст гліцерину – фотоколориметричним методом з хромотроповим реактивом, спирту – скляним спиртоміром, кислотність – потенціометрично, концентрацію сухих речовин – ареометрично [6, 7].

Результати та обговорення. Прогнозований вихід спирту з відходів переробки кукурудзи, що використовуються у виробництві, при зброджуванні сухими дріжджами визначали за бродильною пробюю.

В постановці бродильної проби використовували помел сировини крохмалевмісної, технологічну воду, ферментні препарати та сухі дріжджі, що використовуються у виробництві. Температурні режими обробки сировини в лабораторії були аналогічними до виробничих.

Тривалість бродіння проби з розрахунковим вмістом спирту 10%об. становила 60 годин, проби з розрахунковим вмістом спирту 13%об. – 80 годин. Дані випробувань наведено в таблиці 2.

Табл. 2.

Якісні показники зрілої бражки (бродильна проба)

| Показник | Наважка подрібненої сировини, г | |
|---|---------------------------------|-------|
| | 65 | 85 |
| Вміст спирту, % об. | 9,8 | 12,6 |
| Загальний вміст незброджених вуглеводів, г/100см ³ | 0,478 | 0,536 |
| Водорозчинні вуглеводи, г/100см ³ | 0,374 | 0,416 |
| Нерозчинений крохмаль, г/100см ³ | 0,09 | 0,11 |
| Вміст декстринів, г/100см ³ | 0,19 | 0,20 |
| Спирторозчинні вуглеводи, г/100см ³ | 0,157 | 0,196 |
| Істинний вміст сухих речовин, % | 3,0 | 4,1 |
| Вміст гліцерину, г/100см ³ | 0,83 | 0,95 |
| Вихід спирту з тони сировини, дал | 37,69 | 37,06 |
| Вміст цукру, введеного на бродіння, г | 37,11 | 47,52 |
| Втрати з незбродженим цукром, % від введеного на бродіння | 3,22 | 2,82 |

Аналізуючи вищезазначені показники, можна зробити висновок, що підвищення вмісту спирту до 12,6%об. призвело до зменшення його виходу з тони сировини на 0,63 дал. Зниження втрат з незбродженим цукром в бродильній пробі з вищим вмістом спирту пояснюється більшою тривалістю бродіння. Вміст гліцерину за умов зброджування суслу підвищеної концентрації сухими дріжджами зростає на 11,8% у порівнянні зі зброджуванням суслу з вмістом сухих речовин на рівні 17,5-18%.

Було проведено порівняння зброджування суслу з відходів кукурудзи з використанням сухих дріжджів закордонної селекції та штаму ДС-01-Е. Для цього експериментальний штам

розмножили через систему апаратів чистої культури (АЧК) та дріжджегенераторів та передали в бродильний апарат №4. У бродильному апараті №9 використовували сухі дріжджі Thermosacc® Dry.

Динаміку бродіння та повноту збродження в бродильних апаратах контролювали подово з визначенням вмісту спирту в бражці, вмісту істинних сухих речовин, незброженого цукру та гліцерину (Рис. 1-2), а в дозрілій бражці визначали її вуглеводний склад (табл. 3).

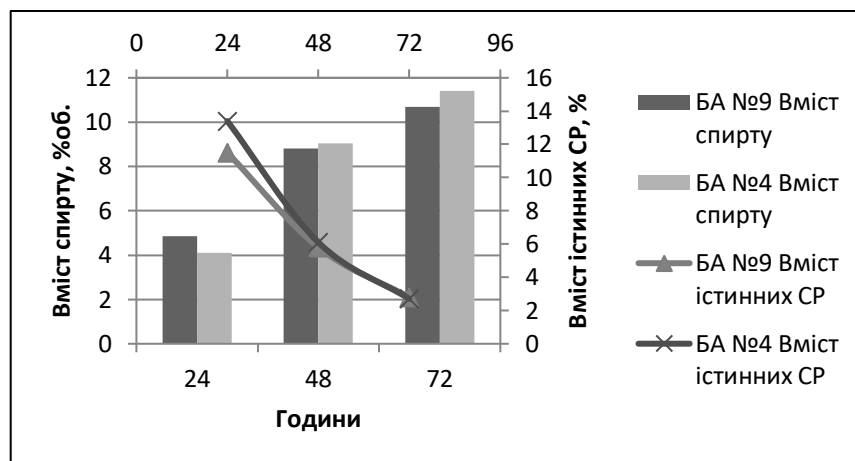


Рис. 1. Динаміка вмісту спирту та істинних СР в БА №9 та №4

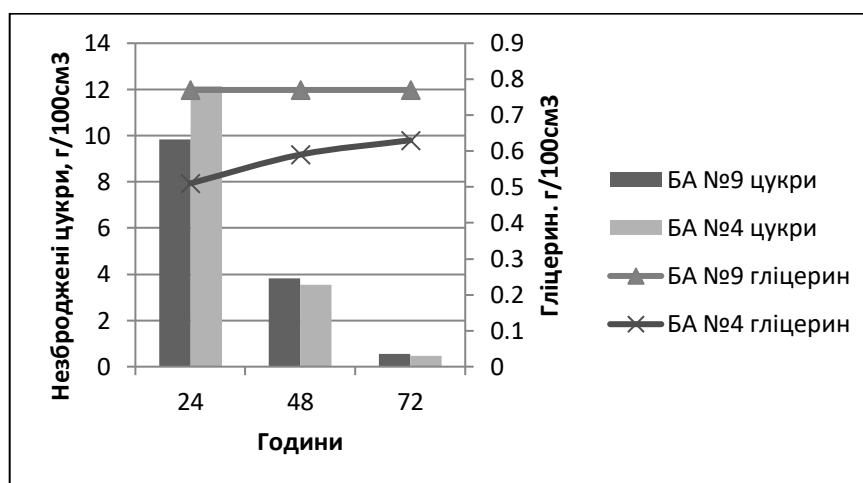


Рис. 2. Динаміка вмісту незброженого цукру та гліцерину в БА №9 та №4

Слід зазначити, що експериментальні дріжджі, що були введені в бродильний апарат №4, в АЧК культивувались за субоптимальних температур ($\geq 36^{\circ}\text{C}$), що негативно позначилось на бродильній активності дріжджів. Це спричинило уповільнення швидкості збродження на стадії головного бродіння. Однак вже на другу добу вміст спирту в бражці БА №4 був вищим на 2,8%, а на третю добу – на 6,5% у порівнянні з БА, в який було введено дріжджанку з сухих дріжджів.

Загальний вміст незброджених цукрів в зрілій бражці БА №4 в першу добу бродіння був істотно вищим, що пояснюється як несприятливими умовами культивування експериментального штаму, так і вищим загальним вмістом зброджуваних цукрів в суслі. Однак вже на другу добу вміст незброженого цукру в бражці з БА №4 був нижчим ($3,55 \text{ г}/100\text{см}^3$ у порівнянні з $3,83 \text{ г}/100\text{см}^3$ у бражці з БА №9).

Накопичення гліцерину в бродильному апараті №9 вже в першу добу на рівні $0,77 \text{ г}/100\text{см}^3$ вказує на те, що дріжджі зазнають певного осмотичного стресу, цей показник є стабільним впродовж всього періоду бродіння. Щодо БА №4, то вміст гліцерину в ньому незначно зростав у порівнянні з першою добою. Ймовірно, що тривале попереднє

перебування виробничих дріжджів за субоптимальних температур негативно вплинуло на накопичення біомаси, що, в свою чергу збільшило тривалість періоду накопичення гліцерину. Однак загалом вміст гліцерину в зрілій бражці при використанні в якості продуценту експериментального штаму був нижчим на 18,2% у порівнянні з сухими дріжджами.

Табл. 3.

Порівняння показників якості зрілої бражки при зброджуванні сусла з використанням сухих дріжджів та осмофільної раси дріжджів

| Показник | Бродильний апарат | |
|---|----------------------|----------------------------------|
| | Сухі дріжджі (БА №9) | Експериментальні дріжджі (БА №4) |
| Вміст спирту, % об. | 10,70 | 11,40 |
| Загальний вміст незброджених вуглеводів, г/100см ³ | 0,56 | 0,48 |
| Водорозчинні вуглеводи, г/100см ³ | 0,45 | 0,46 |
| Нерозчинений крохмаль, г/100см ³ | 0,09 | 0,02 |
| Вміст декстринів, г/100см ³ | 0,21 | 0,26 |
| Спирторозчинні вуглеводи, г/100см ³ | 0,24 | 0,17 |
| Істинний вміст сухих речовин, % | +2,8 | +2,7 |
| Вміст гліцерину, г/100см ³ | 0,77 | 0,63 |
| Вміст цукру, введеного на бродіння, | 17,07 | 18,07 |
| Втрати з незбродженим цукром, % від введеного на бродіння | 3,28 | 2,66 |

Як видно з таблиці 3, експериментальні дріжджі характеризувались нижчим рівнем накопичення гліцерину в зрілих бражках (0,57-0,63 проти 0,77-0,95 г/100см³), більш глибоким ступенем зброджування вуглеводів сировини (2,10-2,66 проти 2,64-3,28 г/100 см³). Окрім цього, зменшення вмісту незброджених вуглеводів в бражці був спричинений зменшенням вмісту спирторозчинних вуглеводів з 0,21-0,24 г/100см³ до 0,08-0,17 г/100см³ бражки. А саме вміст спирторозчинних вуглеводів в зрілій бражці характеризує ефективність роботи дріжджів.

У зв'язку з проведенням реконструкції бродильного відділення було неможливо здійснити засічку незавершеного виробництва без зупинки роботи відділення дистиляції та зневоднення. Окрім цього, у зв'язку з несправністю спірального теплообмінника неможливо було точно встановити об'єм сусла, що надійшло в бродильне відділення. Внаслідок цього виявилось неможливо точно визначити кількість сировини, що була внесена в досліджувані бродильні апарати та розрахувати вихід спирту з одиниці сировини.

Однак з урахуванням того, що експериментальний штаму дріжджів за умови більшої кількості цукру, введеної на бродіння, в суслі накопичує меншу кількість незбродженого цукру та гліцерину, що свідчить про можливість збільшення виходу спирту з тонни сировини у порівнянні з використанням сухих дріжджів.

Висновки

Порівняльними показниками дозрілої бражки, отриманої з використанням сухих дріжджів та експериментального штаму встановлено, що експериментальний штаму дріжджів у виробничих умовах забезпечував вищий вміст спирту в бражці на 6,5% відносних, що свідчить про можливість отримання більш високого виходу спирту з сировини, перш за все за рахунок зменшення накопичення гліцерину. Отримані результати свідчать про доцільність заміни сухих дріжджів експериментальним штамом ДС – 01 – Е, що забезпечує економію коштів на їх закупку.

Використані джерела

1. Сичевський М. П. Біосинтез етилового спирту різними расами дріжджів в умовах підвищеної концентрації сусла / М. П. Сичевський, С. Т. Олійнічук, К. О. Данілова. // Наукові доповіді Національного університету біоресурсів і природокористування України. – 2016. – № 5.
2. Зброджування сусла підвищеної концентрації з крохмалевмісної сировини С.Т. Олійнічук, Т.І. Лисак, О.О. Коваль. . Продовольчі ресурси: збірник наукових праць / НААН; Ін-т прод. Ресурсів НААН 2016. №7 ст. 139-143.
3. Oliynichuk S. T., Lysak T. I., Marynchenko L. V. Dependence of Glycerol Accumulation and Starch Hydrolyzates Fermentation on Wort Concentration // Biotechnol. Acta. 2015. T.8. – №4. - P128-134 <https://doi.org/10.15407/biotech8.04.128>.
4. ГСТУ 46.045.2003 Зерно. Методи визначення умовної крохмалистості.
5. ДСТУ 4864:2007 Сировина крохмалевмісна для спиртового виробництва. Методи визначення вологості.
6. Великая Е.И., Суходол В.Ф. Лабораторный практикум по курсу общей технологии бродительных производств. Москва, Легкая и пищ. Пром-сть - 1983. –с. 43, 96, 135.
7. Бойко Л.М. Физико-химические методы контроля бродительных производств. – «Техника», Киев. – 1986. – с. 103, 108.

References

1. Sychevskiy M.P., Oliinichuk S.T., Danilova K.O. 2016. Biosyntezy etylovoho spyrtu ryznymy rasamy drizhdzhiv v umovakh pidvyshchenoi kontsentratsii susla // Naukovi dopovidi Natsionalnoho universytetu bioresursiv i pryrodokorystuvannia Ukrainy. 5(62). Rezhym dostupu: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nd_2016_5_10 (in Ukrainian).
2. Oliinichuk S.T., Lysak T.I., Koval O.O. 2016. Zbrodzhuvannia susla pidvyshchenoi kontsentratsii z krokhmalevmisnoi syrovyny. Prodovolchi resursy: zbirnyk naukovykh prats NAAN. 7: 139-143 (in Ukrainian).
3. Oliynichuk S. T., Lysak T. I., Marynchenko L. V. 2015. Dependence of Glycerol Accumulation and Starch Hydrolyzates Fermentation on Wort Concentration. Biotechnol. Acta. 8.4: 128-134 <https://doi.org/10.15407/biotech8.04.128>
4. HSTU 46.045.2003 Zerno. Metody vyznachennia umovnoi krokhmalystosti (in Ukrainian)
5. DSTU 4864:2007 Syrovyna krokhmalevmisna dlia spyrtovoho vyrobnytstva. Metody vyznachennia volohosti (in Ukrainian).
6. Velikaya E.I. Sukhodol V.F. 1983. Laboratornyy praktikum po kursu obshchey tekhnologii brodilnykh proizvodstv. Legkaya i pishch. Prom-st. 43, 96, 135 (in Russian)
7. Boyko L.M. Fiziko-khimicheskiye metody kontrolya brodilnykh proizvodstv. – 1986. – «Tekhnika». – Kiev. – 103, 108 (in Russian).