

истечения определенного объема клейстера через калибровочное отверстие. В своих исследованиях текучесть определяли при помощи стеклянной трубки с внутренним диаметром 5 мм и длиной 200 мм. Время истечения анализируемого объема среды ( $100 \text{ см}^3$ ) определяли секундомером.

**2.1.2.4 Определение содержания растворимых сухих веществ в исследуемых средах проводили рефрактометрическим методом.**

**2.1.2.5 Определение массовой концентрации растворимых и общих растворимых углеводов и нерастворимого крахмала на всех стадиях технологического производства проводили с использованием колориметрического антронового метода.**

**2.1.2.6 Определение концентрации водородных ионов pH в растворах осуществляли потенциометрическим методом.**

**2.1.2.7 Определение титруемой кислотности осуществляли титрованием фильтрата исследуемого раствора 0,1N раствором NaOH в присутствии метилового красного.**

**2.1.2.8 Определение концентрации спирта проводили ареометрическим методом в дистилляте зрелой бражки. Для определения концентрации спирта из каждой колбы отбирали нефильтрованную бражку в количестве  $100 \text{ см}^3$ . Затем в колбу добавляли  $50 \text{ см}^3$  дистиллированной воды. Нагревание регулировали так, чтобы кипение жидкости в колбе было равномерным. Отгонку производили до получения отгона в количестве  $3/4$  объема приемной колбы, в качестве которой использовалась мерная колба объемом  $100 \text{ см}^3$ . После отгонки объем жидкости в колбе доводили до метки дистиллированной водой при  $20^\circ\text{C}$ . Концентрацию в дистилляте определяли спиртомером.**

**2.1.2.9 Определение содержания побочных продуктов брожения метанол, альдегиды, эфиры и высшие спирты проводили в отгонах путем газожидкостной хроматографии.**

Анализы образцов были проведены согласно методике «Водка и спирт этиловый. Методика выполнения измерений содержания токсичных

микропримесей для идентификации спиртов и водок методом газовой хроматографии». Методика распространяется на водку и этиловый спирт и устанавливает газохроматографический метод определения содержания метилового спирта, сивушных масел (2-пропанола, 1-пропанола, изобутилового спирта, 1-бутанола, изоамилового спирта, 1-пентанола, 1-гексанола), уксусного альдегида, кротонового альдегида, кетонов (ацетона и метилэтил-кетона), ароматических спиртов (бензилового и 2-фенилэтанола), ароматического альдегида (бензальдегида), эфиров (этилового, метилацетата, этилацетата, метилпропионата и этилпропионата).

Метод основан на хроматографическом разделении микропримесей в образцах водки или спирта с последующим их детектированием пламенно-ионизационным детектором. Исследования осуществляли с помощью газового хроматографа HP 6850, оснащенного капиллярной колонкой HP FFAP 50 м x 0,32 мм x 0,52 мкм.

**2.1.2.10 Микробиологический контроль** осуществляли общепринятыми в технологиях пищевых производств методами исследований.

#### **2.1.2.11 Методы статистической обработки данных**

Научные исследования оптимизировали с применением математических методов планирования эксперимента [26].

Статистический анализ проводили с использованием стандартных математических методов (t-теста Стьюдента) в программе Microsoft Excel-2007; критерий вероятности  $P < 0,05$  принимали достаточным для достоверной разницы групп данных.

#### **2.1.2.12 Установка для озонирования воды**

Установка для озонирования воды состоит из следующих частей (рис. 2):

- генератор озона, в котором осуществляется выработка озона из воздуха или кислорода;
- оборудование подготовки воздуха (осушители воздуха или концентраторы кислорода);

- система введения озона в воду и его смешения;
- реактор — емкость, в которой за счет перемешивания и выдержки обеспечивается необходимое время контакта озона с водой;
- фильтры различного назначения;
- деструктор озона для разложения остаточного не растворившегося озона;
- приборы контроля озона в воде и воздухе.

Для обеспечения надежного контроля содержания озона в производственном помещении должны быть установлены газоанализаторы.

Схема оснащена газоотделителем, с помощью которого избыточный (не растворившийся) озон поступает в каталитический деструктор, где разлагается до кислорода. Т.к. озон является сильнейшим окислителем, все газовые магистрали выполнены из озоностойких материалов (нержавеющая сталь, ПВХ, полиэтилен и т.п.).

Доза озона составляет от 0,5 до 5 мг/дм<sup>3</sup>, время реакции озон-воздушной смеси с водой для эффективного окисления примесей — 1-10 мин.

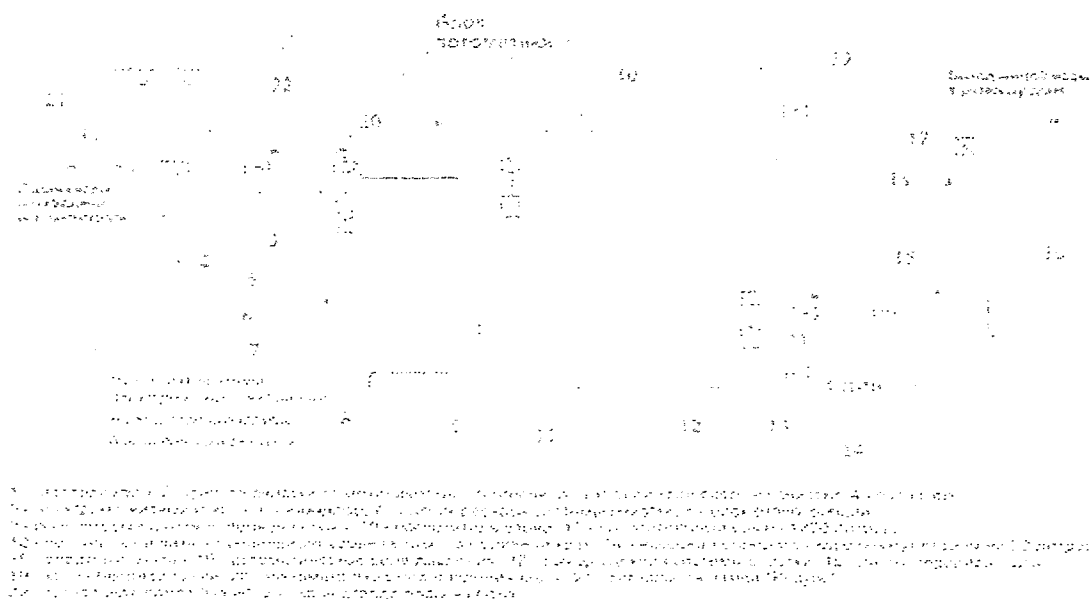


Рисунок 2. Схема промышленной установки для озонирования воды

## **2.2 Результаты исследований и их обсуждение**

### **2.2.1 Исследование влияния вида и качества перерабатываемого зернового сырья, режимов его водно-тепловой обработки на технологические показатели бражки и образование побочных продуктов брожения дрожжами *S. cerevisiae*, раса XII**

Анализ данных литературы свидетельствует, что вид и качество перерабатываемого сырья обуславливают состав компонентов и питательную ценность суслу, что, в свою очередь, влияет на интенсивность процесса брожения и образование побочных продуктов дрожжами. Однако, в литературных источниках нет данных о влиянии вида и качества сырья, при переработке его по способу «холодного затирания» в спиртовом производстве, на интенсивность процесса брожения и образование побочных продуктов дрожжами [70,129,131,158].

#### **2.2.1.1 Исследование влияния вида перерабатываемого зернового сырья, режимов его водно-тепловой обработки на технологические показатели бражки и образование побочных продуктов брожения дрожжами *S. cerevisiae*, раса XII**

Для исследования влияния вида перерабатываемого сырья на технологические показатели зрелой бражки и образование побочных продуктов брожения дрожжами, были отобраны образцы пшеницы, ржи и ячменя. Во всех вариантах опыта использовали только качественное кондиционное продовольственное зерно. Все варианты эксперимента были уравниены по содержанию крахмала.

Водно-тепловую и ферментативную обработку замесов осуществляли по трем технологическим режимам:

#### **1. Высокотемпературное разваривание сырья под давлением.**

Помол: 70-75% - проход через сито с диаметром ячейки 1 мм; тепловая обработка замеса: 20 мин при температуре 55-60°C с добавлением  $\alpha$ -амилазы БАН 480 0,5 ед. АС на 1 г условного крахмала и разваривание 1,5 ч при давлении 1,5 атм.;

осахаривание: 1 ч при температуре 58-60°C в присутствии  $\alpha$ -амилазы БАН 480 в дозировке 1,5-2,0 ед. АС на 1 г условного крахмала и глюкоамилазы Сан Супер 360L 6,0 - 6,5 ед. ГлС на 1 г условного крахмала.

### 2. Механико-ферментативная обработка.

Помол: не менее 85% - проход через сито с диаметром ячейки 1 мм.

Тепловая обработка замеса: 90 мин при температуре 65-70°C с добавлением термостабильной  $\alpha$ -амилазы Термамил СЦ 0,15-0,2 ед. АС на 1 г условного крахмала и 90 мин при температуре 90°C.

Осахаривание: 1 ч при температуре 58-60°C в присутствии глюкоамилазы Сан Супер 360L в дозировке 6,0 - 6,5 ед. ГлС на 1 г условного крахмала.

### 3. Способ «холодного затирания».

Помол: не менее 90% - проход через сито с диаметром ячейки 1 мм.

Тепловая и ферментативная обработка замеса: 3 ч при температуре 65-70°C с добавлением  $\alpha$ -амилазы БАН 480 1,5-2,0 ед. АС на 1 г условного крахмала и глюкоамилазы Сан Супер 360L 6,0 - 6,5 ед. ГлС на 1 г условного крахмала.

Брожение осуществляли с использованием биомассы дрожжей *S. cerevisiae*, раса XII при температуре 30°C. Показатели качества сброженного суслу (на 72 ч брожения) приведены в табл. 6, 7 и 8.

Таблица 6. Показатели качества сброженного суслу, полученного по режиму 1 (высокотемпературное разваривание сырья под давлением)

Вид сырья	Кислотность, °Д	рН	Спирт, об %	СО <sub>2</sub> , г/100г	Углеводы, г/100 см <sup>3</sup>		
					ОРВ*	РВ**	н/р*** крахм.
Пшеница	0,20	4,88	8,0	6,3	0,393	0,367	0,02
Рожь	0,20	4,85	7,9	6,2	0,454	0,381	0,06
Ячмень	0,30	4,72	7,7	5,9	0,698	0,620	0,07

\* - ОРВ – массовая концентрация общих растворимых углеводов;

\*\* - РВ – массовая концентрация растворимых несброженных углеводов;

\*\*\* - н/р крахм. – массовая концентрация нерастворимого крахмала.

Таблица 7. Показатели качества сброженного суслу, полученного по режиму 2 (механико-ферментативная обработка сырья)

Вид сырья	Кислотность, °Д	рН	Спирт, об %	СО <sub>2</sub> , г/100г	Углеводы, г/100 см <sup>3</sup>		
					ОРВ*	РВ**	н/р*** крахм
Пшеница	0,25	4,60	7,9	6,2	0,287	0,269	0,01
Рожь	0,25	4,62	7,8	6,1	0,642	0,564	0,07
Ячмень	0,30	4,54	7,6	5,8	0,879	0,821	0,05

Таблица 8. Показатели качества сброженного суслу, полученного по режиму 3 (способ «холодного затирания»)

Вид сырья	Кислотность, °Д	рН	Спирт, об %	СО <sub>2</sub> , г/100г	Углеводы, г/100 см <sup>3</sup>		
					ОРВ*	РВ**	н/р*** крахм
Пшеница	0,30	4,52	7,7	6,1	0,535	0,507	0,02
Рожь	0,30	4,56	8,0	6,3	0,455	0,424	0,02
Ячмень	0,35	4,50	7,5	5,7	0,921	0,859	0,06

Анализ приведенных данных показал, что при переработке ржи, пшеницы и ячменя по 1-му и 2-му технологическим режимам наилучшие результаты по накоплению спирта и содержанию несброженных углеводов получены для зерна пшеницы. Однако, при использовании для переработки сырья низкотемпературной схемы, лучшие результаты получены для зерна ржи. В сброженном сусле выше содержание спирта - 8,0 % об. и меньшее количество несброженных углеводов, что хорошо согласуется с высокой бродильной активностью дрожжей - 6,7 г СО<sub>2</sub>/100 г. Вероятно, это обусловлено тем, что при переработке ржи по способу «холодного затирания» активизируются собственные протеазы и амилазы зерна, и в сусло переходит больше питательных веществ, необходимых для развития дрожжей.

Результаты хроматографического анализа спиртовых дистиллятов сброженных образцов свидетельствуют, что химический профиль побочных продуктов брожения также зависит от вида перерабатываемой зерновой культуры. Результаты приведены в табл. 9, 10 и 11.

Таблица 9. Результаты хроматографического анализа спиртовых дистиллятов, полученных при переработке различных видов сырья (способ высокотемпературного разваривания под давлением)

Соединение	Содержание соединений, мг/дм <sup>3</sup>		
	Пшеница	Рожь	Ячмень
Ацетальдегид	640,37	672,81	586,49
Ацетон	-	-	-
Метилацетат	-	-	-
Этилацетат	115,43	97,08	97,62
Кротональдегид	-	-	-
Метилпропионат	-	-	-
Метилэтилкетон	-	-	-
Этилпропионат	-	-	-
<b>ЭАФ, сумма</b>	<b>746,05</b>	<b>769,89</b>	<b>684,11</b>
Метанол, об.%	0,0172	0,0147	0,0096
2-пропанол	-	-	-
2-бутанол	-	-	-
1-пропанол	622,68	603,77	514,13
Изобутанол	1304,92	1416,36	1182,02
1-бутанол	9,99	12,03	6,71
Изоамилол	3833,09	3788,50	3683,95
1-пентанол	-	-	-
Гексанол	12,1	10,11	13,62
<b>Высшие спирты, сумма</b>	<b>5780,62</b>	<b>5830,77</b>	<b>5399,82</b>
Уксусная к-та	433,64	589,27	855,53
Пропионовая к-та	91,74	242,65	257,79
Изомасляная к-та	52,16	43,82	48,17
Масляная к-та	32,91	32,68	28,83
Изовалериановая к-та	786,52	701,36	568,67
Валериановая к-та	60,67	52,99	54,29
<b>Летучие кислоты, сумма</b>	<b>1457,63</b>	<b>1662,75</b>	<b>1812,47</b>
Бензалкоголь	23,27	38,33	30,13
Фенилалкаголь	490,18	374,39	376,09
Бензальдегид	-	-	-
<b>Ароматические спирты, сумма</b>	<b>513,45</b>	<b>412,71</b>	<b>406,22</b>
<b>Общее содержание</b>	<b>8507,56</b>	<b>8676,19</b>	<b>8302,70</b>

Таблица 10. Хроматографический анализ спиртовых дистиллятов, полученных при переработке различных видов сырья (способ механико-ферментативной обработки)

Соединение	Содержание соединений, мг/дм <sup>3</sup>		
	Пшеница	Рожь	Ячмень
Ацетальдегид	822,34	624,96	750,76
Ацетон	-	-	-
Метилацетат	-	-	-
Этилацетат	159,45	149,53	176,47
Кротональдегид	-	-	-
Метилпропионат	-	-	-
Метилэтилкетон	-	-	-
Этилпропионат	-	-	-
<b>ЭАФ, сумма</b>	<b>918,80</b>	<b>774,49</b>	<b>927,22</b>
Метанол, об.%	0,0082	0,0085	0,0078
2-пропанол	-	-	-
2-бутанол	-	-	-
1-пропанол	609,08	530,61	652,11
Изобутанол	1734,20	2196,11	1901,56
1-бутанол	10,76	6,35	11,19
Изоамилол	3089,93	2955,85	3271,13
1-пентанол	-	-	-
Гексанол	1,67	3,69	8,21
<b>Высшие спирты, сумма</b>	<b>5445,66</b>	<b>5692,62</b>	<b>5844,20</b>
Уксусная к-та	318,92	275,16	206,74
Пропионовая к-та	167,41	115,10	229,53
Изомасляная к-та	51,31	45,47	41,43
Масляная к-та	29,84	22,99	52,54
Изовалериановая к-та	120,03	126,17	47,61
Валериановая к-та	86,40	66,58	107,48
<b>Летучие кислоты, сумма</b>	<b>773,91</b>	<b>651,48</b>	<b>685,34</b>
Бензалкоголь	29,42	41,70	39,11
Фенилалкаголь	793,36	653,99	705,31
Бензальдегид	-	-	-
<b>Ароматические спирты, сумма</b>	<b>822,78</b>	<b>695,69</b>	<b>744,42</b>
<b>Общее содержание</b>	<b>8024,14</b>	<b>7814,28</b>	<b>8201,18</b>



Таблица 11. Хроматографический анализ спиртовых дистиллятов, полученных при переработке различного сырья (способ «холодного затирания»)

Соединение	Содержание соединений, мг/дм <sup>3</sup>		
	Пшеница	Рожь	Ячмень
Ацетальдегид	672,3	430,51	709,42
Ацетон	-	-	-
Метилацетат	-	-	-
Этилацетат	146,39	121,96	164,77
Кроноальдегид	-	-	-
Метилпропионат	-	-	-
Метилэтилкетон	-	-	-
Этилпропионат	-	-	-
<b>ЭАФ, сумма</b>	<b>818,69</b>	<b>552,47</b>	<b>874,19</b>
Метанол, об. %	0,0072	0,0075	0,0068
2-пропанол	-	-	-
2-бутанол	-	-	-
1-пропанол	620,38	517,83	622,91
Изобутанол	1801,36	1873,15	1834,82
1-бутанол	10,11	7,2	10,93
Изоамилол	3203,67	2791,11	3562,78
1-пентанол	-	-	-
Гексанол	1,75	3,14	7,49
<b>Высшие спирты, сумма</b>	<b>5637,27</b>	<b>5192,32</b>	<b>6038,93</b>
Уксусная к-та	321,94	292,7	299,47
Пропионовая к-та	220,52	160,31	285,4
Изомасляная к-та	55,63	49,59	43,2
Масляная к-та	31,9	25,68	56,83
Изовалериановая к-та	132,15	27,48	54,39
Валериановая к-та	82,36	59,17	97,72
<b>Летучие кислоты, сумма</b>	<b>844,5</b>	<b>614,93</b>	<b>837,01</b>
Бензалкоголь	31,31	40,56	42,24
Фенилалкаголь	763,36	628,73	622,94
Бензальдегид	-	-	-
<b>Ароматические спирты, сумма</b>	<b>794,67</b>	<b>669,29</b>	<b>665,18</b>
<b>Общее содержание</b>	<b>8095,13</b>	<b>7029,01</b>	<b>8415,31</b>

Анализ полученных результатов показывает, что при переработке различных зерновых культур по способам высокотемпературного

разваривания и механико-ферментативной обработки качественный и количественный состав побочных продуктов брожения, как по отдельным фракциям, так и в целом, практически не зависит от вида перерабатываемой культуры, а зависит от способа водно-тепловой обработки.

Однако, при переработке сырья по способу «холодного затирания», была отмечена четкая зависимость между видом сырья и количеством образованных побочных продуктов брожения. Если принять общее количество побочных продуктов в дистиллятах из ржаного сырья за 100%, то в дистиллятах из пшеничного сырья содержание побочных продуктов брожения возрастает на 15%, а в дистиллятах из ячменного сырья на - 19,7% (рис. 3).

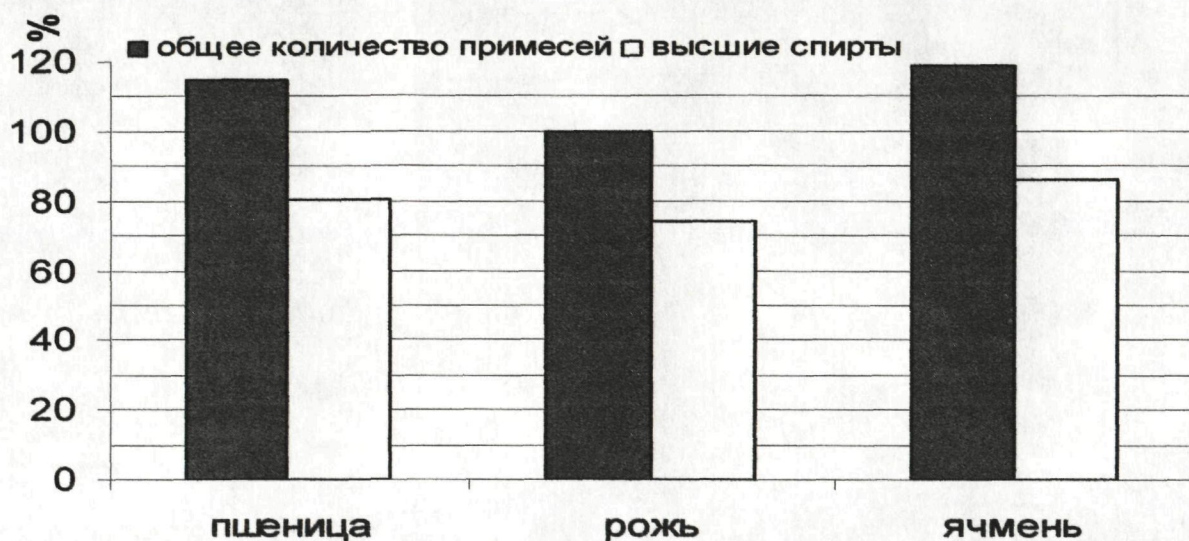


Рисунок 3. Накопление побочных продуктов брожения в дистиллятах в зависимости от вида используемого сырья (способ «холодного затирания»)

Снижение содержания побочных продуктов в дистиллятах из ржаного сырья происходило за счет уменьшения всех фракций вторичных метаболитов, но в большей степени, за счет уменьшения фракции высших спиртов. Из литературных данных известно, что образование высших спиртов тесно связано с процессом размножения дрожжей и ассимиляцией ими аминокислот. Поэтому сокращение общего количества высших спиртов можно объяснить тем, что при переработке ржи под действием собственных протеаз в сусле произошел частичный гидролиз белков зерна до аминокислот, которые являются основным источником органического азота для дрожжей.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что переработка зерна ржи, пшеницы и ячменя способами высокотемпературного разваривания под давлением и механико-ферментативной обработки не влияет на количество и качественный состав образовавшихся побочных продуктов брожения. Однако при переработке ржи, ячменя и пшеницы способом «холодного затирания», содержание побочных продуктов брожения в спиртовых дистиллятах ржи было ниже на 19% и 15% соответственно, чем в дистиллятах ячменя и пшеницы. Эти результаты хорошо согласуются с полученными нами экспериментальными данными по накоплению спирта и по количеству несброженных углеводов при переработке зерна ржи по способу «холодного затирания».

#### **2.2.1.2 Исследование влияния качества зернового сырья на технологические показатели бражки и образование побочных продуктов брожения дрожжами *S. cerevisiae*, раса XII**

Образование побочных продуктов брожения в большой степени зависит от качества перерабатываемого сырья. Из литературных данных известно, что в результате жизнедеятельности микроорганизмов в некондиционном зерне накапливается значительное количество органических кислот - молочной, уксусной, масляной и др. Повышение кислотности зерна является первым и основным признаком снижения его качества. Под влиянием органических кислот и других метаболитов происходит усиленный распад и видоизменение белкового и углеводного комплексов зерна, накапливаются токсичные соединения, негативно влияющие на метаболизм дрожжей и образование побочных продуктов брожения [32,76,90].

Основные требования к сырью определены «Регламентом производства спирта из крахмалистого сырья», в соответствии с которым в отдельные периоды допускается переработка дефектного зерна III и IV степени дефектности [128].

В исследованиях мы использовали кондиционную рожь (контроль), и некондиционную, имеющую влажность 19,3% и долю плесневелых зерен

более 50% (опыт). Некондиционную рожь получали путем выдержки кондиционного зерна при температуре 20°C и влажности воздуха 94-96% течение 10 сут.

Водно-тепловую и ферментативную обработку замесов осуществляли по трем технологическим режимам, приведенным в п. 2.2.1.1.

Сусло сбраживали дрожжами *S. cerevisiae*, раса XII при температуре 30°C. Показатели качества сусла (на 72 ч брожения) приведены в табл. 12.

Таблица 12. Технологические показатели зрелой бражки, полученной при переработке кондиционного и некондиционного зерна ржи

Вид сырья	Кислотность °Д	рН	Спирт, об %	СО <sub>2</sub> , г/100г	Углеводы, г/100 см <sup>3</sup>		
					ОРВ*	РВ**	н/р*** крахм
<b>Высокотемпературное разваривание под давлением</b>							
Контроль	0,25	4,95	7,9	6,2	0,354	0,340	0,013
Опыт	0,30	4,74	7,8	6,1	0,514	0,491	0,021
<b>Механико-ферментативная обработка</b>							
Контроль	0,30	4,89	7,9	6,2	0,409	0,397	0,01
Опыт	0,70	4,23	7,4	5,65	0,949	0,872	0,07
<b>«Холодное затирание»</b>							
Контроль	0,30	4,83	7,9	6,2	0,380	0,348	0,03
Опыт	1,10	3,98	7,25	5,5	1,219	1,084	0,12

\* - ОРВ – массовая концентрация общих растворимых углеводов;

\*\* - РВ – массовая концентрация растворимых несброженных углеводов;

\*\*\* - н/р крахм. – массовая концентрация нерастворимого крахмала.

Результаты, приведенные в табл. 12 показывают, что при переработке некондиционного зерна по способу разваривания показатели бражки практически такие же, как и в контроле, так как под действием высоких температур микрофлора зерна погибает. Небольшое снижение содержания спирта в опытном варианте (на 0,1% об.) связано с тем, что в результате жизнедеятельности микроорганизмов в зерне усиливаются гидролитические процессы, накапливаются свободные сахара, которые при тепловой обработке замеса вступают в реакции окисления.

При переработке дефектного сырья по способу механико-ферментативной обработки показатели опытного варианта зрелой бражки хуже контрольного варианта. Это связано с развитием в бражке посторонней микрофлоры, что подтверждает её высокая кислотность ( $0,7^{\circ}$  Д).

При сбраживании сусла, приготовленного по способу «холодного затирания» из некондиционного зерна, потери увеличились в еще большей степени (конечная кислотность бражки составляет  $1,1^{\circ}$  Д).

Так как процесс брожения тесно связан с накоплением в бражке побочных продуктов, то ухудшение условий брожения отражается и на содержании побочных продуктов в спиртовых дистиллятах. Результаты хроматографического анализа отгонов спиртовых дистиллятов из кондиционного и некондиционного зерна ржи, полученные при разных режимах водно-тепловой обработки, приведены в табл. 13, 14, 15 и на рис.4

При сбраживании сусла из некондиционного сырья в полученных дистиллятах отмечено общее увеличение содержания побочных продуктов брожения независимо от применяемого режима водно-тепловой обработки замеса.

При переработке зерна по схеме разваривания общее количество побочных продуктов в опытном варианте увеличилось на 9% по сравнению с контрольным вариантом, в основном, за счет повышения содержания ацетальдегида и фракции летучих кислот. Высокий уровень образования ацетальдегида можно объяснить процессами окисления и распада свободных сахаров при тепловой обработке зерна.

Таблица 13 Хроматографический анализ спиртовых дистиллятов, полученных при переработке кондиционного и некондиционного зерна ржи (способ высокотемпературного разваривания под давлением)

Соединение	Содержание соединения, мг/дм <sup>3</sup>	
	Контроль	Опыт
Ацетальдегид	453,49	826,13
Ацетон	2,31	5,45
Метилацетат	0	0
Этилацетат	219,24	189,31
Кроноальдегид	0	0
Метилпропионат	0	0
Метилэтилкетон	0	0
Этилпропионат	0	0
<b>ЭАФ, сумма</b>	<b>675,04</b>	<b>1020,90</b>
Метанол, об.%	0,00646	0,00705
2-пропанол	0	0
2-бутанол	0	0
1-пропанол	689,52	709,65
Изобутанол	1751,49	2011,51
1-бутанол	4,68	5,34
Изоамилол	3151,48	2923,59
1-пентанол	0	0
Гексанол	0	0
<b>Высшие спирты, сумма</b>	<b>5597,18</b>	<b>5650,11</b>
Уксусная к-та	501,34	606,45
Пропионовая к-та	749,67	823,45
Изомасляная к-та	56,83	117,64
Масляная к-та	93,10	19,68
Изовалериановая к-та	41,33	61,27
Валериановая к-та	9,67	65,19
<b>Летучие кислоты, сумма</b>	<b>1451,96</b>	<b>1693,69</b>
Бензалкоголь	0	0
Фенилалкаголь	769,88	921,25
Бензальдегид	0	0
<b>Ароматические спирты, сумма</b>	<b>769,88</b>	<b>921,25</b>
<b>Общее содержание</b>	<b>8494,08</b>	<b>9285,97</b>

Таблица 14. Хроматографический анализ спиртовых дистиллятов, полученных при переработке кондиционного и некондиционного зерна ржи (механико-ферментативная обработка)

Соединение	Содержание соединения, г /дм <sup>3</sup>	
	Контроль	Опыт
Ацетальдегид	764,2	844,22
Ацетон	4,74	6,65
Метилацетат	0	0
Этилацетат	128,63	100,89
Кротональдегид	0	0
Метилпропионат	0	0
Метилэтилкетон	0	0
Этилпропионат	0	0
<b>ЭАФ, сумма</b>	<b>897,57</b>	<b>951,77</b>
Метанол, об. %	0,01322	0,01271
2-пропанол	0	0
2-бутанол	0	0
1-пропанол	738,3	943,99
Изобутанол	1987,85	2450,83
1-бутанол	5,87	4,425
Изоамилол	2870,73	2088,09
1-пентанол	0	-
Гексанол	0	0
<b>Высшие спирты, сумма</b>	<b>5602,75</b>	<b>5487,35</b>
Уксусная к-та	280,48	1760,17
Пропионовая к-та	157,14	2120,39
Изомасляная к-та	37,16	149,26
Масляная к-та	27,84	29,26
Изовалериановая к-та	157,74	198,48
Валериановая к-та	69,061	183,25
<b>Летучие кислоты, сумма</b>	<b>729,42</b>	<b>4440,83</b>
Бензалкоголь	0	0
Фенилалкаголь	647,21	1037,65
Бензальдегид	0	0
<b>Ароматические спирты, сумма</b>	<b>647,21</b>	<b>1037,65</b>
<b>Общее содержание</b>	<b>7876,95</b>	<b>11917,62</b>

Таблица 15. Хроматографический анализ спиртовых дистиллятов, полученных при переработке кондиционного и некондиционного зерна ржи (способ «холодного затирания»)

Соединение	Содержание соединения, мг/дм <sup>3</sup>	
	Контроль	Опыт
Ацетальдегид	514,2	762,73
Ацетон	2,45	7,15
Метилацетат	0	0
Этилацетат	118,32	118,66
Кроноальдегид	0	0
Метилпропионат	0	0
Метилэтилкетон	0	0
Этилпропионат	0	0
<b>ЭАФ, сумма</b>	<b>634,97</b>	<b>888,54</b>
Метанол, об.%	0,00922	0,01083
2-пропанол	0	0
2-бутанол	0	0
1-пропанол	488,3	837,38
Изобутанол	1861,34	2194,41
1-бутанол	6,27	10,89
Изоамилол	2806,82	2761,58
1-пентанол	0	-
Гексанол	0	0
<b>Высшие спирты, сумма</b>	<b>5162,73</b>	<b>5804,26</b>
Уксусная к-та	322,51	1965,62
Пропионовая к-та	135,96	2089,71
Изомасляная к-та	39,37	250,36
Масляная к-та	21,77	41,28
Изовалериановая к-та	43,92	206,04
Валериановая к-та	54,71	267,91
<b>Летучие кислоты, сумма</b>	<b>618,24</b>	<b>4820,92</b>
Бензалкоголь	0	0
Фенилалкаголь	692,05	961,39
Бензальдегид	0	0
<b>Ароматические спирт</b>	<b>692,05</b>	<b>961,39</b>
<b>Общее содержание</b>	<b>7107,99</b>	<b>12475,11</b>



При переработке некондиционного зерна способами механико-ферментативной обработки и «холодного затирания» содержание побочных продуктов брожения возрастает за счет фракций летучих кислот: уксусной, пропионовой, изомасляной, изовалериановой и валериановой кислот, что обусловлено развитием в бражке кислотообразующей микрофлоры. Так же отмечено некоторое увеличение содержания высших спиртов: пропанола-1 и изобутанола и эфираальдегидной фракции: ацетальдегида и ацетона.

Таким образом, при переработке некондиционного зерна ржи методами механико-ферментативной обработки и «холодного затирания», в бражке увеличивается общее количество побочных продуктов брожения по сравнению с контролем на 55% и 83% соответственно (рис. 4).

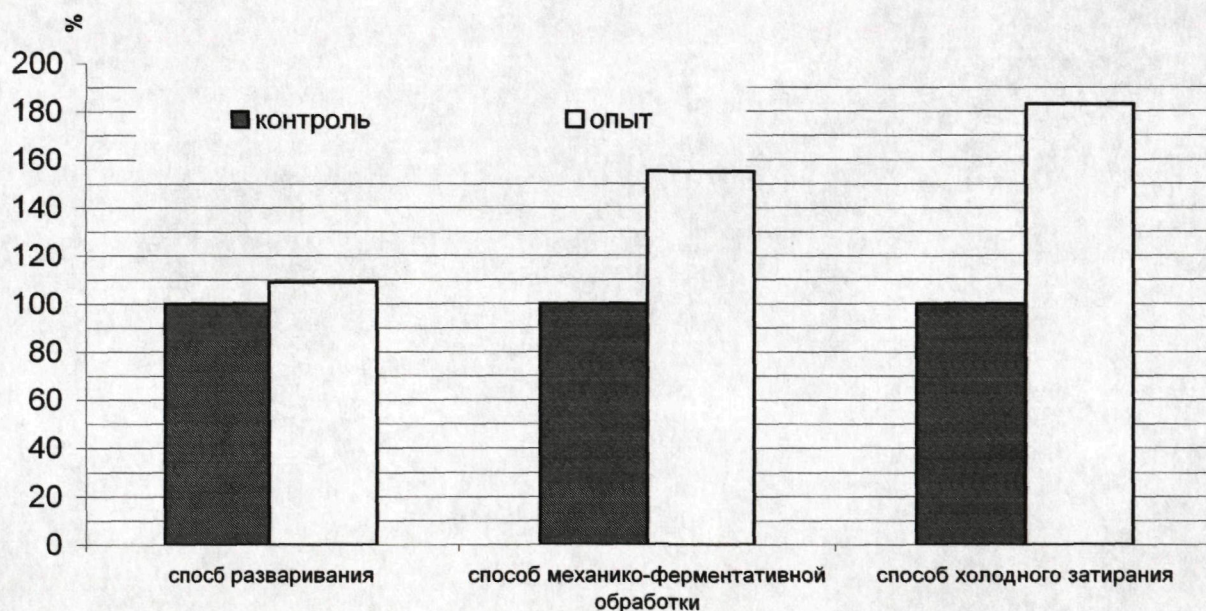


Рисунок 4. Соотношение побочных продуктов брожения в контрольных и опытных вариантах

Таким образом, образование побочных продуктов брожения при переработке пшеницы, ржи и ячменя, в большей степени зависит от качества сырья, чем от его вида. При переработке некондиционного зерна ржи наблюдается повышение кислотности зерна и происходит усиленное накопление таких продуктов обмена, как ацетальдегид, пропиловый и бутиловый спирты, резко ухудшающих органолептические показатели спирта.

Полученные нами результаты свидетельствуют, что для получения спирта высокого качества необходимо проводить глубокую очистку сырья, обеспечивающую его микробиологическую чистоту. Прежде всего, необходимо повышать требования к качеству перерабатываемого сырья и не допускать использования некондиционного сырья.

### **2.2.2 Исследование влияния способов глубокой очистки зернового сырья с целью удаления микроорганизмов, на технологические условия брожения и качество получаемого спирта**

Все зерновые культуры, поступающие в производство, очищают от пыли, камней, металлических примесей. Более глубокая очистка зернового сырья, обеспечивающая удаление органических примесей и микроорганизмов на спиртовых заводах в настоящее время не применяется [24,88,133,149].

#### **2.2.2.1 Исследование влияния гидромойки некондиционного зерна на процессы брожения и дрожжегенерации и образование побочных продуктов дрожжами *S. cerevisiae*, раса XII**

Объектами наших исследований являлись кондиционная продовольственная рожь, прошедшая сухую очистку (контроль), зерно ржи, пораженное головней (количество пораженных зерен – 10,5%), некондиционная рожь, имеющая влажность 19,3%, см: раздел 2.2.1.2. (опыт).

Опытные образцы зерна ржи были подвергнуты мойке. Для этого навеску зерна 300 г помещали в химический стакан объемом 1 дм<sup>3</sup> и заливали водой с температурой 20°C в соотношении 1:1,5. Водно-зерновую смесь интенсивно перемешивали в течение 2 мин, грязную воду сливали и заливали чистой водой в таком же соотношении, перемешивали в течение 2 мин и воду сливали.

Измельчение зерна осуществляли по способу «мокрого» помола на лабораторном гомогенизаторе роторно-пульсационного типа фирмы ИКА (Швеция) [96]. Обработку замеса осуществляли по способу холодного

затирания. Технологические характеристики сброженных образцов суслу представлены в табл. 16.

Таблица 16 Технологические показатели зрелой бражки в зависимости от качества перерабатываемого зерна ржи

Варианты	Кислотность, °Д	рН	Спирт об. %	СО <sub>2</sub> , г/100г	Углеводы, г /100 см <sup>3</sup>		
					ОРВ*	РВ**	н/р*** крахм
Рожь кондиционная (контроль)	0,25	5,0 3	7,9	6,2	0,381	0,364	0,01
Рожь пораженная головней (опыт 1)	0,30	4,83	7,7	6,0	0,567	0,520	0,04
Рожь пораженная головней после мойки (опыт 2)	0,30	4,91	7,8	6,1	0,422	0,389	0,03
Некондиционная рожь (опыт 3)	0,8	4,21	6,8	5,4	0,998	0,913	0,08
Некондиционная рожь после мойки (опыт 4)	1,0	4,05	6,7	5,3	1,072	0,965	0,10

\* - ОРВ – массовая концентрация общих растворимых углеводов;

\*\* - РВ – массовая концентрация растворимых несброженных углеводов;

\*\*\* - н/р крахм. – массовая концентрация нерастворимого крахмала.

Как показано в табл. 16, при сбраживании суслу, приготовленного из ржи пораженной головней, технологические показатели зрелой бражки несколько хуже, чем показатели контрольного варианта, а при сбраживании суслу, приготовленного из той же ржи после мойки, технологические показатели бражки практически сравнимы с показателями контрольного варианта.

Показатели зрелой бражки, полученной в процессе сбраживания суслу, приготовленного из некондиционного зерна (опыт 3 и 4) не соответствуют нормативам, как по остаточным углеводам, так и по содержанию спирта.

Динамика накопления клеток дрожжей *S.cerevisiae*, раса XII за первые сутки брожения представлена в табл. 17.

На рис. 5 представлена бродильная активность дрожжей *S. cerevisiae*, раса XII, в динамике, по образованию СО<sub>2</sub>.

Таблица 17 Накопление клеток дрожжей *S. cerevisiae*, раса XII при сбраживании суслу, приготовленного из ржи различного качества

Варианты	Количество дрожжевых клеток, млн/см <sup>3</sup> *	
	На 12 ч	На 24 ч
Контроль	76	107
Опыт 1	72	102
Опыт 2	74	105
Опыт 3	83	95
Опыт 4	80	92

\*Норма засева дрожжей 20 млн/см<sup>3</sup>

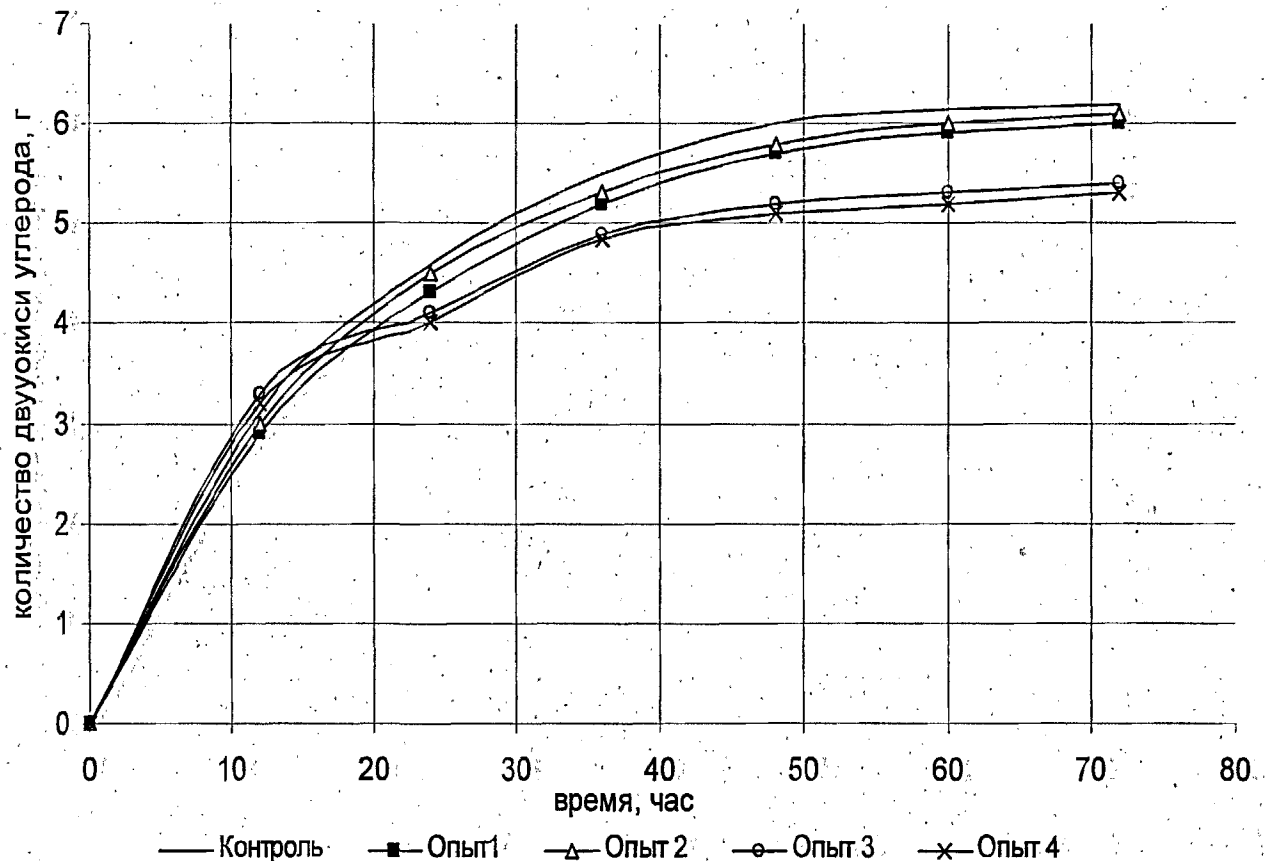


Рисунок 5. Динамика бродильной активности дрожжей *S. cerevisiae*, раса XII по выделению CO<sub>2</sub> в зависимости от качества перерабатываемого зерна

Данные табл. 17 свидетельствуют, что при переработке зерна ржи пораженного головней, количество дрожжевых клеток в 1 см<sup>3</sup> бражки через 12 и 24 ч брожения меньше, чем в контроле на 4 млн. клеток (опыт 1) и на 2 млн. клеток (опыт 2). По выделению CO<sub>2</sub> опытные варианты 1 и 2 также сопоставимы с контрольным вариантом (рис. 5). Однако лучшие результаты получены в опыте 2 (зерно после мойки).

Количество дрожжевых клеток, накопившихся за 12 ч брожения в опытных вариантах 3 и 4 было выше, чем в контрольном. Однако к 24 ч брожения рост дрожжей замедлялся, и количество клеток было меньше, чем в контроле. Бродильная активность дрожжей менялась в соответствии с накоплением клеток культуры (табл. 17). Количество образовавшегося  $\text{CO}_2$  в опытных вариантах составило 3,4 г и 3,3 г соответственно, тогда как в контрольном варианте за это же период образовалось 3,1 г  $\text{CO}_2$ . К 24 ч брожения количество выделившегося  $\text{CO}_2$  в опытных вариантах 3 и 4 соответствует контрольному варианту и далее выделение  $\text{CO}_2$  в опытных вариантах снижается до конца брожения. Это, по-видимому, связано с тем, что в зерне под влиянием ферментов микроорганизмов проходят процессы, связанные с деструкцией высокомолекулярных соединений. При этом происходит усиление гидролитических процессов, способствующих накоплению сахаров и продуктов распада белков: полипептидов, пептидов и аминокислот. Таким образом, при сбраживании сусла из такого зерна в начальный период брожения (за 12 ч) создаются более благоприятные условия для роста дрожжей, что и подтверждают данные опытных вариантов 3 и 4. Однако, наряду с продуктами обмена дрожжей, в сусле накапливаются продукты обмена посторонних микроорганизмов, что приводит к замедлению биохимических процессов в дрожжевых клетках. Хроматографический анализ показал, что имеются различия в количестве и качестве побочных продуктов брожения, образовавшихся в опытных и в контрольном варианте (табл. 18).

Таблица 18. Образование побочных продуктов брожения дрожжами *S. cerevisiae*, раса XII в зависимости от качества перерабатываемого зерна ржи

Соединение	Содержание соединений, мг/дм <sup>3</sup>				
	Контроль	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Опыт 4
Ацетальдегид	628,52	812,45	801,77	853,71	801,24
Ацетон	2,45	10,63	6,41	21,64	37,82
Метилацетат	0	0	0	0	0
Этилацетат	186,37	287,27	211,53	176,99	201,73
Кронональдегид	0	0	0	0	0
Метилпропионат	0	0	0	0	0
Метилэтилкетон	0	0	0	0	0
Этилпропионат	0	0	0	0	0
<b>ЭАФ, сумма</b>	<b>817,34</b>	<b>1110,35</b>	<b>1019,71</b>	<b>1052,34</b>	<b>1040,79</b>
Метанол, об.%	0,0081	0,011	0,0112	0,0107	0,0093
2-пропанол	0	0	0	0	0
2-бутанол	0	0	0	0	0
1-пропанол	389,85	572,81	601,43	925,58	1013,61
Изобутанол	1957,13	1894,13	1957,83	2261,18	2275,93
1-бутанол	17,53	32,24	26,61	15,42	27,54
Изоамилол	2767,94	3062,66	2922,16	2544,9	2472,18
1-пентанол	0	0	0	-	-
Гексанол	0	0	0	0	0
<b>Высшие спирты, сумма</b>	<b>5132,45</b>	<b>5561,84</b>	<b>5508,03</b>	<b>5747,08</b>	<b>5789,26</b>
Уксусная к-та	412,58	431,36	420,31	1869,34	1797,51
Пропионовая к-та	96,41	137,72	149,55	2113,69	2079,46
Изомасляная к-та	65,84	108,19	127,93	214,74	261,81
Масляная к-та	48,7	79,56	96,15	83,65	64,39
Изовалериановая к-та	74,38	125,39	163,72	299,87	274,55
Валериановая к-та	92,29	37,73	55,61	342,23	288,83
<b>Летучие кислоты, сумма</b>	<b>715,82</b>	<b>919,95</b>	<b>1013,27</b>	<b>4623,65</b>	<b>4766,55</b>
Бензалкоголь	0	0	0	0	0
Фенилалкаголь	784,52	843,48	864,79	912,37	865,82
Бензальдегид	0	0	0	0	0
<b>Ароматические спирты, сумма</b>	<b>784,52</b>	<b>843,48</b>	<b>864,79</b>	<b>912,37</b>	<b>865,82</b>
<b>Общее содержание</b>	<b>7450,13</b>	<b>8435,62</b>	<b>8405,8</b>	<b>12335,44</b>	<b>12462,42</b>

В вариантах опыта 1 и 2 (рожь, пораженная головней) количество образовавшихся побочных продуктов брожения на 12% больше, чем в контрольном опыте. Общее увеличение содержания побочных продуктов происходило за счет их увеличения по всем фракциям. Содержание побочных продуктов в вариантах 3 и 4 (некондиционная рожь) выше, чем в вариантах опыта 1 и 2, в основном, за счет повышенного количества летучих кислот, этилацетата и ацетона.

Полученные нами данные свидетельствуют, что мойка зерна пораженного головней не оказывает существенного влияния на накопление побочных продуктов, но в некоторой степени улучшает технологические показатели зрелой бражки. Применение мойки для обработки некондиционного зерна не дает положительных результатов.

Таким образом, применение мойки в качестве способа очистки зернового сырья от органических и микробиологических примесей, при его переработке по способу холодного затирания, недостаточно для достижения микробиологической чистоты зернового сырья и требуются дополнительные способы его обеззараживания.

#### **2.2.2.2 Исследование влияния способа очистки и обработки зерна ржи на его микробиологические показатели**

В условиях низкотемпературных режимов водно-тепловой обработки сырья возрастает вероятность инфицирования процесса брожения из-за развития спорных форм микроорганизмов. С целью предотвращения инфицирования бражки и других полупродуктов спиртового производства необходимо изучить влияние способов обработки зернового сырья путем его мойки с последующим воздействием физических или химических методов обработки, направленных на подавление микрофлоры, - обработки паром, озоном, инфракрасными, ультрафиолетовыми лучами, дезинфицирующими растворами и т.д. [32,39,40].

Мы провели исследования эффективности комбинированного воздействия на микрофлору ржи мойки зерна и последующей обработки его паром, так как этот прием является эффективным и безопасным с точки зрения влияния на химический состав зерна, и наиболее доступным в аппаратурном плане. Мойку зерна проводили, как описано в разделе 2.2.2.1, а обработку зерна паром осуществляли в течение 10 мин при давлении 0,2-0,3 МПа.

Методом исследования являлась постановка проб на самозакисание. С этой целью в стерильное солодовое сусло с начальной кислотностью 0,05 – 0,1<sup>o</sup>Д вносили зерно ржи по вариантам:

- 1 вариант – зерно, не отмытое и не обработанное паром;
- 2 вариант – зерно отмытое;
- 3 вариант – зерно, отмытое и обработанное паром.

Колбы с пробами выдерживали в течение 2-х сут в термостате при температуре 28-30<sup>o</sup>С. Контролировали кислотность в пробах и осуществляли микробиологический контроль методом прямого микроскопирования при разведении 1 : 10 и общем увеличении 400х. Результаты приведены в табл. 19.

Как показано в табл. 19, применение только мойки зерна приводит лишь к незначительному снижению кислотности, тогда как при комбинированном способе обработки зерна нарастание кислотности практически отсутствует. Микроскопирование показало однотипность присутствующих микроорганизмов в первом и во втором варианте опыта (спорообразующие и неспорообразующие палочковидные бактерии), тогда как в третьем варианте, после обработки отмытой ржи паром, в пробе присутствовали немногочисленные клетки диких дрожжей.



Таблица 19 Влияние комбинированного способа обработки зерна ржи на развитие сопутствующих микроорганизмов

Способ обработки зерна	Кислотность на 48 ч °Д	Микрофлора	
		морфологические признаки	количество клеток в поле зрения
Зерно необработанное, 1 вариант	0,95	Палочки разной длины, подвижные образующие центральную спору	4-5
		Короткие палочки группирующиеся парами или цепочками	7-8
		Дрожжевые клетки	3-4
Отмытое зерно, 2 вариант	0,85	Палочки разной длины, подвижные образующие центральную спору	2-3
		Короткие палочки группирующиеся парами или цепочками	5-6
		Дрожжевые клетки	2-3
Зерно отмытое и пропаренное, 3 вариант	0,2	Дрожжевые клетки	1-2

Таким образом, установлено что, мойка зерна повышает его микробиологическую чистоту, однако комбинированный способ обработки зерна (мойка + пропаривание) позволяет существенно снизить содержание микроорганизмов на зерне, что согласуется с данными работы Журбы О.С. [40].

### 2.2.2.3 Исследование влияния обработки зерна ржи озоном и паром на его технологические свойства и микробиологические показатели

Объектом исследования являлась фуражная неочищенная рожь.

С целью обеззараживания зерна применяли способы его обработки паром и озоном, как наиболее перспективные и экономичные. Насыщенную

озоном воду получали на лабораторном озонаторе, предоставленном ООО «НПФ «Озоновые технологии».

Методом исследования являлась постановка проб на самозакисание.

В качестве контроля использовали кондиционное зерно ржи (контроль 1) и кондиционное зерно ржи после промывки (контроль 2).

Опытные варианты 1-4 - обработанное озоном отмытое зерно. Обработку зерна озоном проводили следующим образом: 4 пробы зерна, ржи заливали озонированной водой (20°C) с концентрацией озона 0,5 мг/дм<sup>3</sup> (2 пробы) и 1 мг/дм<sup>3</sup> (2 пробы), продолжительность выдержки проб зерна составляла 15 мин и 30 мин соответственно. Опытные варианты 5-7 - обработанное паром зерно в течение 6, 8 и 10 мин. Обработку паром проводили в пропаривателе при давлении пара 0,2 МПа.

Обработанные образцы зерна вносили в колбы со стерильным солодовым сусликом, колбы помещали в термостат с температурой 30°C и через 48 ч определяли нарастание кислотности. Данные приведены в табл.20.

Таблица 20. Влияние способа обеззараживания зерна на накопление кислотности в пробах на самозакисание

Варианты опыта	Титруемая кислотность, °Д	
	начальная	конечная
Зерно необработанное (контроль 1)	0,05	1,05
Зерно промытое (контроль 2)	0,05	0,90
Зерно, обработанное, концентрация O <sub>3</sub> - 0,5 мг/дм <sup>3</sup> 15 мин (опыт 1)	0,05	0,25
Зерно, обработанное, концентрация O <sub>3</sub> - 0,5 мг/дм <sup>3</sup> 30 мин (опыт 2)	0,05	0,25
Зерно, обработанное, концентрация O <sub>3</sub> - 1,0 мг/ дм <sup>3</sup> 15 мин (опыт 3)	0,05	0,20
Зерно, обработанное, концентрация O <sub>3</sub> - 1,0 мг/ дм <sup>3</sup> 30 мин (опыт 4)	0,05	0,20
Зерно, обработанное паром 6 мин (опыт 5)	0,05	0,30
Зерно, обработанное паром 8 мин (опыт 6)	0,05	0,25
Зерно, обработанное паром 10 мин (опыт 7)	0,05	0,20

Экспериментально установлено, что нарастание кислотности в опытных вариантах по сравнению с контрольными было незначительным, наилучший

результат показали опытные варианты 3 и 4 (зерно обрабатывалось водой, с концентрацией озона 1,0 мг/дм<sup>3</sup>), а также вариант 7 (зерно обрабатывалось паром в течение 10 мин). Таким образом, установлено, что методы обработки зерна паром и обработка озоном являются эффективными для подавления посторонней микрофлоры.

Как показано в табл. 20 наилучшие результаты дала обработка зерна по вариантам 3 и 7.

С целью изучения влияния способа обеззараживания зернового сырья на технологические показатели процесса брожения и качество получаемого спирта, были поставлены бродильные пробы с использованием зерна ржи, обработанного по лучшим вариантам 3 и 7.

Измельчение опытных образцов зерна, а также зерна после промывки (контроль 2) проводили «мокрым» способом с помощью лабораторного роторно-пульсационного аппарата погружного типа. Необработанное зерно (контроль 1) измельчали на лабораторной мельнице. Степень измельчения зерна: проход через сито диаметром 1 мм не менее 90%.

Водно-тепловую обработку замесов проводили по способу холодного затирания при температуре 60-65°C в течение 3 ч в присутствии ферментных препаратов БАН 480 (2,0 ед. АС на 1 г условного крахмала) и глюкоамилазы Сан Супер 360L (6,0 - 6,5 ед. ГлС на 1 г условного крахмала).

Брожение проводили с использованием биомассы дрожжей *S. cerevisiae*, раса XII при температуре 30°C в течение 65 ч. Технологические показатели зрелой бражки представлены в табл. 21.

Таблица 21. Технологические показатели зрелой бражки, полученной с использованием зерна ржи, обработанного паром и озоном

Вариант опыта	Кислотность °Д	рН	Спирт об. %	СО <sub>2</sub> , г/100г	Углеводы, г/100 см <sup>3</sup>		
					ОРВ*	РВ**	н/р крахм ***
Зерно необработанное (контроль 1)	0,60	4,05	7,7	5,9	0,869	0,785	0,07
Зерно промытое (контроль 2)	0,55	4,17	7,7	5,9	0,842	0,767	0,07
Зерно, обработанное озоном (опыт 3)	0,20	5,04	8,0	6,3	0,425	0,389	0,03
Зерно, обработанное паром (опыт 7)	0,30	4,87	7,9	6,1	0,534	0,411	0,11

\* - ОРВ – массовая концентрация общих растворимых углеводов;

\*\* - РВ – массовая концентрация растворимых несброженных углеводов;

\*\*\* - н/р крахм – массовая концентрация нерастворимого крахмала.

Полученные нами результаты свидетельствуют, что по накоплению спирта лучший результат показал вариант опыта 3, (зерно обработано озоном). В контрольных вариантах 1 и 2 и в варианте опыта 7, с использованием зерна, обработанного паром, накопление спирта в бражке было ниже. В контрольных образцах 1 и 2 это обусловлено развитием посторонней микрофлоры, что подтверждено повышенным уровнем кислотности, а в опытном варианте 7 меньшее накопление спирта произошло за счет неполного использования дрожжами углеводов сырья. Это подтверждают полученные нами экспериментальные данные, свидетельствующие, что полупродукты, полученные из образца 7, (от замеса до осахаренного сусла), имели повышенную вязкость по сравнению с полупродуктами других вариантов. Вероятно, это связано с тем, что в эндосперме зерна, обработанного паром, происходит частичное образование крахмального клейстера, присутствие которого в дальнейшем затрудняет гидролиз крахмала зерна.

Результаты хроматографического анализа спиртовых дистиллятов опытных и контрольных бродильных проб представлены в таблице 22.

Таблица 22. Содержание побочных продуктов брожения в дистиллятах, полученных при сбраживании суслу из зерна ржи, обработанного озоном и паром

Соединение	Содержание соединения, мг/дм <sup>3</sup>			
	контроль 1	контроль 2	опыт 3	опыт 7
Ацетальдегид	474,62	439,41	335,875	426,73
Ацетон	-	-	-	-
Метилацетат	-	-	-	-
Этилацетат	103,205	127,94	150,67	140,88
Кротональдегид	-	-	-	-
Метилпропионат	-	-	-	-
Метилэтилкетон	-	-	-	-
Этилпропионат	-	-	-	-
<b>ЭАФ, сумма</b>	<b>577,825</b>	<b>567,35</b>	<b>486,545</b>	<b>567,61</b>
Метанол, об.%	0,0062	0,0073	0,0062	0,0061
2-пропанол	-	-	-	-
2-бутанол	-	-	-	-
1-пропанол	1075,620	1184,67	906,76	892,785
Изобутанол	1754,98	1639,88	1487,64	1321,82
1-бутанол	7,11	10,18	4,635	6,13
Изоамилол	2599,62	2689,48	2818,91	3177,54
1-пентанол	-	-	-	-
Гексанол	12,31	6,57	4,135	6,13
<b>Высшие спирты, сумма</b>	<b>5449,64</b>	<b>5530,78</b>	<b>5222,07</b>	<b>5402,31</b>
Уксусная к-та	530,605	465,26	115,15	170,4
Пропионовая к-та	302,465	279,52	207,29	312,405
Изомасляная к-та	35,47	43,19	32,645	41,2
Масляная к-та	38,38	28,56	26,88	27,62
Изовалериановая к-та	186,54	237,36	44,13	38,77
Валериановая к-та	151,48	168,8	61,665	66,935
<b>Летучие кислоты, сумма</b>	<b>1244,94</b>	<b>943,17</b>	<b>487,76</b>	<b>657,33</b>
Бензалкоголь	32,025	58,44	65,455	13,05
Фенилалкаголь	641,275	603,25	453,21	713,95
Бензальдегид	-	-	-	-
<b>Ароматические спирты, сумма</b>	<b>673,3</b>	<b>661,69</b>	<b>518,665</b>	<b>727,00</b>
<b>Общее содержание</b>	<b>7945,78</b>	<b>7702,99</b>	<b>6715,16</b>	<b>7354,81</b>

Анализ полученных данных свидетельствует, что наименьшее количество побочных продуктов брожения образовалось в опытном варианте

3 с использованием зерна ржи, обработанного озоном. В опытном варианте 7 с использованием зерна ржи, обработанной паром, общее содержание побочных продуктов брожения выше, чем в варианте 3. В контрольных вариантах наблюдали заметное повышение содержания фракции летучих кислот, и накопления, преимущественно, уксусной и изовалериановой кислот.

Повышенное содержание летучих кислот в контрольных вариантах и их низкое содержание в опытных вариантах показывает на целесообразность применения способов озонирования и пропаривания зерна для подавления развития в нем нежелательных для спиртового производства микроорганизмов. Однако результаты исследований показали, что озонирование зерна является более перспективным способом, чем обработка паром.

Экспериментально показано, что оптимальная дозировка озона составляет 1,0-1,5 мг/дм<sup>3</sup>. Продолжительность обработки 10-15 мин. Этот способ обработки зерна является также предпочтительным с точки зрения экономии теплоэнергоресурсов.

### **2.2.3 Исследование режимов замачивания зерна ржи с целью его последующего измельчения способом гидромолола**

Использование в технологии подготовки зерна стадий мойки и обеззараживания исключают возможность применения «сухого» дробления, поэтому измельчение зерна мы осуществляли способом гидромолола. По сравнению с «сухим» помолом преимущества этого способа - отсутствие пыли, сокращение потерь крахмала, и высокое содержание растворимых веществ уже в замесе. Однако высокая прочность сухого зерна ржи затрудняет получение качественного замеса при использовании метода «мокрого» помола целого зерна за короткое время и при низких энергозатратах. Из данных литературы известно, что для снижения твердости зерна используют его предварительное замачивание [39,76,77,78].

### 2.2.3.1 Исследование влияния влажности зерна ржи на степень его измельчения при гидропомоле

На первом этапе исследований определена оптимальная степень увлажнения зерна ржи. Исследование по влиянию влажности перерабатываемого зерна на технологические показатели замеса проводили в производственных условиях на предприятии ОАО «АЛВИСТ». Для замачивания и измельчения зерна ржи использовали установку, представленную на рис. 6, включающую цилиндрическую емкость объемом  $2 \text{ м}^3$ , снабженную лопастной мешалкой, с циркуляционным контуром и роторно-пульсационным агрегатом РПА-50С, обеспечивающим гидроизмельчение зерна. Данный модуль может работать как в непрерывном, так и в периодическом режиме.

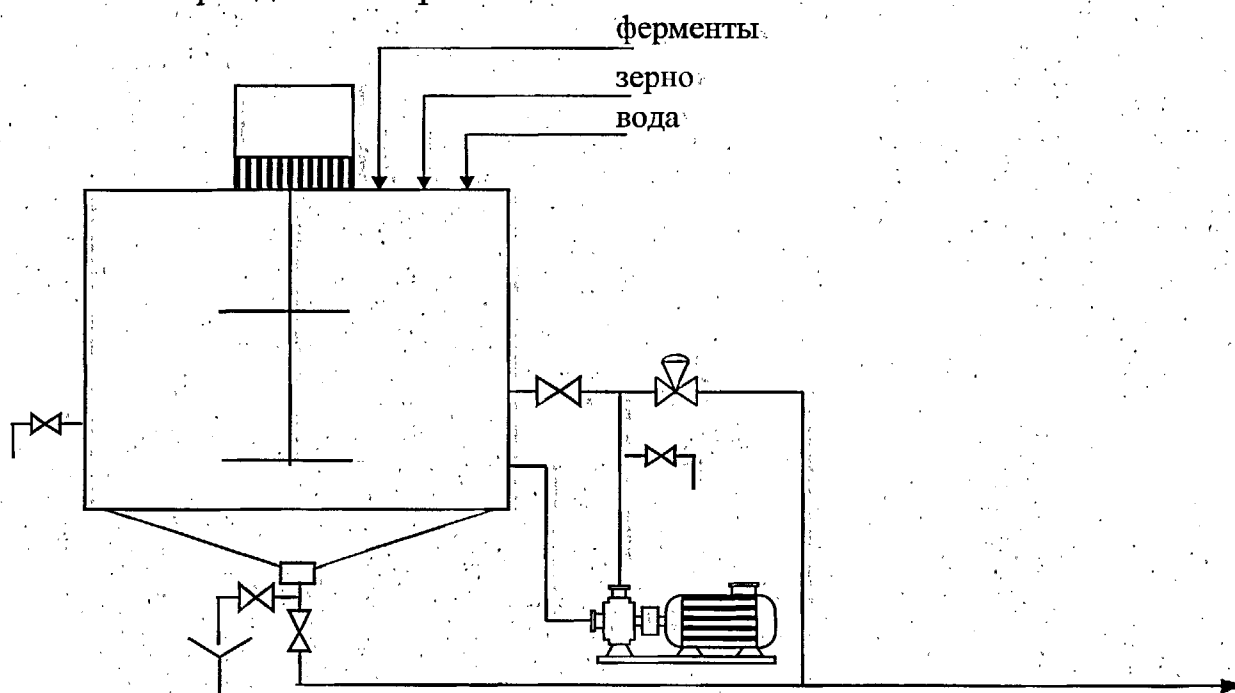


Рисунок 6. Схема установки для гидропомолы

В соответствии с методикой эксперимента в емкость засыпали зерно ржи и заливали его водой с температурой  $40^{\circ}\text{C}$  в количестве, обеспечивающем гидромодуль 1:2. Зерно выдерживали в течение 1 - 7 ч, добавляли препарат  $\alpha$ -амилазы Бан 480 1,5-2,0 ед. АС на 1 г условного крахмала, включали мешалку с целью равномерного распределения массы по всему объему, и затем включали РПА-50. Установка работала в циклическом режиме.

Продолжительность измельчения составляла 5 минут. Качество полученного замеса определяли по степени измельчения зерна. Также определяли с помощью амперметра нагрузку на двигатель РПА. В контрольном варианте зерно замачиванию не подвергалось. Результаты представлены в табл. 23 и на рис. 7.

Таблица 23. Влияние влажности зерна ржи и режима гидропомола на степень его измельчения

Продолжительность замачивания при 40°C, ч	Влажность зерна, %	Степень измельчения, %	Нагрузка на двигатель РПА, А
0	11,5	80	80
0,5	20,8	82,5	78
1	29,5	85,3	75
2	34,1	87,1	69
3	36,7	88,9	65
4	38,2	90,2	62
5	39,1	91,0	61
6	39,9	91,5	59
7	40,2	91,8	58

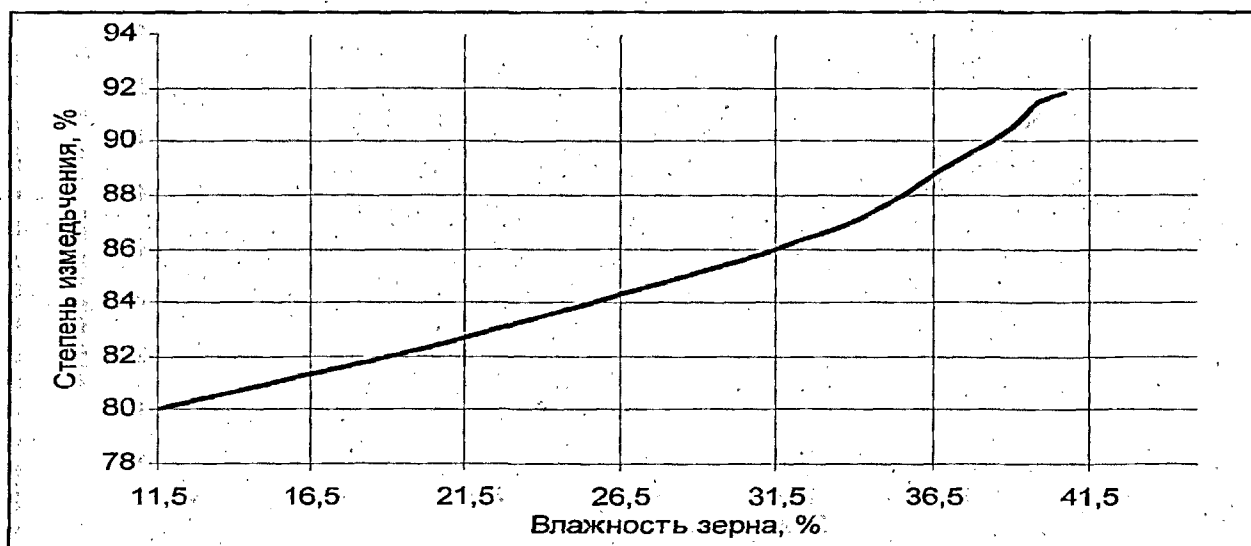


Рисунок 7. Зависимость степени измельчения от влажности зерна ржи

Полученные данные свидетельствуют, что при замачивании зерна ржи до влажности 37-38% степень его измельчения достигает 90%, что позволяет эффективно перерабатывать полученный замес по низкотемпературной схеме.



Продолжительность замачивания составляет при этом 4 ч. Дальнейшее повышение влажности зерна ржи происходит крайне медленно. При влажности 40,2% степень измельчения зерна составляет 91,8%. Продолжительность замачивания составляет 7 ч.

Таким образом, показано, что продолжительность замачивания зерна ржи 4 ч и соответствующая влажность 37-38% являются оптимальными для получения требуемой степени измельчения; увеличение продолжительности замачивания свыше 4 ч нецелесообразно.

### 2.2.3.2 Исследование влияния температуры и продолжительности замачивания на степень увлажнения зерна ржи

С этой целью зерно ржи замачивали при различных температурах в диапазоне 20°C - 80°C и в динамике отбирали пробы для определения влажности. Результаты представлены на рис. 8.

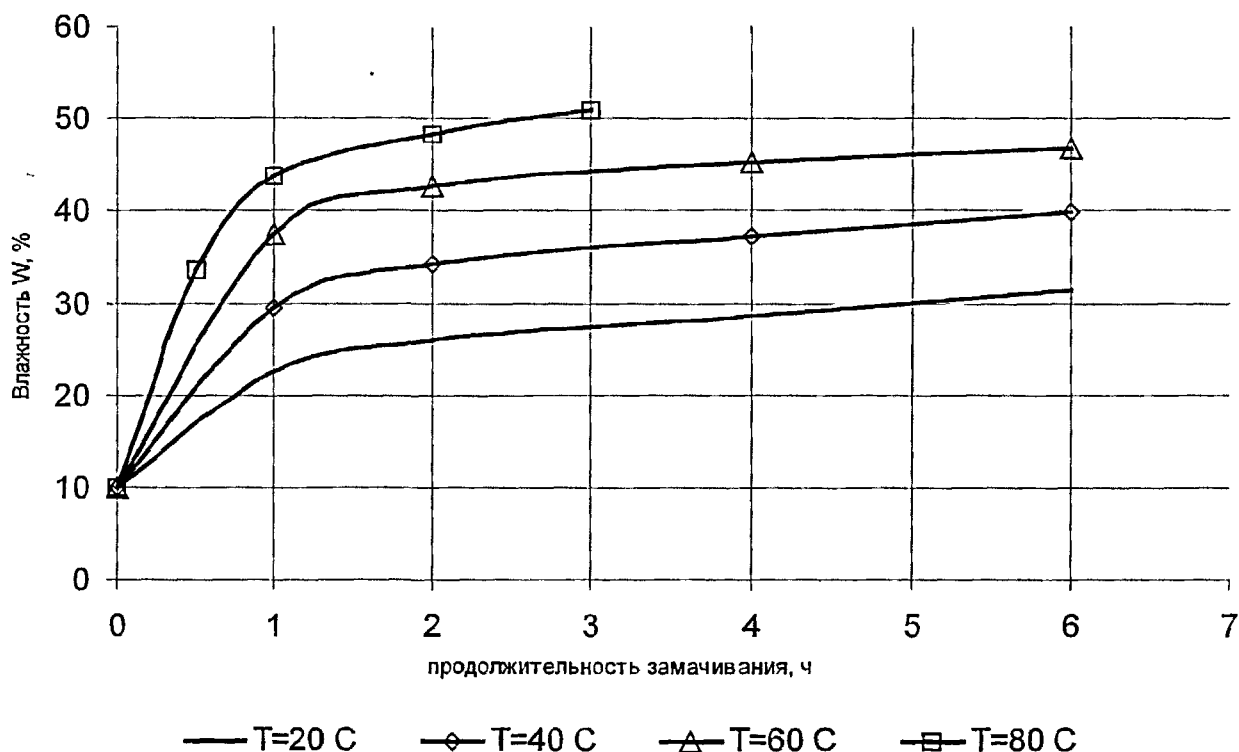


Рисунок 8. Зависимость влажности зерна ржи от продолжительности и температуры замачивания

Как показано на рис. 8 влажность зерна быстрее растёт при повышении температуры замачивания. Так, при замачивании зерна при 60°C необходимое увлажнение (37-38%) достигается в течение 1 ч. Для достижения такого же показателя по влажности требуется: при температуре 40°C - около 4 ч, при 20°C - более 8 ч, а при 80°C - около 40 мин.

### **2.2.3.3 Исследование влияния температуры замачивания зерна ржи на реологические свойства получаемых из него замесов**

Мы исследовали влияние температурных режимов замачивания зерна ржи на реологические свойства замесов, которые определяли по показателю текучести [140]. Текучесть характеризовали временем прохождения определенного количества замеса (100 см<sup>3</sup>) через вертикально установленную стеклянную трубку длиной 20 см и внутренним диаметром 5 мм.

В опытных вариантах использовали зерно с влажностью 37-39%, полученное путем его замачивания при температурах: 20°C, 40°C, 60°C и 80°C. Замес получали методом гидропомола на лабораторном погружном диспергаторе фирмы ИКА (Швеция). Гидромодуль составлял 1:4. Продолжительность измельчения замеса 2 мин. Количество оборотов ротора диспергатора 6000 об/мин. Перед измельчением в колбу с замоченным зерном вносили препарат  $\alpha$ -амилазы Термамил СЦ 0,15-0,2 ед. АС на 1 г условного крахмала [2,47,96]. Контролем служил замес, полученный из кондиционного зерна ржи.

Также исследована текучесть осахаренного сусла. Сусло получали по способу «холодного затиранья». Для этого в полученные замесы добавляли глюкоамилазу Сан Супер 360L 6,0 - 6,5 ед. ГлС на 1 г условного крахмала и выдерживали при температуре 60°C в течение 3 ч. Результаты представлены в табл. 24.

Таблица 24. Текучесть замесов, полученных из зерна ржи, в зависимости от температуры замачивания

Температура замачивания, °С	Текучесть, сек	
	Замес	Сусло
Контроль	4	3
20	4	3
40	5	3
60	5	4
80	20	9

Полученные данные свидетельствуют, что в опытных вариантах при температуре замачивания зерна ниже 60°С текучесть полученных замесов и сусла сопоставима с контрольными результатами. Однако при замачивании зерна ржи при температуре 80°С текучесть замеса и осахаренного сусла резко снижается. При этом происходит клейстеризация крахмала. Полученные замесы имели высокую вязкость и были непригодны для дальнейшей переработки.

Таким образом, в результате проведенных исследований по подбору режимов замачивания ржи установлено, что оптимальной степенью увлажнения зерна для получения качественного замеса методом «мокрого» помола является влажность 37-38%. Оптимальным значением температуры замачивания является 60°С, так как эта температура не приводит к снижению текучести замеса, а влажность зерна возрастает быстрее, чем при более низких температурах. Указанный режим замачивания зерна ржи позволяет получить качественный замес методом «мокрого» помола и сократить в среднем на 25% продолжительность стадии замачивания.

#### **2.2.3.4 Исследование влияния способа получения сусла из зерна ржи, подготовленного по опытным режимам, на технологические показатели зрелой бражки**

Исследование проводили в лабораторных и производственных условиях ОАО «Алвист». В контрольном варианте зерно ржи измельчали на молотковой дробилке ДМ-5. Степень измельчения составляла: 83% проход через сито с диаметром ячейки 1 мм. Зерно смешивали с водой температурой 40°С в

соотношении 1:4 и проводили водно-тепловую обработку замеса по способу холодного затирания: добавляли ферментные препараты  $\alpha$ -амилазу (БАН 480 1,5-2,0 ед. АС на 1 г условного крахмала) и глюкоамилазу (Сан Супер 360L 6,0 - 6,5 ед. ГлС на 1 г условного крахмала), выдерживали при температуре 60-65°C в течение 3 ч при периодическом перемешивании.

В опытных вариантах для получения замесов использовали установку, для гидропомола зерна, описанную в п. 2.2.3.1 (рис. 6). Зерно ржи замачивали в воде с температурой 60°C (гидромодуль 1:4) в течение 1 ч, добавляли ферментные препараты  $\alpha$ -амилазу и глюкоамилазу (в тех же дозировках что и в контроле), включали перемешивающее устройство и диспергатор РПА-50С. Установка работала в циклическом режиме. Опытные пробы замесов отбирали через 3, 5 и 8 мин. Степень измельчения замесов составила, %: 84,7, 90,4 и 91,6 соответственно. Полученные замесы выдерживали при температуре 60-65°C в течение 3 ч при периодическом перемешивании.

В охлажденное до 28°C сусло вносили суспензию дрожжей *S. cerevisiae*, раса XII, содержащую 100 млн/см<sup>3</sup> дрожжевых клеток, в количестве 10% к объему и сбраживали в течение 66 ч. Для подавления развития в бражке посторонней микрофлоры использовали антибиотик Фриконт из расчета 1 г/дм<sup>3</sup> сусла. Результаты представлены в табл. 25.

Полученные нами данные свидетельствуют, что по основным показателям процесса брожения: образованию спирта, выделению диоксида углерода и содержанию несброженных углеводов наилучшие результаты показали опытные варианты 2 и 3. Причем значения показателей в этих вариантах практически одинаковы, что свидетельствует о том, что для полного сбраживания углеводов достаточно провести измельчение целого зерна в течение 5 мин. Увеличение продолжительности измельчения зерна не влияет на качество замеса и не улучшает показателей процесса брожения.

Таблица 25. Технологические показатели зрелой бражки в зависимости от способа получения суслу

Варианты	Кислотность, °Д	рН	Спирт об %	СО <sub>2</sub> , г/100 г	Углеводы, г/100 см <sup>3</sup>		
					ОРВ*	РВ**	н/р крахм ***
Контроль	0,25	4,91	7,7	5,9	0,87	0,81	0,05
Опыт 1 (гидропомол 3 мин)	0,30	4,85	7,7	5,9	0,85	0,79	0,05
Опыт 2 (гидропомол 5 мин)	0,25	4,93	8,0	6,3	0,52	0,48	0,03
Опыт 3 (гидропомол 8 мин)	0,25	4,91	8,0	6,3	0,50	0,46	0,03

\* - ОРВ – массовая концентрация общих растворимых углеводов;

\*\* - РВ – массовая концентрация растворимых несброженных углеводов;

\*\*\* - н/р крахм. – массовая концентрация нерастворимого крахмала.

Снижение технологических показателей зрелой бражки в контрольном и в опытном варианте 1 связано, по-видимому, с недостаточной (для переработки по способу «холодного затирания») степенью измельчения зерна.

Таким образом, применение замачивания зерна с целью снижения его твердости для последующего гидропомола, позволяет улучшить технологические показатели замеса, увеличить ресурс работы рабочих органов и двигателя диспергатора, снизить потребление энергии на стадии измельчения. Использование гидропомола зерна ржи позволяет улучшить динамику процесса брожения и конечные технологические показатели зрелой бражки.

### 2.2.3.5 Оптимизация процесса замачивания зерна ржи с целью повышения эффективности его измельчения при гидропомоле

Целью исследований данного этапа работы являлось изучение взаимного влияния технологических факторов на процесс гидропомола замоченного зерна с использованием математических методов планирования эксперимента. При этом необходимо было определить оптимальные технологические параметры процесса гидропомола, обеспечивающие

максимальную степень измельчения зерна при минимальном значении вязкости замеса.

Для решения поставленной задачи использовали метод латинских прямоугольников, позволяющий сократить число экспериментов и одновременно варьировать изучаемые факторы на нескольких уровнях. Составление матрицы проводили таким образом, что каждый уровень любого фактора сочетался одинаковое количество раз со всеми уровнями остальных факторов [7, 26].

Подбор оптимальных параметров замачивания зерна ржи с целью его эффективного гидропомола представлен в табл. 26.

Таблица 26. Подбор оптимальных параметров замачивания зерна ржи с целью его эффективного гидропомола

Исследуемые факторы, значения показателей			
X1, продолжительность замачивания, ч	X2, температура замачивания, °С	У1, степень измельчения зерна, %*	У2, текучесть, сек**
0,5	20	81,6	3
0,5	40	82,5	3
0,5	60	84,5	3
0,5	80	87,2	10
1	20	83,7	3
1	40	85,3	3,2
1	60	90,0	3,2
1	80	92,1	18
2	20	84,8	3,5
2	40	87,1	4
2	60	91,9	4,0
2	80	92,2	19
3	20	85,1	4
3	40	88,9	5
3	60	92,0	5
3	80	92,3	20

\* проход через сито с диаметром ячейки 1 мм;

\*\* вязкость определяли косвенно через величину обратно пропорциональную ей, т.н. текучесть, по формуле:  $V = 1/T$ .

В число варьируемых факторов оптимизации технологии включены:

- продолжительность замачивания (X1);
- температура замачивания (X2).

Экспериментальные значения показателей степени измельчения (Уи1) преобразованы в их желательность (Жи1), исходя из:

$$У_{ж1} = У_{\max 1}, У_{ж1} = 92,3$$

$$Жи1 = У_{и1} / У_{ж1}$$

Экспериментальные значения показателей текучести (Уи2) преобразованы в их желательность (Жи2), исходя из:

$$У_{ж2} = У_{\min 2}, У_{ж1} = 3$$

$$Жи2 = У_{ж2} / У_{и2}$$

Обобщенные функции желательности Ж<sub>0</sub> для каждого опыта вычислены по формуле:

$$Ж_0 = \sqrt{Ж_{и1} \times Ж_{и2}}$$

По полученным значениям Ж<sub>0</sub> вычислены эффекты (исходные данные для расчета эффектов представлены в табл. 27) каждого уровня для всех факторов по формуле:

$$Э_{уi} = (\sum Ж_{уi} / N_i) - Ж_{ср}$$

где: Э<sub>уi</sub> – эффект уровня;

$\sum Ж_{уi}$  – сумма всех Ж<sub>уi</sub> на данном уровне i-фактора;

i – фактор на у-уровне;

N – число вариантов.

Ж<sub>ср.</sub> – среднее арифметическое выхода процесса, найденное по формуле:

$$Ж_{ср} = \sum Ж_0 / N$$

$$Ж_{ср.} = 0,741$$

Таблица 27. Исходные данные для расчета эффектов

Факторы расчета, значения показателей				
У1	Ж1	У2	Ж2	Жо
81,6	0,884	3,0	1	0,884
82,5	0,894	3,0	1	0,894
84,5	0,915	3,0	1	0,915
87,2	0,945	10,0	0,300	0,532
83,7	0,907	3,0	1	0,907
85,3	0,924	3,2	0,938	0,931
90,0	0,975	3,2	0,938	0,957
92,1	0,997	18,0	0,167	0,408
84,8	0,919	3,5	0,857	0,888
87,1	0,944	4,0	0,75	0,841
91,9	0,995	4,0	0,75	0,864
92,2	0,999	19,0	0,158	0,397
85,1	0,922	4,0	0,75	0,831
88,9	0,963	5,0	0,600	0,760
92,0	0,997	5,0	0,600	0,773
92,3	1,000	20,0	0,15	0,15

Таблица 28. Корреляция технологических факторов и максимальных эффектов

Продолжительность замачивания, ч	0,5	1	2	3
Эффект	-0,510		-0,216	- 0,342
Температура замачивания, °С	20	40	60	80
Эффект	0,015	0,025		- 0,049

Результаты табл. 28 свидетельствуют, что максимальный эффект для первого фактора - продолжительности замачивания - находится на втором уровне, а для второго фактора – температуры замачивания - на третьем уровне. Таким образом, для исследуемых факторов оптимальными значениями являются следующие:

- продолжительность замачивания – 1 ч.;
- температура замачивания – 60°С.

Оптимальные условия соответствуют варианту 7 (табл. 26), для которого величина обобщенной функции желательности  $Жо$  наибольшая в эксперименте ( $Жо = 0,957$ ). Следовательно, условия проведения процесса в опыте 7 являются близкими к оптимальным.