

*Наведено результати досліджень по вмісту водорозчинних вуглеводів і нерозчинного крохмалю в бражці залежно від рН, температури термоферментативної обробки та стабілізатора активності ферментів іонів  $Ca^{2+}$  при використанні кислотостійких ферментних препаратів. Для забезпечення ефективності біоконверсії складових зернової сировини і мікробіологічної чистоти напівпродуктів оптимальне значення рН становить 3,8–4,0, тривалість обробки замісу – 90 хв*

*Ключові слова: заміс, ферментний препарат, сусло, бражка, водорозчинні вуглеводи, нерозчинний крохмаль, концентрація*

*Приведены результаты исследований по содержанию водорастворимых углеводов и нерастворимого крахмала в бражке зависимо от рН, температуры термоферментативной обработки и стабилизатора активности ферментов ионов  $Ca^{2+}$  при использовании кислотостойких ферментных препаратов. Для обеспечения эффективности биоконверсии составляющих зернового сырья и микробиологической чистоты полупродуктов оптимальное значение рН составляет 3,8–4,0, продолжительность обработки замеса – 90 мин*

*Ключевые слова: замес, ферментный препарат, сусло, бражка, водорастворимые углеводы, нерастворимый крахмаль, концентрация*

УДК 663.533

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.46501

## РОЗРОБКА СПОСОБУ ВИКОРИСТАННЯ КИСЛОСТІЙКИХ ФЕРМЕНТНИХ ПРЕПАРАТІВ СЕЛЕКТИВНОЇ ДІЇ

**П. Л. Шиян**

Доктор технічних наук, професор\*

E-mail: valinia@ukr.net

**Т. О. Мудрак**

Кандидат технічних наук, доцент\*

E-mail: mudrak\_t\_o@mail.ru

**А. М. Куц**

Кандидат технічних наук, доцент\*

E-mail: anatologykuts@ukr.net

**Я. А. Боярчук**

Аспірант\*

E-mail: zevs-gromovuk@mail.ru

\*Кафедра біотехнології

продуктів бродіння і виноробства

Національний університет харчових технологій  
вул. Володимирська, 68, м. Київ, Україна, 01601

### 1. Вступ

В умовах ринкової економіки перед вітчизняною спиртовою галуззю стоять складні завдання, в першу чергу, це зниження собівартості продукції за рахунок розробки і впровадження принципово нових інноваційних технологій, які забезпечать збільшення питомого виходу товарної продукції при максимальній утилізації відходів виробництва.

Конкурентоспроможність товарної продукції, як на внутрішньому так і на зовнішньому ринках, досягається за рахунок розробки та впровадження у виробництво ресурсозберігаючих та безвідходних технологій з одночасним підвищенням якості товарної продукції.

В Національному університеті харчових технологій ведуться системні дослідження, спрямовані на розробку ресурсо- та енергозберігаючих технологій спиртового виробництва і зниження впливу шкідливих відходів на навколишнє середовище. Зокрема інтенсифікація процесу зброджування сусла з крохмалевмісної сировини та утилізації післяспиртової барди.

Основним відходом спиртових заводів є післяспиртова барда. На сьогоднішній день фільтрат барди використовують на стадії приготування зернового замісу, що скорочує не тільки кількість фільтрату барди, а також зменшує загальну кількість технологічної води

на його приготування. При внесенні фільтрату барди на стадії приготування замісу, знижується його рН, що впливає на активність амілолітичних ферментних препаратів. Тому в роботі проводилась розробка способу використання кислотостійких ферментних препаратів на стадії приготування замісу.

### 2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

В технології спирту із крохмалевмісної сировини пріоритетним напрямком є дослідження і розробка інноваційних енерго- та ресурсозберігаючих технологій, які дозволяють знизити температуру термоферментативної обробки (ТФО) замісів та забезпечують більш глибокий гідроліз біополімерів зерна за рахунок використання комплексу ферментних препаратів (ФП) селективної дії [1].

Зміни рН середовища значно впливають на активність ферментів. Вплив концентрації іонів водню на каталітичну активність ферментів полягає у впливі на їх активні центри. При різних значеннях рН реакційного середовища активний центр може бути більше або менше екранований сусідніми з ним фрагментами поліпептидного ланцюга білкової частини ферменту, більш сильно або слабоіонізований. Кислотні й основні групи ферментів здатні до іонізації. При зміні

pH середовища внаслідок приєднання  $H^+$  або  $OH^-$  іонів зменшується ступінь іонізації одних або других груп. В різних випадках іони  $H^+$  або  $OH^-$  відіграють роль конкурентних інгібіторів ферментів, або призводять до порушення конформації і комплементарності ферменту і субстрату, тобто виступають як реконкурентні інгібітори. Крім того, pH середовища впливає на сутність іонізації субстрату, фермент-субстратного комплексу і продуктів реакції, має великий вплив на стан ферментного білка, визначаючи співвідношення в ньому катіонних і аніонних центрів, що впливає на третичну структуру білкової молекули.

Оптимальне значення pH дії ферменту залежить від природи ферменту і субстрату, від стабільності ферменту, температури середовища та тривалості каталітичної реакції. Максимальна активність  $\alpha$ -амілази ячмінного солоду при pH 5,4–5,7, ( $\beta$ -амілази – 4,5–5,0). Більшість глюкоамілаз *Asp. awamori* має оптимальне значення pH 4,5. З підвищенням температури середовища оптимальне значення pH дії ферменту збільшується [2].

В боротьбі з інфікуванням продуктів бродіння застосовують антимікробні препарати, які придушують сторонні мікроорганізми, головним чином, молочнокислі бактерії, і не знижують життєдіяльність дріжджових клітин. Найбільш часто на спиртових заводах у ролі антисептика використовують антибіотики, що призводить до появи більш стійких мікроорганізмів. А це в свою чергу збільшує витрати антисептику [3].

На спиртових заводах використовують низькотемпературну термоферментативну обробку замісів. При зниженні температури розварювання замісів не вдається повністю інактивувати споруутворюючу мікрофлору, яка на послідовних стадіях технологічного процесу може бути джерелом інфікування напівпродуктів спиртового виробництва і, відповідно, післяспиртової барди, фільтрат якої може використовуватися для приготування замісів. В результаті зниження pH суслу інактивуються ферменти, знижується бродильна активність дріжджів та питомий вихід спирту, погіршується його якість, що обумовлено інфікуванням напівпродуктів спиртового виробництва кислотоутворюючою мікрофлорою та пов'язані з цим наднормативне наростання кислотності [4, 5]. Тому при понижених pH замісу необхідно використовувати кислотостійкі ферментні препарати.

### 3. Ціль і задачі досліджень

Метою досліджень було визначення оптимальних умов гідролізу біополімерів вуглеводмісної сировини при понижених значеннях pH та температури гідроферментативної обробки.

Для досягнення даної мети досліджень були поставлені наступні задачі:

- знизити pH замісу за допомогою  $H_2SO_4$  до 3,4...5,0;
- дослідити оптимальну концентрацію амілаз, тривалість та температуру термоферментативної обробки на показники дозрілої бражки;
- вплив тривалості ТФО та pH на контамінацію розрідженого замісу сторонньою мікрофлорою.

### 4. Матеріали та методи досліджень хіміко-технологічних показників напівпродуктів спиртового виробництва

Досліджувались комплекси кислотостійких ФП, які зберігають високу ферментативну активність при pH 3,4...5,0 та температурі до 68 °C – Amylex HT ( $\alpha$ -амілаза), Diazyme SG (глокоамілаза), Alphasase AFP (протеаза), Laminex (ксиланаза) – фірма «Даніско».

Як сировину використовували кукурудзу та жито. Дослідження проводили у трикратній повторності.

При впровадженні ТФО зернових замісів та кислотостійких ФП визначальною умовою є ступінь подрібнення зерна. Заміси з кукурудзи готували із ступенем подрібнення 95 % проходу крізь сито з отворами діаметром 0,6 мм при гідромодулі 1÷3. Концентрація сухих речовин суслу – 20 %. Заміси з жита готували із ступенем подрібнення 85 % проходу крізь сито з отворами діаметром 1,0 мм при гідромодулі 1÷3,5. Концентрація сухих речовин суслу – 18 % (Дисперсність помелу взято за рекомендаціями фірми «Даніско»).

Враховуючи те, що клейстеризація крохмалю жита відбувається при температурі 55...60 °C, а кукурудзи – 65...68 °C [6], дослідження ефективності процесу розріджування проводились при вищезгаданих температурах протягом 90 та 180 хвилин при pH 3,4...5,0. Значення pH корегували внесенням розчину сірчаної кислоти. ФП задавалися у наступній кількості:  $\alpha$ -амілаза – 0,075; 0,2; 0,4; 0,5 од. АЗ/г крохмалю; глюкоамілаза – 5,0 од. ГЛЗ/г крохмалю відповідно; протеази – 0,035 од. ПЗ/г сировини; ксиланази 4,0 од. КЗ/г сировини. Вміст загальних та розчинених вуглеводів визначали фотоелектро-колориметричним методом з атроновим реактивом.

### 5. Результати досліджень хіміко-технологічних показників бражки

В процесі приготування замісів при понижених значеннях pH (3,4–4,5) із швидким підвищенням температури розріджування до 68 °C для кукурудзи і 60 °C – для жита спостерігалось значне підвищення в'язкості замісу, що імовірно обумовлено коагуляцією білків із наступною адсорбцією на них ферментів, що і призводить до зниження гідролітичної активності  $\alpha$ -амілази [7, 8]. Тому при приготуванні замісу підвищення температури проводили поступово з 50 до 60 та 68 °C відповідно жита і кукурудзи.

Використання на спиртових заводах низькотемпературної термоферментативної обробки (ТФО) зернової сировини не завжди забезпечує повне температурне інгібування споруутворюючої мікрофлори.

Для запобігання розвитку контамінуючої мікрофлори використовують різні антисептики – сульфонал, дезактин, полідез та інші, а також антибіотики (в основному нобак, каморан), які задають на стадіях ТФО зернових замісів та зброджування суслу [1]. Їх застосування на різних стадіях спиртового виробництва може призвести до мутації контамінуючої мікрофлори та утворення штамів, стійких до вищенаведених антисептиків.

Для забезпечення антибактеріального ефекту на стадії дріжджегенерування використовують кислотне

антисептування сусла. Однак на інших стадіях технологічного процесу підкислення сусла не використовуються у зв'язку з інгибуванням гідролітичних ферментів.

На сьогодні мікробіологічна промисловість виробляє кислотостійкі ФП здатних гідролізувати біополімери крохмалевмісної сировини при низьких значеннях рН – 3,4...4,5. Це дало можливість використання кислотного антисептування на стадії ТФО крохмалевмісної сировини.

Результати досліджень показали (табл. 1, 2), що в зрілих бражках зменшується концентрація водорозчинних вуглеводів та нерозчиненого крохмалю, а вміст спирту при цьому збільшується в середньому на 0,2...0,3 % при зниженні активної кислотності сусла до рН 3,8.

При використанні досліджуваних ФП в дозрілих бражках спостерігається зниження рН з 4,53 до 3,36 (табл. 1, 2). Цей процес можна пояснити тим, що відбувається інтенсивне дезамінування амінокислот в результаті розмноження та життєдіяльності дріжджів під час доброджування у відсутності молочнокислих бактерій і, як наслідок, утворення в зброджуваному середовищі органічних кислот. При рН сусла 3,8...4,0 отримано найкращі технологічні показники спиртових бражок.

Подальші дослідження були спрямовані на визначення впливу концентрації амілолітичних ФП на процес зброджування сусла. Для досліджень використовували кислотостійкі ФП Amylex HT ( $\alpha$ -амілаза) в кількості 0,075, 0,2 і 0,4 од. АЗ/г крохмалю та Diazyme SG (глюкоамілаза) в кількості 3,5, 5,0 та 9,0 од. ГлЗ/г крохмалю. Замість готували із кукурудзи крохмалістістю 63,8 % при гідромодулі 1÷3, ступінь подрібнення зерна – 95 % проходу крізь сито з отворами діаметром 0,6 мм. Розріджування замісу проводили при температурі 63 °С та 68 °С; тривалість розріджування – 90 та 180 хвилин, оцукрювання – 30 хвилин; рН замісу – 3,8.

Аналізуючи показники дозрілої бражки (табл. 3), отриманої при температурі ТФО 63 °С видно, що із підвищенням концентрації ФП вміст водорозчинних вуглеводів в зразках з другого по четвертий протягом 90 хвилин розріджування був практично однаковий і становить 0,075 – 0,08 г/100 см<sup>3</sup> бражки, а нерозчинений крохмаль був високим і складав 0,26...0,39 г/100 см<sup>3</sup> залежно від кількості використання  $\alpha$ -амілази. При підвищенні температури ТФО з 63 °С до 68 °С концентрація водорозчинних вуглеводів в дозрілих бражках суттєво не змінювалась, а концентрація нерозчиненого крохмалю помітно знизилася і була на рівні нормативних показників – 0,09...0,10 г/100 см<sup>3</sup> бражки при тривалості розріджування 90 хвилин.

З метою посилення ефекту пастеризації для інгибування сторонньої мікрофлори у виробничих умовах можна збільшити експозицію ТФО більше 90 хвилин при використанні кислотостійкої  $\alpha$ -амілази.

Спостерігається така ж тенденція і при зброджуванні житнього сусла (табл. 4).

Дослідні зразки готували із жита. Ступінь подрібнення зерна 85 % проходу крізь сито з отворами діаметром 1,0 мм та крохмалістістю 59,2 %. Замість готували при гідромодулі 1÷3,5.

Термоферментативну обробку замісу проводили при наступних температурах: 50 °С та 60 °С та тривалісті розріджування 90 та 180 хвилин при рН замісу – 3,8.

На основі проведених досліджень під час ТФО замісів із кукурудзи та жита кислотостійкою  $\alpha$ -амілазою для відповідності нормативним показникам необхідно вносити концентрацію Amylex HT 0,2 од. АЗ/г крохмалю, температура розріджування для жита 60 °С та для кукурудзи – 68 °С, тривалістю – 90 хвилин.

Таблиця 1

Хіміко-технологічні показники бражки із кукурудзи залежно від рН замісу

№ дослідів	Умови дослід-ду: рН сусла	рН бражки	Концентрація вуглеводів, г/100 см <sup>3</sup>				Концентрація спирту, % об.	Кількість дріжджових клітин, млн./см <sup>3</sup>
			водорозчинних	нерозчиненого крохмалю	спирторозчинних	декстрини		
1	контр. 5,2	4,48	0,10	0,10	0,06	0,04	9,45	138
2	5,0	4,39	0,10	0,10	0,05	0,05	9,49	134
3	4,5	4,09	0,09	0,10	0,05	0,04	9,49	132
4	4,0	3,97	0,09	0,10	0,04	0,05	9,50	131
5	3,8	3,64	0,09	0,10	0,04	0,05	9,52	130
6	3,6	3,49	0,13	0,11	0,04	0,08	9,48	125
7	3,4	3,36	0,13	0,11	0,05	0,07	9,48	120

Таблиця 2

Хіміко-технологічні показники бражки із жита від рН замісу

№ дослідів	Умови дослід-ду: рН сусла	рН бражки	Концентрація вуглеводів, г/100 см <sup>3</sup>				Концентрація спирту, % об.	Кількість дріжджових клітин, млн./см <sup>3</sup>
			водорозчинних	нерозчиненого крохмалю	спирторозчинних	декстрини		
1	Контр. 5,7	4,53	0,51	0,09	0,16	0,32	9,11	145
2	5,0	4,80	0,40	0,09	0,06	0,31	9,11	144
3	4,5	4,37	0,40	0,09	0,06	0,31	9,12	142
4	4,0	3,88	0,40	0,09	0,07	0,30	9,13	142
5	3,8	3,72	0,40	0,09	0,06	0,31	9,13	140
6	3,6	3,54	0,40	0,09	0,08	0,29	9,12	130
7	3,4	3,38	0,41	0,10	0,08	0,30	9,10	128

Таблиця 3

## Хіміко-технологічні показники бражки із кукурудзи

№ до- слідів	Умови дослідження				рН браж- ки	Концентрація вуглеводів, г/100 см <sup>3</sup>			Концентрація спирту, % об.
	концентрація α- амілази, од. АЗ/г крохмалю*	τ, хв.	t, °С розріджу- вання	рН замісу		водорозчин- них	загальних	нерозчиненого крохмалю	
1	Контроль	180	90	5,9	4,47	0,11	0,21	0,09	9,68
2	0,075	90	63	3,8	3,72	0,07	0,51	0,39	8,95
3	0,2				3,77	0,08	0,47	0,35	9,00
4	0,4				3,78	0,08	0,48	0,36	9,08
5	0,075				3,80	0,12	0,41	0,26	9,41
6	0,2				3,78	0,11	0,23	0,10	9,75
7	0,4	180	68		3,79	0,11	0,22	0,09	9,72
8	0,075				3,78	0,13	0,53	0,36	9,09
9	0,2				3,72	0,13	0,52	0,35	9,12
10	0,4				3,72	0,11	0,52	0,36	9,18
11	0,075				3,78	0,14	0,44	0,27	9,43
12	0,2	68	63	3,79	0,13	0,31	0,12	9,61	
13	0,4			3,72	0,14	0,33	0,17	9,60	

Примітка: \* – витрата глюкоамілази *Diazyme SG* – 5,0 ГлЗ/г крохмалю

Таблиця 4

## Хіміко-технологічні показники бражки із жита

№ до- слідів	Умови дослідження				рН бражки	Концентрація вуглеводів, г/100 см <sup>3</sup>			Концентрація спирту, % об.
	концентрація α- амілази, од. АЗ/г крохмалю *	τ, хв.	t, °С розріджу- вання	рН замісу		водороз- чинних	загальних	нерозчиненого крохмалю	
1	Контроль	180	90	5,6	4,93	0,66	0,70	0,05	9,35
2	0,075	90	50	3,8	3,68	0,24	1,00	0,68	8,22
3	0,2				3,65	0,17	0,92	0,67	8,04
4	0,4				3,71	0,17	0,82	0,58	8,12
5	0,075				3,70	0,41	0,72	0,28	8,95
6	0,2				60	3,72	0,39	0,55	0,10
7	0,4	3,78	0,38			0,54	0,10	9,18	
8	0,075	180	50		3,69	0,52	1,20	0,61	6,93
9	0,2				3,72	0,50	1,00	0,45	7,07
10	0,4				3,71	0,45	0,99	0,44	7,18
11	0,075				3,75	0,52	7,32	0,72	8,12
12	0,2			60	3,77	0,45	1,25	0,72	8,28
13	0,4	3,75	0,45		1,20	0,68	8,25		

Примітка: \* – витрата глюкоамілази *Diazyme SG* – 5,0 ГлЗ/г крохмалю

В дослідженнях були проведені вплив концентрації глюкоамілази (3,5; 5,0 та 9,0 од. ГлЗ/г крохмалю) на процес зброджування сула. Ферментний препарат α-амілазу задавали із розрахунку 0,2 од. АЗ/г крохмалю (табл. 5).

Аналізуючи таблицю 5 із збільшенням концентрації глюкоамілази з 5,0 до 9,0 од. ГлЗ/г крохмалю в процесі оцукрювання і зброджування, суттєво не впливало на показники дозрілої бражки. Рекомендовані витрати кислотостійкої глюкоамілази в розрідженій заміс може бути прийнята із розрахунку 5,0 од. ГлЗ/г крохмалю.

У спиртовому виробництві амілолітичні ферментні препарати гідролізують крохмаль зернової сировини, але вони не забезпечують повноцінного живильного середовища для нормального розвитку та життєдіяль-

ності дріжджів. Це пов'язано з тим, що амілолітичні ФП в своєму складі не містять в достатній кількості інших ферментативних систем, як у солоді, які здатні гідролізувати білкові речовини і некрохмальні полісахариди [9].

Дослідження проводились із наступними ФП: Amylex HT (α-амілаза); Diazyme SG (глюкоамілаза); AlphaLase AFP (протеаза) та Laminex (ксилаза).

Для зброджування сула із кукурудзи використовували:

- α-амілазу, глюкоамілазу та протеазу.
- Для зброджування сула із жита використовували:
- α-амілазу, глюкоамілазу та протеазу;
- α-амілазу, глюкоамілазу та ксиланазу;
- α-амілазу, глюкоамілазу, протеазу та ксиланазу.

Таблица 5

Хіміко-технологічні показники бражки із жита залежно від концентрації глюкоамілази

№ дослідів	Умови дослідів		Динаміка зброджування, маса CO <sub>2</sub> , г/200 см <sup>3</sup>						рН бражки	Концентрація вуглеводів, г/100 см <sup>3</sup>			Концентрація спирту, % об.
	концентрація глюкоамілази од. ГЛЗ/г крохмалю	рН замісу	12 год	24 год	36 год	48 год	60 год	72 год		водорозчинних	загальних	нерозчиненого крохмалю	
1	Контроль	5,6	8,80	9,50	11,90	12,30	13,80	14,00	4,60	0,52	0,61	0,08	9,48
2	3,5	3,8	8,00	9,20	11,05	11,78	13,55	13,71	3,78	0,41	0,52	0,10	9,43
3	5,0		8,33	9,62	11,59	12,27	13,97	14,00	3,77	0,36	0,46	0,09	9,49
4	9,0		8,38	9,67	11,72	12,40	13,98	14,05	3,75	0,35	0,45	0,09	9,50

Для досліджень використовували кукурудзу та жито. Замість готували з концентрацією сухих речовин 20 % та 18 % відповідно при гідромодулі 1÷3 та 1÷3,5, рН замісу підтримували на рівні 3,8.

На основі проведених досліджень амілолітичні ферменти задавали із розрахунку α-амілазу – 0,2 од. АЗ/г крохмалю та глюкоамілазу – 5,0 од. ГЛЗ/г крохмалю.

Дані отриманні в дослідженнях показують, що використання вищезгаданих комплексних ФП селективної дії забезпечує більш глибокий гідроліз зернової сировини та збільшують вихід спирту (табл. 6).

Аналізуючи показники зброженого суслу із кукурудзи при використанні протеази, концентрація водорозчинних вуглеводів, нерозчиненого крохмалю, декстринів зменшується в середньому на 13,3 %, 9,1 % та 16,6 % відповідно, концентрація спирту збільшувалась в середньому на 0,5 %.

Наступну зернову культуру, яку використовували – жито. Воно відрізняється від інших зернових культур значним вмістом білкових і гумі-речовин, що обумовлює високу в'язкість суслу і погіршує його технологічні властивості та ускладнює процеси гідромеханічної та термоферментативної обробки житніх замісів. Тому при приготуванні суслу із жита крім протеолітичних ферментів використовувалась ксиланаза (табл. 6).

При використанні ФП селективної дії (дослід № 6), концентрація водорозчинних вуглеводів, нерозчиненого крохмалю та декстринів зменшувалась в середньому на 36,0 %, 30,8 % та 43,8 % відповідно, концентрація спирту збільшилась на 0,9 %.

На стадії ТФО використання комплексів ФП селективної дії збільшується концентрація дріжджових

клітин в бражках. Найбільш це можна помітити при переробленні жита. Їх концентрація збільшується на 23,5 %. Ці дані свідчать про підвищення фізіологічної активності спиртових дріжджів, а також про використання амінного азоту, який утворюється при гідролізі білкових речовин для біосинтезу дріжджових клітин.

Із попередніх досліджень встановлено, що при гідролізі крохмалю кислотостійкою α-амілазою Amylex НТ при зниженні рН замісу до 3,8 відбувається часткова її інактивація, яка зростає із збільшенням експозиції термоферментативної обробки.

Стійкість ферменту у кислому середовищі залежить від концентрації іонів Ca<sup>2+</sup>. Навіть незначна їх концентрація сприяє підвищенню стабільності α-амілази. Наявність в субстраті іонів Ca<sup>2+</sup> не впливають на активність ферменту, а лише виконує захисну роль у конформації молекули фермент-субстратного комплексу [7].

Наступні дослідження були спрямовані на визначення впливу Ca<sup>2+</sup> на стабільність ферментних препаратів та зброджування суслу, отриманого із кукурудзи та жита.

В якості джерела іонів Ca<sup>2+</sup> використовували сіл CaCl<sub>2</sub>, яку вносили в заміс із розрахунку 278,0 г/м<sup>3</sup> (100 г/м<sup>3</sup> Ca<sup>2+</sup>) та 330,0 г/м<sup>3</sup> (120 г/м<sup>3</sup> Ca<sup>2+</sup>).

Аналізуючи табл. 7 видно, що зменшується концентрація водорозчинних, нерозчинених та спирторозчинних вуглеводів для кукурудзи в середньому на 25,0 %; 18,2 %, 33,3 % та 25,0 % відповідно, для жита – на 11,1 %; 42,9 % та 3,8 відповідно (крім нерозчиненого крохмалю для жита) при концентрації в замісах іонів Ca<sup>2+</sup> 100 г/м<sup>3</sup>. При цьому концентрація спирту в дозрілих бражках збільшується в середньому на 0,8 %.

Таблица 6

Хіміко-технологічні показники бражки із жита залежно від комплексу додаткових ФП

№ дослідів	Умови дослідів: концентрація ФП		рН бражки	Концентрація вуглеводів в бражці, г/100 см <sup>3</sup>				Концентрація спирту, % об.	Кількість дріжджових клітин, млн/см <sup>3</sup>
	протеази, од. ПЗ/г сировини	ксиланази, од. КЗ/г сировини		водорозчинних	нерозчиненого крохмалю	спирторозчинних	декстрини		
Кукурудза									
1	Контроль		3,65	0,15	0,11	0,02	0,12	9,57	180
2	0,035	–	3,68	0,13	0,10	0,02	0,10	9,62	190
Жито									
3	Контроль		3,70	0,25	0,13	0,07	0,16	8,81	200
4	0,035	–	3,69	0,18	0,10	0,06	0,11	8,84	230
5	–	0,40	3,70	0,19	0,11	0,07	0,11	8,82	218
6	0,035	0,40	3,69	0,16	0,09	0,06	0,09	8,89	247

Вплив  $\text{Ca}^{2+}$  на хіміко-технологічні показники бражки

№ дослідів	Умови дослідів: Концентрація ФП		рН бражки	Концентрація вуглеводів в бражці, г/100 см <sup>3</sup>				Концентрація спирту, % об.	Кількість дріжджових клітин, млн/см <sup>3</sup>
	сировина	$\text{Ca}^{2+}$ , г/м <sup>3</sup>		водорозчинних	нерозчиненого крохмалю	спирторозчинних	декстрини		
1	Кукурудза	–	3,70	0,12	0,11	0,03	0,08	10,19	180
2		100	3,66	0,09	0,09	0,02	0,06	10,26	169
3		120	3,65	0,09	0,10	0,02	0,06	10,27	169
4	Жито	–	3,74	0,36	0,10	0,07	0,26	9,49	195
5		100	3,72	0,32	0,10	0,04	0,25	9,56	174
6		120	3,75	0,32	0,09	0,04	0,25	9,57	174

Аналізуючи хіміко-технологічні показники дозрілої бражки видно, що при збільшенні концентрації іонів  $\text{Ca}^{2+}$  до 120 г/м<sup>3</sup>, вони практично не змінювались. У зв'язку з цим концентрацію  $\text{Ca}^{2+}$  100 г/м<sup>3</sup> при досліджуваних умовах можна вважати за оптимальну.

Наступним етапом дослідження було визначити вплив тривалості ТФО замісів із кукурудзи при температурі 68 °С та різних значеннях рН на кислотоутворюючу мікрофлору.

Визначення рівня мікробної контамінації розвареного замісу проводили шляхом висіву проб на чашки Петрі з м'ясопептонним агаром. Інкубацію проводили в термостаті при температурі 37 °С протягом 3 діб.

Аналізуючи таблицю 8 встановлено, що із зниженням рН субстрату від 5,0 до 3,4 вже через 30 хв розріджування спостерігається зниження його контамінації.

Таблиця 8

Вплив рН на кислотоутворюючу мікрофлору

№ п. п.	Умови дослідів: рН розвареного замісу	Кількість колоній			
		Тривалість обробки, хв			
		30	60	90	180
1	6,2 (контроль)	25	15	10	5
2	5,0	15	8	4	2
3	4,5	8	4	2	1
4	4,0	3	1	0	0
5	3,8	1	0	0	0
6	3,6	0	0	0	0
7	3,4	0	0	0	0

Особливо різке зниження колоній бактерій у замісах відбувалося при рН 3,8 – 3,4. З підвищенням тривалості обробки до 90 хв. вже при рН 4,0 наявність колоній не спостерігалась. При цьому ФП зберігали високу активність, яка характеризувалася високим вмістом зброджуваних вуглеводів та декстринів у суслі.

## 6. Висновки

Результати досліджень по зброджуванню сусла, отриманого із використанням кислотостійких ФП підтверджують доцільність їх використання. Для забезпечення ефективності біоконверсії складових зернової сировини значення рН становить 3,8 – 4,0. При ТФО замісів із жита та кукурудзи раціонально використовувати ФП кислотостійкої  $\alpha$ -амілази – Amylex HT із розрахунку 0,2 од. АЗ/г крохмалю та кислотостійку глюкоамілазу – 5,0 од. ГЛЗ/г крохмалю. При цьому температура розріджування жита повинна становити 60 °С, для кукурудзи 68 °С.

Для більш повного гідролізу біополімерів сировини, зменшення в'язкості сусла та підвищення концентрації в ньому амінного азоту, доцільно використовувати протеазу (Alphalase AFP) у кількості 0,035 од. ПЗ/г сировини та ксиланазу (Laminex) в кількості 4,0 од. КЗ/г сировини. Для стабільності  $\alpha$ -амілази необхідно вносити в субстрат 100 г/м<sup>3</sup>  $\text{Ca}^{2+}$ .

Для забезпечення мікробіологічної чистоти напівпродуктів спиртового виробництва рекомендоване значення рН замісу складає 3,8–4,0 та тривалістю термомоферментативної обробки 90 хв.

## Література

- Шиян, П. Л. Інноваційні технології спиртової промисловості. Теорія і практика [Текст]: монографія / П. Л. Шиян, В. В. Сосницький, С. Т. Олійничук. – К.: Видавничий дім «Асканія», 2009. – 424 с.
- Римарева, Л. В. Теоретические и практические основы ферментативного катализа полимеров зернового сырья в спиртовом производстве [Текст] / Л. В. Римарева, М. Б. Оверченко, Н. И. Игнатова, И. М. Абрамова // Производство спирта и ликероводочных изделий. – 2008. – № 3. – С. 4–9.
- Римарева, Л. В. Теоретические и практические основы биотехнологии дрожжей [Текст] / Л. В. Римарева. – М.: ДеЛи принт, 2010. – 252 с.
- Фурсова, Т. И. Использование ферментных препаратов для получения гидролизатов крахмала различного углеводного состава. Часть 1 [Текст] / Т. И. Фурсова, О. С. Корнеева, С. В. Востриков // Производство спирта и ликероводочных изделий. – 2007. – № 3. – С. 18–21.
- Фурсова, Т. И. Исследование процесса брожения гидролизатов крахмала различного углеводного состава. Часть 2 [Текст] / Т. И. Фурсова, О. С. Корнеева, С. В. Востриков // Производство спирта и ликероводочных изделий. – 2008. – № 1. – С. 13–15.
- Громов, С. И. Исследование режимов приготовления концентрированного сусла при механико-ферментативной обработке с использованием различных ферментных препаратов [Текст]: тезисы / С. И. Громов, С. В. Пыхова, А. Д. Голубева; под

ред. В. А. Полякова, А. В. Рымаревой // Микробные биокатализаторы для перерабатывающих отраслей АПК. – Москва, ВНИИПБТ, 2006. – С. 141–148.

7. Жеребцов, Н. А. Амилолитические ферменты в пищевой промышленности [Текст] / Н. А. Жеребцов. – М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1984. – 160 с.
8. Бушин, М. А. Изменения углеводного состава и вязкости зернового замеса в процессе водно-тепловой обработки [Текст] / М. А. Бушин, С. В. Востриков, А. Н. Яковлев // Производство спирта и ликероводочных изделий. – 2005. – № 4. – С. 22–23.
9. Римарева, Л. В. Мультиэнзимные системы в производстве спирта [Текст] / Л. В. Римарева, М. Б. Оверченко, Н. И. Игнатова, А. Т. Кадиева // Производство спирта и ликероводочных изделий. – 2004. – № 3. – С. 22–24.
10. Технологічний регламент виробництва спиртових бражок при низькотемпературному розварюванні крохмалевмісної сировини з використанням концентрованих ферментних препаратів TP-00032744-812–2002 [Текст]. – К.: Міністерство аграрної політики України, 2002.

*Досліджено реакцію взаємодії соняшникової олії з гідроксиетилетилендіаміном при мольних відношеннях реагентів від 1:1 до 1:3 у температурах 393 К – 433 К за змінами концентрації аміну з часом, на основі чого розраховані константи швидкості, енергію та ентропію активації. З використанням кінетичної моделі реакції першого порядку, оцінених термодинамічних параметрів розраховано зміни концентрації аміну з часом, оцінено адекватність моделі*

*Ключові слова: соняшникова олія, амідкування, гідроксиетилетилендіамін, склад, кінетика, адекватність*

*Исследована реакция взаимодействия подсолнечного масла с гидроксизтилэтилендиамином при мольных отношениях реагентов от 1:1 до 1:3 и температурах 393 К – 433 К по изменению концентрации амина во времени, на основе чего рассчитаны константы скорости, энергия и энтропия активации. С использованием кинетической модели реакции первого порядка, оцененных термодинамических параметров рассчитаны изменения концентрации амина во времени, оценена адекватность модели*

*Ключевые слова: подсолнечное масло, амидирование, гидроксизтилэтилендиамин, состав, кинетика, модель, адекватность*

УДК 664.3

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.47732

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОКСИЭТИЛ- ЭТИЛЕНДИАМИНА С ПОДСОЛНЕЧНЫМ МАСЛОМ

**А. П. Мельник**

Доктор технических наук, профессор\*

E-mail: vkdgas@yandex.ru

**О. П. Чумак**

Кандидат технических наук, доктор философии  
Кафедра технологии жиров и продуктов брожения

Национальный технический университет  
«Харьковский политехнический институт»  
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002

E-mail: orchumak@mail.ru

**С. Г. Малик**

Кандидат технических наук  
Отдел физико-химических исследований и  
переработки природного газа, конденсата и нефти\*

E-mail: maliksg@mail.ru

**А. Е. Хусанов**

Кандидат технических наук  
Южно-Казахстанский  
государственный университет им. М. Ауезова  
пр. Тауке хана, 5, г. Шымкент, Республика Казахстан, 160012

E-mail: husanov@inbox.ru

\*УкрНИИГаз

ул. Красношкільна наб., 20, г. Харків, Україна, 61010

### 1. Введение

Современные производства многих органических продуктов основаны на научных исследованиях, которые касаются переработки нефти и природного газа. Вместе с тем, согласно прогнозам международного энергетического агентства, к 2020 г. мировая потреб-

ность на первичные энергоносители может увеличиться на 50 %, где нефть остается главным видом топлива с потребностью до 18,3 млн. м<sup>3</sup> в сутки. Это составляет 40 % по отношению ко всем используемым энергоносителям. Потребность в природном газе возрастает на 2,7 % в год и составит 26 % от мирового потребления энергоносителей. Таким образом, с одной стороны,