

ЗАСТОСУВАННЯ ОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ ДЛЯ ПІДКИСЛЕННЯ МЕЛЯСНОГО СУСЛА ПРИ ВИРОБНИЦТВІ БІОЕТАНОЛУ

С.Т. Олійничук, д-р. т. н.,
зав. відділом технології продуктів бродіння
О.О. Коваль, пров. інженер,
Ю.О. Батог, наук. співробітник,
Є.Е. Ільченко, пров. інженер,
Інститут продовольчих ресурсів НААН

Досліджено вплив заміни мінеральних кислот для підкислення мелясного сусла органічними на перебіг та тривалість спиртового бродіння. Встановлено, що молочна та щавлева кислоти є ефективними замінниками неорганічних кислот для підкислення мелясних сусел. Визначено, що вилучення осаду оксалатів з сусла впливає на вихід спирту та вміст незбродженого цукру в зрілій мелясній бражці.

Ключові слова: біоетанол, *Saccharomyces cerevisiae*, щавлева кислота, органічні кислоти, бродіння, мелясне сусло

USE OF ORGANIC ACIDS FOR ACIDIFICATION MOLASSES WORT IN THE PRODUCTION OF BIOETHANOL

S. Oliynichuk, Doctor of Technical Sciences
Head of the fermentation products technology Department
O. Koval, senior engineer
Yu. Batog, research fellow
Ye. Ilchenko, senior engineer
The Institute of Food Resources of NAAS

The effect of mineral acids replacement by organic ones for acidification molasses wort on the course and duration of alcoholic fermentation is investigated. It is established that lactic acid and oxalic acid are effective substitutes inorganic acid for acidification molasses worts. It's determined that the removal of oxalate precipitate from wort affects the yield of ethanol and not fermented sugar content in mature molasses wort.

Key words: bioethanol, *Saccharomyces cerevisiae*, oxalic acid, organic acids, fermentation, molasses wort

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ДЛЯ ПОДКИСЛЕНИЯ МЕЛАСНОГО СУСЛА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ БИОЭТАНОЛА

С.Т. Олийничук, д-р. техн. наук,
О.А. Коваль, вед. инженер,
Ю.А. Батог, науч. сотрудник,
Е.Э. Ильченко, вед. инженер,
Институт продовольственных ресурсов НААН

Исследовано влияние замены минеральных кислот для подкисления меласного сусла органическими на ход и продолжительность спиртового брожения. Установлено, что молочная и щавелевая кислоты являются эффективными заменителями неорганических кислот для подкисления меласных сусел. Определено, что удаление

осадка оксалатов из суслу влияет на выход спирта и содержание несброженного сахара в зрелой мелассной бражке.

Ключевые слова: биоэтанол, *Saccharomyces cerevisiae*, щавелевая кислота, органические кислоты, брожение, мелассное сусло.

Постановка проблеми. Обмеженість світових запасів викопних палив, неможливість їх швидкого відновлення, а також цілком природне бажання позбутися критичної залежності від країн монополістів, на територіях яких дані запаси розміщені, вже не одне десятиліття істотно активізують пошук нових та удосконалення технологій виробництва вже існуючих відновлюваних джерел енергії.

Одним з найбільш перспективних відновлюваних видів палив існує біоетанол, сировиною для якого може слугувати як рослинна сировина, так і відходи переробної промисловості.

Україна має великі потенційні можливості для виробництва біопалив, зокрема біоетанолу, завдяки наявності сприятливих кліматичних умов та родючих ґрунтів для вирощування сировини, а також великої кількості спиртових заводів в якості потужної виробничої бази.

Використання зернових культур, як сировини для виробництва паливного етанолу останнім часом зустрічає певний спротив через побоювання щодо зниження обсягів виробництва продуктів харчування, а виробництво з лігніноцелюлозної біомаси все ще не вийшло на промисловий рівень. Тому основним об'єктом для продукування біоетанолу стає цукровмісна сировина – цукрові буряки та напівпродукти їх переробки.

Найбільш конкурентоспроможним є виробництво біоетанолу з бурякової меляси, але його можна виробляти і з дифузійного соку, відтоків утфелю II кристалізації тощо.

Підприємства цукрової галузі орієнтовані на виробництво одного продукту – цукру, що в умовах його перевиробництва і зменшення попиту негативно впливає на економіку. За таких умов доцільно організувати виробництво біоетанолу безпосередньо на цукровому виробництві. Таке рішення здатне позитивно вплинути на підвищення конкурентоспроможності підприємств через диверсифікацію виробництва.

Слід відзначити, що цукрові і спиртові виробництва характеризуються утворенням сильно забруднених стічних вод, які часто просто скидаються у відстійники, спричиняючи забруднення ґрунтових вод та повітря. Для зниження екологічної небезпеки є доцільним використання таких стічних вод в якості сировини для біогазу шляхом їх метанізації [1], причому умови для цього є максимально сприятливими – самі відходи і вторинні джерела тепла дають можливість максимально знизити витрати отриманого палива на підігрів середовищ у метантенках – при цьому з однієї тонни мелясної барди можна отримати 40 м³ біогазу з вмістом метану 70-72 %.

Крім того, кінцевим продуктом метангенеруючої обробки барди буде не лише біогаз, а й екологічно чисте органічне добриво, 1 тонна якого за ефективністю буде рівною 80-100 т перегною [2].

Однак процес отримання біогазу є досить складним в біохімічному плані, тому для забезпечення достатньої кількості клітинної біомаси та максимального виходу кінцевого продукту необхідно оптимізувати субстрат. Одним з інгібіторів процесу метагенезу є вміст сульфатів на рівні 100-150 мг/дм³ і вище, при цьому вони в процесі метанового бродіння відновлюються бактеріями до H₂S [2]. Одним з способів зниження вмісту сульфатів у післяспиртовій барді є вилучення з виробничого процесу сірчаної кислоти, яка найчастіше використовується для підкислення суслу.

Ще одним аргументом на користь використання саме органічних кислот для підкислення суслу є наявність сірчаної та соляної кислот у списку прекурсорів, а отже їх застосування передбачає отримання ліцензії та жорстке регламентування використаних кількостей.

Мета роботи. Метою роботи було дослідити доцільність заміни мінеральних кислот для підкислення м'ясного сусла органічними та вплив останніх на перебіг та тривалість спиртового бродіння.

Матеріали і методи. Об'єктами досліджень були дріжджі *Saccharomyces cerevisiae*, сусло, приготоване з м'яси бурякової, зріла бражка.

М'ясу бурякову аналізували за наступними методиками: концентрацію сухих речовин (СР) – рефрактометричним методом [3]; величину рН середовища – потенціометричним методом за допомогою рН-метра МР-512; масову частку сахарози та інверсійну поляризацію – поляриметричним методом [4]; вміст редукуючих речовин – методом Мюллера [5]; загальну суму цукрів, що зброджуються, розраховували за прямою, інверсійною поляризацією та вмістом редукуючих речовин [5]; масову частку загального азоту – за методом К'ельдаля [6].

Процес спиртового зброджування сусла в лабораторних умовах досліджували за методом «бродильної проби» [6]. Під час досліджень використовували сухі дріжджі *Saccharomyces cerevisiae* Deltaferm® AL-18 (WeissBioTech GmbH - Німеччина).

Зброджування проводили у термостаті за температури 30 °С впродовж 72 годин. Сусло з м'яси бурякової готували шляхом розведення до вмісту СР на рівні 22 %, підкислення до рН 4,9 од. за допомогою розчинів органічних та мінеральних кислот визначеної концентрації, збагачували азотним та фосфорним живленням у вигляді карбаміду та ортофосфорної кислоти з розрахунку, відповідно, 0,1 % та 0,05 % до маси наважки. Для запобігання розвитку сторонньої мікрофлори вносили антисептик «Нобак» у дозуванні, рекомендованому виробником.

Для підкислення було використано наступні розчини кислот: кислота сірчана, 20%-й розчин; кислота соляна, 20 % розчин; кислота молочна, 20 % розчин; кислота щавлева, 20 % розчин.

Контроль процесу зброджування здійснювали за кількістю CO₂, що виділився під час бродіння. У дозрілій бражці визначали вміст незброджених цукрів фотоколориметричним методом з резорциновим реагентом [6], вміст гліцерину - ебуліостатично з наступним фотоколориметруванням з хромотроповим реактивом [7], вміст істинних сухих речовин – рефрактометричним методом [3]. В бражних дистилятах визначали концентрацію етанолу ареометричним методом [3].

Результати та їх обговорення. Досліджено фізико-хімічний склад м'яси бурякової. Результати досліджень наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Фізико-хімічний склад м'яси бурякової

№ з/п	Найменування показника	Результати випробувань
1	Масова частка СР, %	80,0
2	рН середовища, од.	6,92
3	Масова частка сахарози, %	45,13
4	Інверсійна поляризація, %	17,48
5	Масова частка редукуючих речовин (за Мюллером), %	0,68
6	Сума зброджуваних цукрів, %	48,00
7	Масова частка загального азоту, %	1,65
9	Доброякісність, %	60,0

Відповідно до отриманих даних можна стверджувати про придатність даної м'яси для зброджування в біоетанол.

Проведення спиртового зброджування м'ясного сусла, підкисленого різними агентами, показало, що за умови однакового вмісту цукрів в суслі при застосуванні розчинів органічних кислот відзначається збільшення вмісту спирту в зрілій бражці на 0,1-0,15 % об. та зниження вмісту незбродженого цукру на 12,9-21,2 % у порівнянні з

контролем (підкислення сірчаною кислотою), що свідчить про ефективність застосування даних розчинів.

Нижчий вміст гліцерину в зрілій спиртовій бражці – 0,82-0,86г/100 см³ проти 0,99г/100 см³ в контролі (табл. 2) – свідчить про те, що умови для росту та розвитку дріжджових клітин також є більш сприятливими.

Найвищий вміст етанолу було отримано за умови застосування щавлевої кислоти в якості підкислювача.

Для досягнення однакового значення рН середовища витрати кислот розташовуються у такий спадний ряд: щавлева > молочна > сірчана > соляна. Враховуючи доступні ціни на щавлеву кислоту, і її використання не збільшить вартість кислоти в собівартості біоетанолу.

Таблиця 2

Результати спиртового зброджування м'ясного суслу з використанням різних підкислюючих агентів

Показник	Підкислюючий агент			
	Сірчана кислота	Соляна кислота	Молочна кислота	Щавлева кислота
рН розчину до підкислення	6,81	6,81	6,81	6,81
Кількість розчину кислоти, необхідна для досягнення рН-4,9, см ³	2,20	2,00	5,20	7,20
рН зрілої бражки	4,95	4,94	4,98	5,01
Σ CO ₂	17,22	17,01	17,28	17,23
Вміст спирту, % об.	8,15	8,15	8,20	8,25
Загальні незброджені цукри, г/100 см ³	0,850	0,807	0,668	0,745
Тк	0,78	0,78	0,80	0,72
Біомаса, г/л	14,50	14,90	13,40	22,30 (+осад)
Істинні СР	11,00	11,00	11,00	11,00
Вміст гліцерину, г/100 см ³	0,99	0,93	0,86	0,82
Вихід спирту з 1 тонни м'яси, дал	27,17	27,17	27,33	27,50

При проведенні підкислення розведеного м'ясного суслу було встановлено, що внесення розчину щавлевої кислоти спричиняє випадання білого дрібнодисперсного осаду.

Згідно з дослідженнями хімічного складу м'яси, найбільшу частку катіонів в ній становлять калій, натрій та кальцій [8]. Тому можна припустити, що значна частина осаду представлена оксалатом кальцію, оскільки взаємодія щавлевої кислоти з іонами Ca²⁺ за відсутності іонів Ba²⁺ та Sr²⁺ є якісною реакцією на наявність кальцію в субстраті [9].

Для вивчення можливого впливу осілих речовин на перебіг процесів спиртового бродіння, в одному з варіантів досліду було проведено фільтрацію суслу за допомогою вакуумного насоса з мінімальним впливом на зміну концентрації суслу. Визначено, що маса осаду, що залишився на фільтрі, склала 2 г на 1 дм³ суслу в перерахунку на абсолютно суху речовину.

Результати зброджування суслу, підкисленого розчином щавлевої кислоти, з застосуванням фільтрування та без нього зазначені в таблиці 3.

Вплив вилучення осаду оксалатів з бражки на ефективність її зброджування клітинами дріжджів

Показник	Внесення розчину щавлевої кислоти	
	Без фільтрування	Застосування фільтрації
рН зрілої бражки	5,01	4,92
ΣCO_2	17,23	15,64
Вміст спирту, % об.	8,25	7,80
Загальні незброджені цукри, г/100 см ³	0,745	3,53
Тк	0,72	0,82
Біомаса, г/л	22,30(+осад)	12,20
Істинні СР	11,00	11,25
Вміст гліцерину, г/100 см ³	0,82	0,71

Як видно з таблиці 3, вилучення осаду негативно вплинуло на перебіг процесу спиртового бродіння. Так, істотне зниження виділення вуглекислоти, нижчий вміст спирту в бражці та високий вміст незбродженого цукру вказують на пригнічення функціонування дріжджової клітини. Оскільки кількість біомаси також є нижчою, навіть у порівнянні з контрольним варіантом (підкислення сірчаною кислотою), можна припустити, що утворення осаду спричинило нестачу окремих елементів мінерального живлення.

Отже, застосування щавлевої кислоти в якості підкислюючого агента для м'ясного сусла є доцільним за умови зброджування нефільтрованого сусла чи, за необхідності, фільтрації післяспиртової барди.

Висновки

1. За умов внесення однакової кількості цукрів з субстратом використання органічних кислот, зокрема молочної та щавлевої, в якості підкислювачів м'ясного сусла збільшує вміст спирту етилового в зрілій бражці на 0,1-0,15 % об. у порівнянні з контролем.

2. Використання щавлевої кислоти в якості підкислюючого агента для м'ясного сусла спричиняє утворення нерозчинного осаду, вилучення якого з сусла знижує вміст спирту в зрілій бражці за однакових умов бродіння на 0,45 % об.

3. Застосування молочної або щавлевої кислоти в якості підкислювача є доцільним для зниження вмісту сульфатів в барді при використанні останньої в якості субстрату для отримання біогазу.

Література

1. Яковець І. І. Спосіб одержання біогазу із післяспиртової барди. Патент України UA 34130/ Федірко П. Л., Українець А. І., Тарановський Г. В., Сосницький В. В., Кошель М. І., Рудаков В. К., Шиян П. Л., Каранов Ю. А., Олійнічук С. Т., Демчак І. М., Заболотна Г. М. Опубліковано: 25.07.2008
2. Домарецкий В.А., Куц А. М., Билько М. В., Мельник И. В. /Получение биогаза из отходов и сточных вод винодельческих предприятий // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. - 2010. - Вип. 38(2). - С. 300-305
3. Рухлядева А.П. Технохимический контроль спиртового производства/А.П Рухлядева // М.: Пищевая промышленность, 1974. – 356 с.
4. Инструкция по химико-технологическому контролю и учету сахарного производства. К.:1983. – 476 с.
5. М'яса бурякова. Технічні умови [Текст]: ДСТУ 3696-98 (ГОСТ 30561-98)

6. Великая Е.И., Лабораторный практикум по курсу общей технологии бродильных производств./ Суходол В.Ф.-М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983. - 312с.
7. Бойко Л.М. Физико-химические методы контроля бродильных производств Киев: Техника, 1986. - 192 с.
8. Голуб Г.А. Використання жому і меляси в суміші з соломою для виробництва біогазу /В. В. Гох // Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України. - 2012. - Вип. 170. Ч. 2. - С. 75-80.
9. Петрухин О.М. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа Учебник для вузов / А. Ф. Жуков, И. Ф. Колосова, В. В. Кузнецов и др.; Под ред. О. М. Петрухина. - М.: Химия, 2001. - 496 с.