

УДК 663.52: 663.26: [641.1: 623.31]

ПОЛУЧЕНИЕ СПИРТА-СЫРЦА ПРИ ЭКСТРАГИРОВАНИИ ВИНОГРАДНЫХ ВЫЖИМОК СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДОЙ

В. А. Сукманов, И. С. Роговой, А. Г. Фарисеев

Рассмотрен процесс получения спирта-сырца из виноградных выжимок, экстрагированных субкритической водой. Экстракцию проводили в условиях диапазона температур $t=100\text{--}160\text{ }^{\circ}\text{C}$, давлении $P=12\text{ МПа}$, экспозиции t от 30 до 90 мин, гидромодулях 1:5 и 1:10. Результаты, полученные в исследованиях, показали, что наибольший выход экстрактивных веществ (прежде всего за счет сахаров и продуктов их распада) наблюдается при высоких температурах (140–160 °С). Но при этом происходит загрязнение раствора сахаров вредными для жизнедеятельности микроорганизмов веществами. Очистку проводили путем отдувки паром летучих соединений (фурфурола, муравьиной кислоты и др.) и последующей фильтрации. Полученный при экстракции раствор дополнительно подвергали инверсии для увеличения количества сбраживаемых углеводов. Наибольший выход спирта-сырца имеет место для очищенного экстракта, полученного при следующих параметрах процесса: $t=160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=12\text{ МПа}$, $t=90\text{ мин}$, гидромодуле 1:10. Этот выход в пересчете составил ~ 160 (л абсолютного спирта)/(т абсолютно сухих выжимок).

Введение

В последнее время наблюдается растущая озабоченность по сохранению окружающей среды и устойчивому развитию ресурсов [1]. Технологии переработки фруктов и ягод в пищевой промышленности приводит к большим количествам вторичных побочных продуктов. Виноград (*Vitisvinifera* L.) является крупнейшей плодовой культурой с мировым производством около 70 млн тонн в год [2]. Но в виноделии используется только 75–80 % целевого продукта от общего производства винограда.

Основной побочный продукт в виноделии – виноградные выжимки (ВВ), которые являются многокомпонентным полидисперсным сырьем [3]. По химическому составу ВВ ценны тем, что имеют богатый полисахаридный комплекс, содержат значительное количество фенольных веществ и лигнина. До 60 % от массы сухих ВВ составляют полисахариды [4]. Традиционным способом переработки ВВ является их сбраживание на этанол. Выход безводного виноградного спирта составляет 3,5–4,5 дал на 1 т выжимок [5]. При этом сбраживаются только свободные моносахариды (прежде всего глюкоза), имеющиеся в ВВ. Полисахариды (пектины, гемицеллюлоза, целлюлоза), составляющие подавляющее большинство углеводного комплекса ВВ, брожению не подвергаются. Полисахариды могут быть переработаны на этиловый спирт после их гидролиза до моносахаридов. Таким образом, при переработке винограда (например, при получении низкокачественного спирта для смесевых бензинов) ежегодно мы имеем дело со значительными потерями в виде неиспользованных полисахаридов винограда.

Основная проблема, которая возникает на пути более полного использования ВВ, является их высокая влажность и необходимость их скорейшей переработки, чтобы исключить развитие плесневых грибов и предотвратить порчу. ВВ начинают портиться через 2–3 суток, а при высокой влажности воздуха (85–90 %) и повышенных температурах (25–40 °С) срок хранения составляет 8–12 часов [6]. Причины порчи многообразны. Это влияние многочисленных организмов – возбудителей гнили. Значительную роль в разрушении играют и ферментативные процессы. В образовании гнили участвуют в первую очередь дрожжи и плесневые грибы.

При выборе того или иного способа консервирования ВВ необходимо руководствоваться следующими характеристиками: максимальная сохранность пищевой ценности выжимок, экономичность и продолжительность хранения консервированного сырья. Замораживание позволяет максимально сохранить полезные вещества, но этот способ хранения достаточно энергоемкий [7]. Существуют также способы торможения роста микроорганизмов в газовых средах, таких как CO_2 , SO_2 , пониженное содержание O_2 [8–10]. При использовании газовых

сред потерь биологически активных веществ не наблюдается. Однако перечисленные способы консервирования продуктов имеют важный недостаток, т.к. требуют значительных капитальных вложений, что нецелесообразно в условиях предприятий первичного виноделия, и применительно к виноградным выжимкам. Нами был выбран наиболее распространенный способ консервирования сырья и продуктов с целью замедления биохимических и микробиологических процессов – сушка [11, 12]. Полученные конгломераты хорошо хранятся и не требуют дополнительного энергоподвода при хранении.

Для того чтобы максимально использовать все сбраживаемые сахара, находящиеся в сушеных агломератах, экстрагирование проводили в среде субкритической воды (СКВ) (перегретая вода под давлением до 21,8 МПа при температурах от 100 до 374 °С) [13–25]. Замена токсичных органических растворителей, парниковых и наркотических сжиженных газов экологически чистой СКВ позволит уменьшить экономические и экологические последствия их использования в качестве экстрагента.

При переработке сахаросодержащего сырья наибольшее значение имеет спиртовое брожение. В зависимости от условий (температура, концентрация, вид сырья, рН, виды микроорганизмов и др.) при брожении могут образовываться следующие основные продукты: этиловый спирт (спиртовое брожение); молочная кислота, этиловый спирт (молочнокислородное брожение); ацетон, бутанол, этиловый спирт (ацето-бутиловое брожение); пропионовая, уксусная кислоты (пропионовое брожение) и др.

Из всех сахаросодержащих материалов, используемых для получения спирта, экстракт ВВ наиболее близок к древесным гидролизатам. Получение этанола из кислотных гидролизатов растительного сырья является хорошо изученным процессом. Поэтому проведение сбраживания экстракта целесообразно проводить аналогично сбраживанию раствора сахаров, полученного при кислотном гидролизе древесины [22].

Результаты исследований и их обсуждение

Виноград сорта «Молдова» для исследований приобретали в конце сентября в розничной сети (Украина) от производителей – Республика Молдова. «Молдова» – столовый сорт винограда. Средний вес грозди до 350 граммов. Ягода крупная (2,5×1,9 см), овальная, темно-фиолетовая, с густым восковым налетом. Кожица толстая, плотная, прочная. Мякоть мясистая, хрустящая. Вкус простой.

Дробление ягоды вместе с гребнями осуществлялось на соковыжималке до влажности промышленного жмыха винограда – 55 %. Сушка исходного жмыха при температуре (75±2) °С до постоянного веса осуществлялась в фарфоровых чашах, помещенных в сушильный шкаф ТРЦ02 ТП-1 при периодическом перемешивании. Сушка продолжалась до 25 ч на открытом воздухе. Остаточная влажность жмыха после сушки составляла 4–7 (% абс.). Полученные агломераты дробили до фракции, проходящей через сито с отверстием 3 мм. Полученные образцы упаковывали в полиэтиленовые мешки и хранили при комнатной температуре в темном месте.

Экстракцию проводили в лабораторном реакторе в стационарных условиях. Используемое соотношение сырья и экстрагента (воды) – гидромодуль – 1:5 и 1:10. Температура варьировалась от 100 до 160 °С с шагом изменения 10 °С. Температуру поддерживали с помощью регулятора с точностью ± 1 °С. Время выдержки составляло 30, 60 и 90 мин. Отсчет времени начинали после достижения заданной температуры. В каждой точке проводили три параллельных опыта.

Величина давления принята постоянной и равной Р=12 МПа, что обеспечивает субкритические условия и высокий выход экстрагируемого вещества, так как разрушаются мембраны клеток.

Спиртовое сбраживание проводилось при температуре 10–35 °С, рН 3,0–6,0 как за счет культурных (спиртовых), так и за счет диких дрожжей. Время выдержки экстрактов – от нескольких часов до 1,5 недель.

Перед сбраживанием экстракты подвергали инверсии путем кипячения с серной кислотой в открытой колбе. При этом вместе с водяными парами отдувались летучие вещества, то есть происходила очистка экстракта. После инверсии избыточную кислоту нейтрализовывали

известью. Образовавшийся осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера. Спирт-сырец отгоняли вместе с парами воды.

Для анализа получаемых результатов определялось количество углеводов различных групп в исходном жмыхе. Свободные углеводы, водорастворимые полисахариды, пектины, гемицеллюлозы А и В определяли по методике [26], основанной на объединении схемы разделения углеводов по Бэйли, которая заключается в последовательной экстракции анализируемого материала растворителями различной природы, и спектрофотометрическим методом Дрейвуда. Целлюлозу определяли азотно-спиртовым методом (метод Кюршнера) [27].

Для экстрактов определялась концентрации активных ионов H^+ титрованием щелочью [28]. При субкритической экстракции различные кислоты являются промежуточными и конечными продуктами реакций. Фактически в условиях экстракции происходит автокатализируемый гидролиз полисахаридов, в котором в качестве катализаторов выступают кислоты. Поэтому показатель кислотности является важным фактором, характеризующим процесс экстракции, в том числе с точки зрения образования простых сахаров из полисахаридов.

Кроме того, так как спирт образуется в процессе брожения из простых углеводов, нами оценивалось количество простых углеводов, перешедших в раствор, по редуцирующей способности экстрактов.

В связи с вышесказанным при выборе экстрактов, которые сбраживались на спирт, были приняты во внимание экспериментальные данные, полученные авторами ранее по определению активной кислотности и редуцирующей способности этих экстрактов.

Результаты определения углеводного группового состава исходного материала приведены в таблице 1.

Таблица 1– Групповой состав исходного сырья

Группы веществ	Содержание в пересчете на сухую массу выжимок, %
Моносахариды	7,5
Гемицеллюлоза В	4,5
Гемицеллюлоза А	0,5
Пектиновые вещества	5,7
Водорастворимые полисахариды	6,5
Целлюлоза	23,5

Данные таблицы 1 свидетельствуют, что в исходном материале содержится значительное количество углеводов. Также высокое содержание моносахаридов, которые могут сбраживаться непосредственно на спирт.

В исходном сырье содержится существенное количество углеводов. Но большая их часть представлена полисахаридами, которые непосредственно не могут быть сброжены на этиловый спирт.

В процессе водной субкритической экстракции эти полисахариды подвергаются гидролизу с образованием моносахаридов. При этом в исходных ВВ значительная часть полисахаридов – легкогидролизуемые вещества (гемицеллюлозы, водорастворимые полисахариды, пектиновые вещества). При гидролизе полисахаридов масса полученных сахаров еще более увеличивается за счет присоединенной воды. Катализаторами гидролиза являются органические кислоты как содержащиеся в исходном сырье, так и образующиеся в процессе экстракции.

В технологическом аспекте показатель активной кислотности важен не только с каталитической точки зрения. Он определяет рН экстракта, а, следовательно, количество и последовательность операций по подготовке экстракта к сбраживанию.

Известно, что при промышленном гидролизе древесины разбавленной серной кислотой методом перколяции количество кислоты составляет 0,3–0,7 % масс [22]. Кроме того, во время гидролиза древесины в результате распада сахаров образуются органические кислоты в количестве 0,3–0,5 % масс. от гидролизата в пересчете на серную кислоту. Сумма ионов H^+ катализатора (серной кислоты) и органических кислот соответствует рН раствора на выходе из гидролизатора – 1,0–1,2. Для субкритической экстракции ВВ количество титруемых (активных)

ионов H^+ для разных условий в пересчете на рН приведены в таблице 2.

Большая кислотность у экстрактов, полученных при гидромодуле 1:5. Это объясняется гидролизом полисахаридов и разложением сахаров с образованием сильных органических кислот.

Таблица 2 – Количество ионов H^+ в экстрактах

Температура, °С	Время экстракции, мин	рН для гидромодуля	
		1:5	1:10
140	30	1,06	1,36
140	60	0,99	1,32
140	90	0,99	1,33
150	30	1,03	1,31
150	60	0,92	1,27
150	90	0,90	1,21
160	30	1,00	1,28
160	60	0,90	1,26
160	90	0,88	1,21

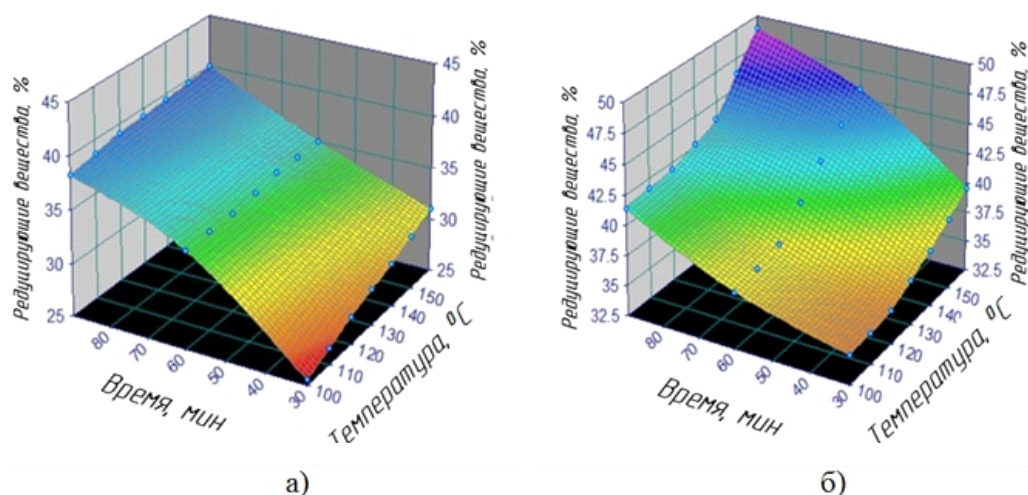
При меньшем гидромодуле концентрация сахаров в растворе больше, соответственно и скорость разложения выше. Повышается титруемая кислотность экстракта.

Несмотря на то, что кислотность при гидромодуле 1:10 меньше чем 1:5, показатель рН при гидромодуле 1:10 сопоставим с рН при катализируемом разбавленной серной кислотой гидролизе древесины [22], что приводит к активному катализу гидролиза полисахаридов ВВ.

Что касается выхода редуцирующих веществ, то для каждого гидромодуля с увеличением температуры и времени выдержки происходит их увеличение. Причем выход для гидромодуля 1:10 при соответствующих температурах и времени выдержки значительно выше (на 20–30 %), чем для гидромодуля 1:5. Это объясняется высокой скоростью разнообразных химических превращений образующихся сахаров в растворах с относительно высокой концентрацией экстрагируемых веществ.

Поверхности отклика выхода образующихся редуцирующих веществ от времени, температуры и гидромодуля представлены на рисунке 1.

Сбраживание на этиловый спирт проводили для экстрактов, показавших наибольшую редуцирующую способность. Таким образом, сбраживались экстракты, полученные при температуре 140 и 160 °С и гидромодуле 1:10. На рисунке 2 представлены количественные результаты сбраживания экстрактов.



а) при гидромодуле 1:5, б) при гидромодуле 1:10

Рисунок 1 – Поверхность отклика выхода редуцирующих веществ

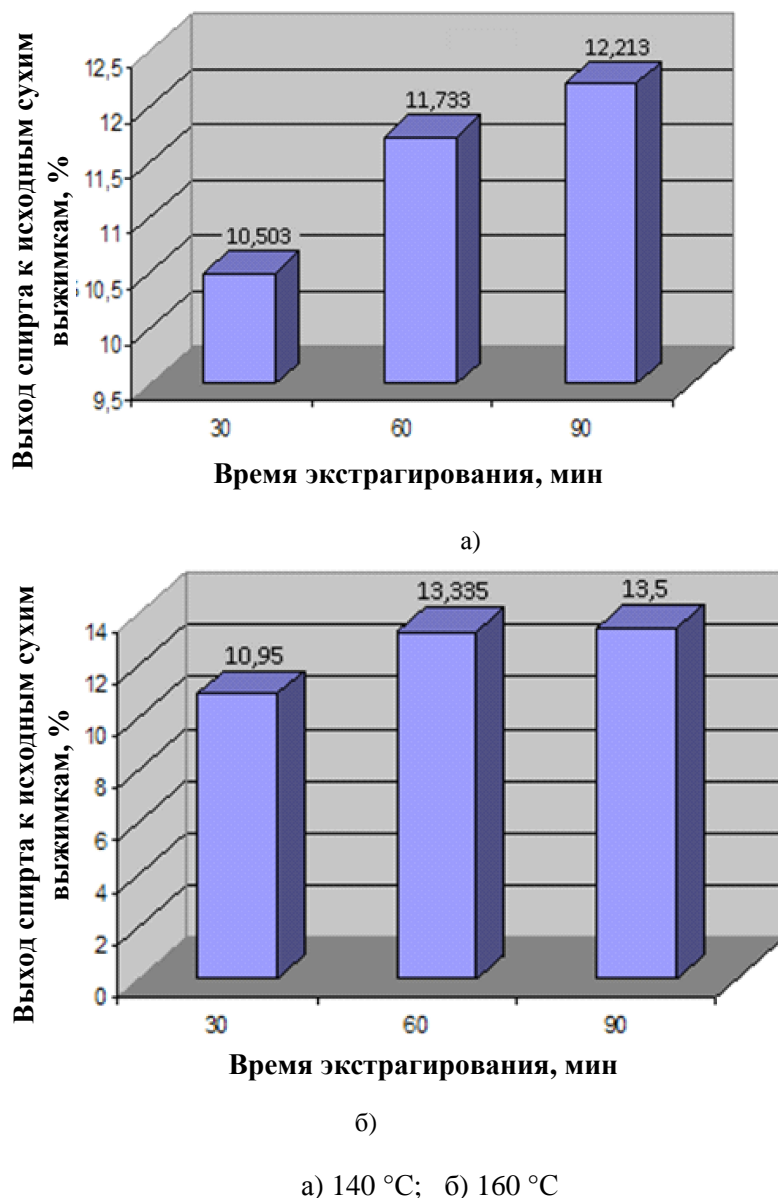


Рисунок 2 – Результаты сбраживания экстракта виноградных выжимок

Сбраживание полученных экстрактов показало следующие результаты:

- при рН меньше 3,9 развивается преимущественно пропионовое брожение. При температуре 30 °С и ниже бактерии пропионового брожения разлагают соли винной кислоты на уксусную, пропионовую кислоты и CO₂. Это брожение развивается в сильноразбавленных экстрактах (~2 % сухих веществ) даже при температуре 10 °С. Также отмечалось развитие плесневых грибов;

- при рН 4,0–5,2 для экстрактов, полученных при низких температурах, развивается спиртовое брожение. При долгом стоянии экстрактов отмечается развитие плесневых грибов. Предварительно можно принять оптимальные параметры при температуре 27–33 °С и рН 4,2–4,8;

- для всех экстрактов, полученных при 160 °С, и экстрактов, полученных при температуре 140 °С и времени выдержки 1,0 и 1,5 ч, сбраживания не происходит ни при каком рН. На этих экстрактах развиваются плесневые грибы, но не так активно, как в предыдущих случаях. Это объясняется сильной загрязненностью экстрактов продуктами распада сахаров. Продукты распада сахаров (фурфурол, оксиметилфурфурол, муравьиная кислота и др.) угнетают развитие микроорганизмов;

- наибольший выход экстрактивных веществ (прежде всего за счет сахаров и продуктов их распада) наблюдается при высоких температурах. Но при этом происходит загрязнение раствора сахаров вредными для жизнедеятельности микроорганизмов веществами. К ним по результатам эксперимента, а также литературным данным можно отнести: 1) органические кислоты – уксусная, муравьиная, леволиновая, пропионовая, уроновые, смоляные и высшие жирные кислоты; 2) продукты разложения сахаров и побочные продукты гидролиза: фурфурол; оксиметилфурфурол, метиловый спирт; формальдегид, ацетон и др; 3) коллоидные вещества – лигниновые и гуминовые; находясь в экстрактах в виде тонкодисперсных коллоидных веществ, они могут адсорбироваться на поверхности дрожжевой клетки, уменьшая ее активную поверхность и тормозя процесс ее обмена. В состав экстрактов входят также минеральные вещества.

Как и следовало ожидать, наибольший выход спирта-сырца имеет место для экстракта, полученного при температуре 160 °С и времени экстрагирования 90 мин. При этих условиях его количество составляет ~ 160 (л абсолютного спирта)/(т абсолютно сухих выжимок).

Заключение

Наиболее ценными продуктами, получаемыми при комплексной переработке виноградных выжимок и дрожжевых осадков, являются винная кислота и ее соли, а также этиловый спирт. По своим физическим свойствам он не отличается от этилового спирта, полученного из другого пищевого сырья (зерна, картофеля, сахарной свеклы).

Сбраживание экстрактов виноградных выжимок на спирт-сырец показало высокие результаты, сопоставимые с переработкой растительного сырья методом высокотемпературного гидролиза. Например, выход 100 %-го этилового спирта при гидролизе хвойной древесины разбавленным раствором серной кислоты составляет 150–180 л/(т абсолютно сухой древесины) [22].

Полученный спирт-сырец для применения в пищевых целях необходимо дополнительно очистить ректификацией. При этом его выход уменьшится на 5–8 % [29]. Но даже с учетом потерь на очистку полученные количества этилового спирта являются достаточно высокими для растительного сырья, перерабатываемого методом высокотемпературного гидролиза без добавок внешних катализаторов (кислот – серной, соляной и др.).

Таким образом виноградные выжимки, экстрагированные субкритической водой, являются ценным продуктом для получения спирта-сырца и пищевого этилового спирта.

Литература

- 1 Сердюк, А.М. Генфонд і здоров'я населення: методологія оцінки ризику від мутагенів довкілля, напрямки профілактики генетично обумовленої патології // А.М. Сердюк, О.І. Тимченко, Н.Г.Гойда, О.І.Турос та співавт. – К.: ІГМЕ АМН України, 2003. – 190 с.
- 2 FAOSTAT (2011). FAO Statistical Database, <<http://www.faostat.fao.org>>.
- 3 Авидзба, А.М. Программа развития виноградарства и виноделия в Украине до 2025 года / Виноградарство. – 2009. – № 9. – С. 5–8.
- 4 Вторичное сырье винодельческой промышленности <http://vinonadomy.ru/vtorichnoe-syire-vinodelcheskoj-promyshlennosti?page=3>
- 5 Денщиков, М. Т. Отходы пищевой промышленности и их использование / Денщиков М. Т. – М.: Пищепром, 1963. – 615 с.
- 6 Кондратьев, Д.В. Разработка способов получения экстрактов из виноградных выжимок и их применение в технологии хлебобулочных изделий профилактического назначения: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.18.01/ Дмитрий Владимирович Кондратьев. – Пятигорск, 2009. – 21 с.
- 7 Иванникова, Т.В. Товароведные и технологические свойства замороженных ягод винограда, создание новых продуктов десертного направления: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.18.15, 05.18.07 / Т. В. Иванникова. – Москва, 2002. – 19 с.
- 8 Рамазанов, О.М. Влияние периодических обработок высокими дозами CO₂ на сохраняемость винограда при хранении в Дагестане: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.18.01 / О. М. Рамазанов. – Махачкала, 2002. – 21 с.
- 9 Hancock, J. Effect of Cultivar, Controlled Atmosphere Storage, and Fruit Ripeness on the Long-term Storage of Highbush Blueberries. J. HortTechnology 18 (2): 199–205.
- 10 Harb, J.Y. Controlled atmosphere storage of highbush blueberries cv. Duke. European J. Hort. Sci. 69:66–72.

- 11 Поперечный, А.Н. Сушка пищевого растительного сырья в центробежном псевдоожоженном слое / А.Н. Поперечный, И.В. Жданов // Хранительна наука, техника и технологии: Научни труд. – Пловдив: Университет по хранителни технологии, 2007. – Том LIV, Св.3, VolumeLIV, Issue 3. – С. 137–141.
- 12 Lohachoompol, V. The Change of Total Anthocyanins in Blueberries and Their Antioxidant Effect After Drying and Freezing. *J. BiomedBiotechnol* (5): 248–252.
- 13 Филонова, О.В. Разработка методики экстракции дигидрокверцетина из древесины лиственницы в среде субкритической воды / О.В. Филонова, С.Н.Борисенко, Е.В.Максименко, // *Сверхкритические флюиды: теория и практика.* – 2008. – Т. 3. – № 2. – С. 37–42.
- 14 Rangsiwong, P. Subcritical water extraction of polyphenolic compounds from terminaliachebularetz. fruits. *Separation and Purification Technology*, 66(1), 51–56 pp.
- 15 Shalmashi, A. Subcritical water extraction of caffeine from black tea leaf of iran. *Journal of Food Process Engineering*, 31(3), 330–338pp.
- 16 Rodriguez-Meizoso, I. Subcritical water extraction of nutraceuticals with antioxidant activity from oregano.chemical and functional characterization. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 41(5), 1560–1565 pp.
- 17 Khuwijitjaru, P. Subcritical water extraction of flavoring and phenolic compounds from cinnamon bark (cinnamomumzeylanicum). *Journal of Oleo Science*, 61(6), 349–355 pp.
- 18 Singh, P. P. Subcritical water extraction of functional ingredients and glycoalkaloids from potato peel.University of Alberta (Canada). ProQuest Dissertations and Theses, 196 p.
- 19 SabihaHanim, S. Effects of temperature, time and pressure on the hemicelluloses yield extracted using subcritical water extraction. *Procedia Engineering* 42 (2012). 20th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2012 25 – 29 August 2012, Prague, Czech Republic, 562 – 565pp. 1877–7058 © 2012 Published by Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.proeng.2012.07.448.
- 20 Phattarakorn, R. Subcritical water extraction of polyphenolic compounds from *Terminaliachebula* Retz. Fruits.*Journal Separation and Purification Technology* 66 (2009) 51–56 pp.
- 21 Лекарь, А.В. Извлечение биофлаваноида-кверцетина из растительного сырья в среде субкритической воды / А.В.Лекарь, С.Н.Борисенко, Е.В.Максименко, В.И.Минкин// *Сверхкритические флюиды: теория и практика.*– 2008.– Т.3. – № 2. – С. 33–36.
- 22 Славянский, А. К *Химическая технология древесины* / Славянский А. К., Шарков В. И., Ливеровский А. А. и др. – М.: Гослесбумиздат, 1962. – 576 с.
- 23 Донченко, Л. В. *Технология пектина и пектинопродуктов* / Л. В. Донченко. –М. : ДеЛи, 2000. – 255 с.
24. Прибор для определения влажности виноградной выжимки, <http://eniw.ru/pribor-dlya-opredeleniya-vlazhnosti-vinogradnoy-vyzhimki.htm>
25. Александров, А.А. *Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара: Справочник.* М.: Издат МЭИ, – 1999. – 168 с.
26. Оленников, Д. Н. Методика количественного определения группового состава углеводного комплекса растительных объектов / Оленников Д. Н., Танхаева Л. М. // *Химия растительного сырья.* – 2006. – № 4. – С. 29–33.
27. Оболенская, А. В. *Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы* / А. В. Оболенская, Ельницкая З. П., Леонович А. А. – М.: Экология, 1991. – 320 с.
28. Плешков, Б. П. *Практикум по биохимии растений* / Плешков Б. П. – М.: Колос, 1976. – 256 с.
29. *Справочник по производству спирта. Сырье, технология и технохимконтроль* / Яровенко В. Л., Устинников Б. А., Богданов Ю. П., Громов С. И. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. – 331 с.

Поступила в редакцию 28.04.2017