

1. резко нарушалась цветность окраски нативного исходного ФП (в реакции с раствором  $FeCl_3$ ) для ключевой танинсодержащей фракции;

2. часть фракций, составляющие исходные БАВ ФП, показала необратимую сорбцию (примерно 20-25%) при использовании системы элюентов работы [5];

3. полное и быстрое элюирование (всего 17-20 фракций) исследуемых ключевых БАВ ФП копеечника забытого происходило лишь при использовании в качестве элюента насыщенного раствора буры (элюент Кузнецова-Халахина).

Объяснить наблюдаемые феномены можно, если предположить, что элюент Кузнецова-Халахина эффективно видоизменяет исходную нативную структуру БАВ исследуемого ФП копеечника забытого (*H. neglectum*), возможно по принципу супрамолекулярного взаимодействия, или образует неизученный боратный комплекс с ключевым типом БАВ (олигомерными танинами). Хорошо известно, по данным [8], что существует целый раздел аффинной хроматографии, называемый борлигандная хроматография. Как правило, применяемая в нем в качестве концевой лиганда аффинного адсорбента м-аминофенилборная кислота, легко образует достаточно стабильные комплексы с вицинальными гидроксогруппами хроматографируемых объектов (различные углеводы, их гликозиды, лекарственные средства на их основе и др.).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе впервые экспериментально доказан феномен изменения нативных свойств БАВ (реакция с раствором  $FeCl_3$ ) ФП копеечника забытого при хроматографировании на СФД-20 в условиях десорбции с элюентом Кузнецова-Халахина (насыщенный раствор буры, рН 9,2).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Неретина О.В., Громова А.С., Луцкий В.Н., Семенов А.А. // Раст. ресурсы. Вып.4. 2004.-111-137с.
2. Лекарственное сырье растительного и животного происхождения. Фармакогнозия; учебное пособие / Под ред. Г.П. Яковлева. – СПб.: Спец. лит., 2006.-845с.
3. Неретина О.В. Химический состав экстрактивных веществ копеечника щетинистого. / Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Иркутск, 2004.-156с.
4. Hai L.Q. ets. // Yao Xue Xue Bao. 2003 Aug;38(8):592-595p.
5. Кузнецов П.В., Федорова Ю.С., Сухих А.С. // Вестник РАЕН (ЗСО). Вып.11.-2009.-185-189с.
6. Хенке Х. Жидкостная хроматография. Техносфера. 2009. 264с.
7. Кузнецов П.В. Эпоксидированные адсорбенты аффинного типа в исследовании физиологически активных веществ. Кемерово. Кузбассвузиздат.-2002.-104с.
8. Handbook of Affinity Chromatography. Second Edition by D.S. Hage. - Taylor Francis.-944p.

## УТИЛИЗАЦИЯ ПШЕНИЧНЫХ ОТРУБЕЙ В НАТУРНОМ И МОДЕЛЬНОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ

И.Н. Охтеменко, О.Ю. Сартакова, Е.А. Сартакова

*Исследовано действие различных химических отбеливателей на пшеничные отруби и показана нецелесообразность их использования. Как более перспективный метод утилизации пшеничных отрубей проведен ферментативный гидролиз крахмала пшеничных отрубей с последующим сбраживанием гидролизата до этанола. Последующей ректификацией бражки получен 96 % этанол. Проведено математическое моделирование процесса периодической ректификации и найдены оптимальные параметры технологического процесса.*

## ВВЕДЕНИЕ

Пшеничные отруби – ценный пищевой

продукт. В настоящее время их широко используют в натуральном виде в качестве пищевой добавки в продукты питания [1-3]. От-

руби, перемолотые вместе с зерном, обогащают муку ценными белками, витаминами группы В, клетчаткой, минералами. Но, к сожалению, такая белково-витаминная мука имеет очень темный цвет и не удовлетворяет требованиям стандартов по такому показателю как белизна. Это существенно влияет на потребительский спрос и цену продукта. Для улучшения качества пшеничной муки в таком случае добавляют отбеливатели на основе перекиси бензоила или предварительно отбеливают зерно уксусной кислотой, либо хлорсодержащими отбеливателями.

Пристальный интерес к использованию растительного сырья в последнее время проявляет биоэнергетика [4-6]. Биотехнологической основой производства этилового спирта для топлива (также как и в технологии пищевого спирта) служат процессы конверсии высокомолекулярных полимеров растительного сырья для последующей микробной трансформации сахаров в этанол или бутанол. Осахаривание крахмала растительного сырья под действием ферментов хорошо изучено для картофеля, пшеничной и ржаной муки [7,8]. По содержанию углеводов отруби ненамного уступают пшеничной муке. Но если в муке основная часть углеводов присутствует в виде крахмала, то в отрубях значительная часть углеводов содержится в виде клетчатки.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Отбеливание белково-витаминной муки и пшеничных отрубей различными отбеливателями.*

Газообразный хлор синтезировали по известной реакции диоксида марганца с концентрированной соляной кислотой [9].

Для отбеливания газообразным хлором навески муки и отрубей помещали в бьюксы с крышками, затем бьюксы заполняли хлором, плотно закрывали и интенсивно встряхивали в течение 15-20 минут. Для увеличения влажности муки и отрубей к навеске добавляли точно отмеренное количество дистиллированной воды или раствора 0,1N HCl. После чего навеску тщательно растирали до полного устранения комков. Нагрев образцов проводили при закрытых крышках в сушильном шкафу до температуры 40°C.

Для отбеливания с помощью перекиси бензоила сухие навески муки и отрубей перемешивали с порошкообразным отбеливателем и выдерживали 12-24ч при комнатной температуре или при нагревании.

Отбеливание гипохлоритом кальция, пе-

рекисью водорода, уксусной кислотой и лимонной кислотой проводили действием водных растворов на образцы муки и отрубей.

Изменение окраски образцов определяли визуально.

*Ферментативный гидролиз крахмала пшеничных отрубей.* Процесс ферментативного гидролиза проводили на рабочей установке, основой которой являлась планетарная мешалка MOLTEN MILANO с герметичным рабочим объемом и регулируемым числом оборотов. В рабочем режиме число оборотов мешалки составляло 20 об/мин. Применение планетарной мешалки позволяет даже при небольшом числе оборотов эффективно проводить перемешивание вязкой, склонной к комкообразованию, среды. Температура процесса (60±2)°C поддерживалась системой автоматического регулирования. В качестве растворителя использовали водопроводную воду, соотношение субстрат : растворитель 1:3.

Воду нагревали до 60°C, затем в нее при интенсивном перемешивании засыпали пшеничные отруби и с этого момента начинался процесс гидродинамической обработки замеса, который проводили в течение 7,5ч. Затем замес подвергали инактивации (для подавления молочнокислого брожения) путем повышения температуры до 90°C и последующего охлаждения. После чего в замес вводили солодовое молоко (3% солода от количества субстрата) и проводили осахаривание в течение 6,5ч.

Измерение количества глюкозы в гидролизате проводили по стандартной методике [10], отбирая пробы образца через определенные промежутки времени.

*Получение этилового спирта из гидролизата и ректификация полученного продукта. Моделирование и оптимизация процесса ректификации.*

Мезофильным сбраживанием гидролизата при температуре  $t = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 48 часов получили бражку с концентрацией этанола около 5%. Затем бражку центрифугировали, а фугат подвергали простой перегонке. Концентрация этанола в дистиллате при этом повышалась до 13 %. С целью получения 96% этанола дистиллат ректифицировали на лабораторной установке периодического действия со следующими характеристиками: высота ректифицирующей части 1.5 м, диаметр 0.02 м, колонна заполнена стеклянной насадкой. В результате разгонки при постоянном флегмовом числе  $R = 20$  был получен дистиллат с концентрацией этанола в нем 96%, что соответствует составу азеотропа этанол-вода при давлении  $P=760$  мм

рт. ст. Выход этанола составил 80% от исходного содержания спирта в загрузке.

Параметрическую оптимизацию периодической ректификации при атмосферном давлении провели в вычислительном эксперименте, с использованием программного модуля НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Москва.

Литературные данные по парожидкостному равновесию в системе этиловый спирт – вода [11]. подвергались математическому описанию с помощью уравнения Вильсона. Параметры бинарного взаимодействия определяли в предположении идеальности паровой фазы. Зависимость упругости пара индивидуальных веществ от их температур кипения моделировалась уравнением Антуана. Результат математического описания - параметры бинарного взаимодействия, а также критические параметры (критическое давление; критическая температура; мольный объем; фактор ацентричности) исследуемой смеси были использованы в расчете процесса ректификации.

Критерием оптимизации режима работы ректификационной колонны принят минимум энергозатрат при заданном качестве продуктов разделения – состав дистиллата не менее 95 % масс. этилового спирта при максимально возможном его выходе. Оптимизируемыми параметрами колонн являлись: общая эффективность колонны (число теоретических тарелок) –  $n_{т,т}$ ; флегмовое число -  $R$ ; время процесса –  $t$ .

При выборе рекомендуемых режимов работы периодической ректификационной колонны (с загрузкой 1000 кг, составом исходной смеси: 13 % масс – этиловый спирт, 87 % масс – вода) было рассмотрено несколько вариантов, отличающихся диаметром колонны  $d = 200$  мм, 400 мм и числом теоретических тарелок  $n_{т,т} = 10, 20$ . Флегмовое число  $R$  во всех вариантах варьировалось от 1 до 20.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основной красящий пигмент отрубей – каротиноиды, в молекуле которых имеется большая сопряженная система двойных связей, придающая этим соединениям коричнево-оранжевую окраску (хромофорная группа) [12]. Во всех случаях под действием хлора происходило изменение окраски образца: светло коричневая фракция муки становилась темнее, а серая фракция – светлее. Чем интенсивнее проводили процесс (повышение температуры, увеличение содержания влаги

и кислоты), тем более яркой получались окраска. Окраска отрубей изначально более темных, чем мука, под действием хлора становилась еще интенсивнее (таблица 1).

Аналогичные результаты были получены при действии водного раствора гипохлорита кальция на муку и отруби.

Такие результаты можно объяснить получением ярко окрашенных хлорсоединений с пигментами оболочек зерна. Хотя фракция муки из центральной части зерна и мука высшего сорта под действием хлора теряет серый оттенок и становится белой.

Под действием перекиси бензоила наблюдалось изменение окраски отрубей и муки до светло-коричневого и коричневого цвета. Присутствие кислоты в этом случае замедляет процесс окисления.

Действие перекиси водорода на образцы требует более детального изучения.

Использование уксусной кислоты и лимонной кислоты в качестве отбеливателей так же привело к потемнению окраски образцов.

Для обесцвечивания каротиноидов, содержащихся в отрубях, необходимо разрушить хромофорную группу, состоящую из 9-13 сопряженных двойных связей. Действие вышеуказанных окислителей не привело к желаемому результату. Возможно, что для этого требуются более жесткие условия (высокие температуры, большие концентрации реагентов, использование катализаторов), что приведет к разрушению не только пигментов, но и всех других компонентов муки. Таким образом, улучшение качества белково-витаминной муки путем химического отбеливания, не только неэкологично, но и нецелесообразно.

Утилизация пшеничных отрубей путем проведения ферментативного гидролиза крахмала, на наш взгляд, имеет очень хорошие перспективы. В ходе проведения пробного процесса на пилотной установке мы исследовали динамику накопления глюкозы (рисунок 1). Высокий процент конверсии крахмала наблюдался уже на стадии гидродинамического замеса. Действием фермента (солада) получен гидролизат с содержанием глюкозы 5,1% (масс.). Оптимизация параметров процесса (температура, время, вид фермента) может привести к увеличению выхода глюкозы и снижению затрат.

Содержание глюкозы в гидролизате оказалось достаточным для его последующего сбраживания и получения спиртосодержащего продукта.

Таблица 1

Действие отбеливателей на витаминно-белковую муку и пшеничные отруби

Вид образца	Масса навески, г	Содержание воды, %масс.	Содержание кислот, %масс.	Отбеливатель	Температура С°	Время отбеливания, ч	Цвет
1.Мука	10,7023	12	—	Cl <sub>2</sub> (газ)	20	12	Светло-желтый
2.Мука	9,7719	12	—	Cl <sub>2</sub> (газ)	40	1	Желтый
3.Мука	11,8965	15,5	—	Cl <sub>2</sub> (газ)	40	1	Оранжевый
4.Мука	9,1732	17,4	0,022	Cl <sub>2</sub> (газ)	40	1	Ярко-оранжевый
5.Отруби	4,8709	12	—	Cl <sub>2</sub> (газ)	40	1	Чуть темнее
6.Отруби	6,1087	24,4	0,052	Cl <sub>2</sub> (газ)	40	1	Ярко-оранжевый
7.Мука	5,0000	более 60	—	Ca(ClO) <sub>2</sub>	20	0,5	Горчичный
8.Отруби	5,0163	более 60	—	Ca(ClO) <sub>2</sub>	20	0,5	Горчичный
9.Мука	5,0000	более 60	4,5	CH <sub>3</sub> COOH	20	0,5	Коричневый
10.Отруби	4,9762	более 60	4,5	CH <sub>3</sub> COOH	20	0,5	Коричневый
11.Мука	5,0000	более 60	3,2	Лимонная кислота	20	0,5	Светло-коричневый
12.Отруби	5,4731	более 60	3,4	Лимонная кислота	20	0,5	Коричневый
13.Мука	5,0000	более 60	—	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20	0,5	Белорозовый <sup>а</sup>
14.Мука	5,0000	более 60	0,072	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20	0,5	Белорозовый <sup>а</sup>
15.Отруби	5,2963	более 60	—	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +NH <sub>3</sub>	20	0,5	Желтый
16.Отруби	5,3761	более 60	—	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20	0,5	Бежевый
17.Мука	9,5887	12	—	Перекись бензоила <sup>б</sup>	20	24	Без изменения
18.Мука	8,5655	21,2	—	Перекись бензоила <sup>б</sup>	20	24	Чуть темнее
19.Мука	8,5655	21,2	—	Перекись бензоила <sup>б</sup>	40	1	Светло-коричневый
20.Мука	20,0016	16,3	0,017	Перекись бензоила <sup>б</sup>	40	1	Чуть темнее
21.Отруби	10,9218	12	—	Перекись бензоила <sup>б</sup>	20	24	Без изменения
22.Отруби	8,0300	19,9	—	Перекись бензоила <sup>б</sup>	20	24	Чуть темнее
23.Отруби	8,0300	19,9	—	Перекись бензоила <sup>б</sup>	40	1	Коричневый
24.Отруби	20,5317	15,7	0,016	Перекись бензоила <sup>б</sup>	40	1	Чуть темнее
25.Мука в.сорт	3,5570	12-15	—	Cl <sub>2</sub> (газ)	20	0,5	Чуть светлее

а – изменение окраски под действием H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> визуально определялось довольно сложно из-за вспенивания реакционной массы; б – содержание перекиси бензоила во всех пробах 0,08-0,05% (масс.).

Анализ расчетов периодической ректификации показал, что при диаметре  $d = 200$  мм и числе теоретических тарелок  $n_{т.т} = 10$  не удастся получить дистиллат заданного качества, увеличение  $n_{т.т}$  до 20 приводит к достижению кондиции дистиллата при  $R = 15$  и 20. Увеличение диаметра колонны

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2009

до 400 мм существенно сокращает время протекания процесса. Удовлетворительные результаты были получены при следующих характеристиках колонны – диаметре  $d = 400$  мм, числе теоретических тарелок  $n_{т.т} = 20$ . Графическая зависимость результатов оптимизации данного варианта, по-

звляющего получить продукт заданного качества при минимальных потерях целевого компонента в кубе, представлена на рисунке 2.

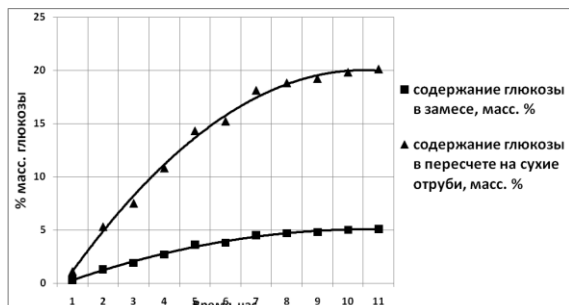


Рисунок 1. Кинетика конверсии крахмала в глюкозу в процессе гидролиза пшеничных отрубей

Графическая интерпретация процесса демонстрирует, следующие закономерности - технологические режимы работы периодической ректификационной колонны, обеспечивающие хороший выход продукта и его требуемое качество, являются режимы с флегмовыми числами  $R = 10$ ,  $R = 15$ ,  $R = 20$ .

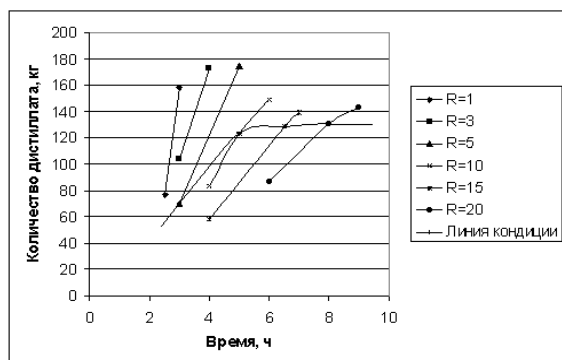


Рисунок 2. Зависимость количества дистиллата во времени при разных R

При этом, повышение флегмового числа от 10 до 15 увеличивает время работы колонны на 1,5 часа, а выход продукта на 6%. Дальнейшее повышение флегмового числа от 15 до 20 так же увеличивает время работы на 1,5 часа, однако выход дистиллата при равном его качестве остается практически неизменным. Повышение флегмового числа от 15 до 20 считаем нецелесообразным в виду неоправданных энергозатрат. Таким образом, оптимальным вариантом является технологический режим работы периодической ректификационной колонны с диаметром  $d = 400$  мм и числом теоретических тарелок  $n_{т.т} = 20$ , позволяющий получить этиловый спирт в дистиллате необходимого качества с максимальным выходом

99 % за время разгонки  $t = 6,5$  часов при флегмовом числе равном  $R = 15$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что улучшение качества белково-витаминной муки путем химического отбеливания, не только неэкологично, но и нецелесообразно.

Ферментативный гидролиз крахмала пшеничных отрубей протекает с меньшей конверсией углеводов по сравнению с пшеничной и ржаной мукой, но значительно более низкая стоимость сырья привлекает интерес к этому процессу. Один из возможных вариантов использования гидролизата – производство этанола.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Захарова Л.М. // Технология и техника пищевых производств: Сборник научных работ / Кемер. Технол. Ин-т пищ. Промти.-Кемерово, 2004.- С.101-105
2. Крутов Е.А., Остроумова Т.А. // Продукты питания и рационального использования сырьевых ресурсов. -2002.-№4.-С.16.
3. Способ получения белкового продукта из отрубей: Пат.2250026 Россия, МПК (7) А 23 J1/12; Колпакова В.В., Зайцева Л.В., Смирнов Е.А. -№2002132034/13; Заявл.28.11.2002 Опул. 20.04.2005.
4. Римарева Л.В. // Производство спирта и ликероводочных изделий. – 2007.- №3. - С.4-5
5. Драчева Л.В. // Производство спирта и ликероводочных изделий. -2007.- №2 - с.40-41.
6. Степаненко П. // The Chemical Journal.- 2008.- №10.- С.30-33
7. Бородина З.М. Исследование процесса ферментативного гидролиза крахмала при производстве глюкозы. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн.наук. М., 1975.
8. Фертман Г.И., Шойхет М.И. Технология продуктов брожения. Учеб. пособие для техникумов. – М.: Высш. шк.,- 1976.
9. Ф.М. Рапопорт, А.А. Ильинская. Лабораторные методы получения чистых газов. М.: Госхимиздат, 1963.
10. ГОСТ 5672-68 Хлеб и хлебобулочные изделия. Методы определения массовой доли сахара.
11. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. Справочное пособие. кн.1,- М.,Л.: Наука, 1966,- 642 с.
12. Терней А. Современная органическая химия.т.2.- М.:Мир.-1981. - С.543.