

## ENERGY AND MATERIAL TRANSFORMATIONS IN FERMENTATION TECHNOLOGY

O. Shevchenko, A. Sokolenko, K. Vasilkovsky, S. But

National University of Food Technologies

---

**Key words:**

*Fermentation medium of  
Mass and energy transfer  
Bacteria  
Process  
Transformation  
Anaerobic technology  
Entropy  
Thermodynamics*

**Article history:**

Received 12.05.2017  
Received in revised form  
05.06.2017  
Accepted 21.06.2017

**Corresponding author:**

O. Shevchenko

**E-mail:**

[npuht@ukr.net](mailto:npuht@ukr.net)

---

**ABSTRACT**

The article presents the results of studies of the peculiarities of fermentation of sugar-containing media of alcohol, brewing and wine industries. It is shown that the limitation of fermentation intensity is related to the physico-chemical properties of yeasts of saccharomycetes. A generalized deterrent factor of fermentation processes in the form of osmotic pressures based on the superposition principle is proposed for use. This takes into account the components of the osmotic pressure caused by dissolved sugars, synthesized alcohol, carbon dioxide and other substances present. Calculated results of initial, intermediate and final osmotic pressures, calculation algorithm, graphic illustrations and their analytical generalizations, methods for stabilizing osmotic pressures at subcritical levels and data relating to energy transformations with allowance for entropy losses are presented.

---

**DOI:** 10.24263/2225-2924-2017-23-4-13

---

## ЕНЕРГОМАТЕРІАЛЬНІ ТРАНСФОРМАЦІЇ В БРОДИЛЬНИХ ТЕХНОЛОГІЯХ

О.Ю. Шевченко, А.І. Соколенко, К.В. Васильківський, С.А. Бут

Національний університет харчових технологій

*У статті наведено результати досліджень особливостей збродження цукровмістких середовищ спиртової, пивоварної, виноробної галузей. Показано, що лімітування інтенсивності бродіння пов'язано з фізико-хімічними властивостями дріжджів-цукроміцетів. Запропоновано до використання узагальнений стримуючий фактор процесів бродіння у формі осмотичних тисків на основі принципу суперпозиції. При цьому враховуються складові осмотичного тиску, викликаного розчиненими цукрами, синтезованими спиртом, діоксидом вуглецю та іншими наявними речовинами. Наведено розрахункові результати початкових, проміжних і кінцевих осмотичних тисків, алгоритм розрахунків, графічні ілюстрації та їх аналітичні узагальнення, методи стабілізації осмотичних тисків на докритичних рівнях і дані, що стосуються енергетичних трансформацій з урахуванням ентропійних втрат.*

**Ключові слова:** бродильне середовище, масо- і енергообмін, мікроорганізми, процес, трансформація, анаеробна технологія, ентропія, термодинаміка.

**Постановка проблеми.** Результати аналізу технологій бродіння в спиртовій, виноробній і пивоварній галузях показують спільність особливостей організації процесів, що їх супроводжують. Підготовка вхідних матеріальних потоків стосується оцукрювання крохмалевмісних складових у виробництві етилового спирту, одержання розчинів екстрактивних речовин у пивоварних технологіях і безпосереднього використання цукрів у виноградному суслі. Підготовлені таким чином матеріальні потоки в бродильних апаратах доповнюються дріжджовими культурами і після перебігу періодів лаг-фаз розпочинаються усталені процеси бродіння.

Відомо, що лаг-фази пов'язані з адаптацією дріжджів до нових умов і їх реакціями на осмотичні, температурні та хімічні шоки. При цьому осмотичні шоки на початку процесів визначаються наявністю розчинених цукрів та інших сухих речовин і основну їх частку складають цукри.

Концентрації цукрів та інших екстрактивних речовин визначають з урахуванням очікуваних кінцевих результатів. Такими результатами у спиртовій промисловості є гранична концентрація спирту в бражці, концентрація діоксиду вуглецю 10 г/л у виробництві шампанського або нормативні концентрації спирту і CO<sub>2</sub> у пивоварінні. В технологіях первинного виноробства в класичних схемах концентрації цукрів відповідають вхідним матеріальним потокам. Таким чином, початкові концентрації цукрів визначають початкові осмотичні тиски. З цієї точки зору найбільш вразливими є технології бродіння спиртової галузі через обмеження граничних осмотичних тисків за умовами бактеріостатичних ефектів по дріжджам. У цій галузі вимушені обмежуватися концентраціями спирту в бражці в межах 8...10%, а в технологіях виробництва шампанського за рахунок використання осмофільних дріжджів досягаються показники 11...12% [1; 2].

**Метою дослідження є** прогнозна оцінка максимально можливих накопичень етилового спирту в культуральних середовищах і перспективи удосконалення процесів бродіння.

**Викладення основних результатів дослідження.** До чинників впливу на осмотичні тиски, окрім розчинів цукрів і синтезованого спирту, додається складова, яка стосується розчиненого діоксиду вуглецю. Остання обмежується максимумом розчинності відповідно до закону Генрі на відміну від спирту, розчинність якого фізично не обмежується. За цією складовою обмеження настає через бактеріостатичні ефекти. Оскільки біохімічні трансформації в зброджуваних середовищах пов'язані з перетворенням кожної молекули глюкози в одну молекулу етилового спирту і дві молекули діоксиду вуглецю, то відповідно до рівняння Вант-Гоффа має місце безперервне зростання осмотичних тисків.

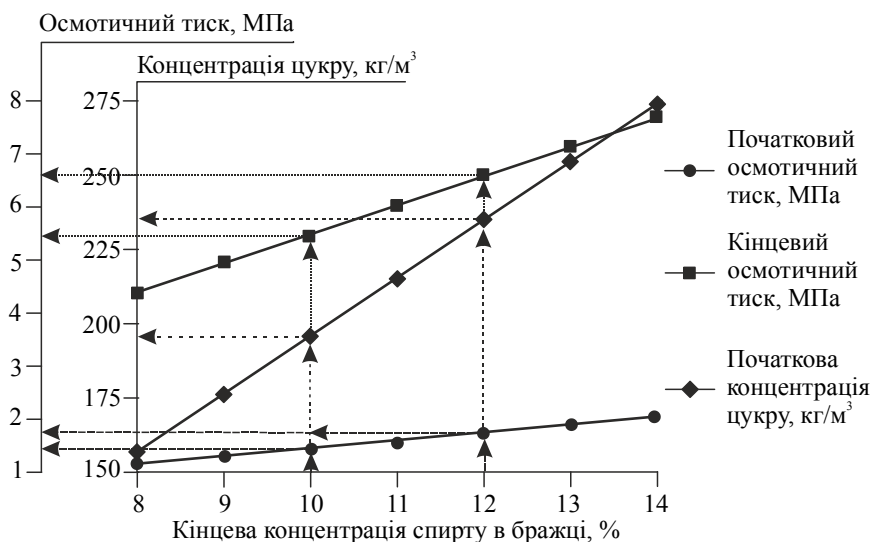
У табл. 1 і на рис. 1 відображені розрахункові дані, які стосуються початкових концентрацій цукру в бражках з розрахунку на кінцеві концентрації спирту, початкові та кінцеві значення осмотичних тисків. З наведених даних видно, що різниця між кінцевими і початковими осмотичними тисками

зростає зі збільшенням кінцевих концентрацій  $C_2H_5OH$ . В цьому аналізі алгоритм розрахунків передбачав таку послідовність (табл. 1).

*Таблиця 1. Початкові, кінцеві концентрації цукру і спирту та осмотичні тиски в середовищах*

Початкова концентрація цукру, $кг/м^3$	Початковий осмотичний тиск, МПа	Кінцева концентрація спирту, % мас.	Кінцевий осмотичний тиск, МПа
156,5	1,152	8	4,373
176,09	1,298	9	4,92
195,65	1,44	10	5,468
215,22	1,374	11	6,01
234,78	1,725	12	6,56
254,34	1,873	13	7,12
273,9	2,02	14	7,66

За показником кінцевої концентрації спирту в бражці визначалася початкова концентрація цукру в середовищі на основі закону Гей-Люссака, за яким маємо:



**Рис. 1. Графічні залежності початкового і кінцевого осмотичного тиску та початкової концентрації цукру від кінцевої концентрації спирту**

Наприклад, за кінцевої концентрації етилового спирту 8% його масова концентрація становитиме  $80 \text{ кг/м}^3$ , а початкова концентрація цукру  $m_{ц(п)}$  визначається з умови:

$$180 - 2 \cdot 46 \\ m_{ц(п)} - 80 ; \quad (2)$$

$$m_{ц(п)} = \frac{180 \cdot 80}{92} = 156,5 \text{ кг/м}^3, \quad (3)$$

де 180 і 46 — відповідно, молекулярні маси глюкози і етилового спирту.

Початковий осмотичний тиск створюється тільки розчином цукру, осмотичний тиск якого визначається залежністю:

$$\pi_{осм} = \frac{m_{ц}RT}{M_{ц}}, \text{ МПа}, \quad (4)$$

де  $m_{ц}$  — маса цукру;  $M_{ц}$  — молекулярна маса цукру;  $R$  — універсальна газова стала;  $T = 303 \text{ К}$  — абсолютна температура середовища.

З розрахунку на цукрозу з молекулярною масою  $M_{ц} = 342,3$  для початкової  $m_{ц} = 156,5 \text{ кг}$  в  $1 \text{ м}^3$  середовища отримуємо:

$$\pi_{осм} = \frac{156,5 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 303 \cdot 10^{-6}}{342,3} = 1,152, \text{ МПа}. \quad (5)$$

Кожному із значень кінцевої концентрації спирту відповідають початкові концентрації цукру, а кінцеві концентрації цукрів дорівнюють нулю. Тоді кінцевий осмотичний тиск розчину етилового спирту визначається його масовою концентрацією. В нашому випадку він складає  $80 \text{ кг/м}^3$ :

$$\pi_{осм(к)} = \frac{80 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 303 \cdot 10^{-6}}{46,07} = 4,373, \text{ МПа}. \quad (6)$$

Графічне відображення залежностей на рис. 1 дає змогу отримати їх математичну формалізацію у вигляді лінійних функцій.

Початкова концентрація цукру залежно від кінцевої концентрації спирту в бражці приводиться до такого виду:

$$c_{ц(п)} = 19,56 c_{сп(\%)}, \text{ кг/м}^3. \quad (7)$$

Аналогічно отримуємо для початкового осмотичного тиску:

$$\pi_{(п)} = 0,1447 c_{сп(\%)}, \text{ МПа} \quad (8)$$

і для кінцевого осмотичного тиску:

$$\pi_{(к)} = 0,546 c_{сп(\%)}, \text{ МПа}, \quad (9)$$

де  $c_{сп(\%)}$  — кінцева концентрація спирту в бражці, %.

Лінійний характер одержаних залежностей приводить до висновку про їх відповідність законам Рауля і Вант-Гоффа і до логічності зростання початкових і кінцевих осмотичних тисків розчинів і різниці між ними. Очевидно, що такий висновок відповідає феноменологічному аналізу щодо перебігу процесів у технологіях зброджування цукрів, а особливості матеріальних трансформацій відображаються графіками змін параметрів системи на рис. 1 та 2. На рис. 1 по горизонталі відкладено кінцеві концентрації спирту в бражці в діапазоні від 8 до 14%, а по вертикалі — відповідні їм початкові

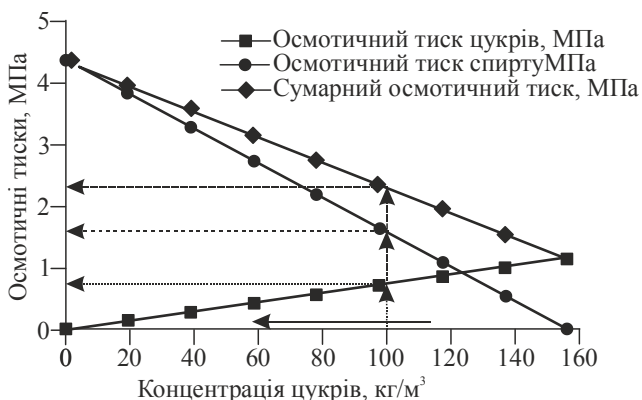
концентрації цукрів, початкові осмотичні тиски розчинів цукрів і кінцеві осмотичні тиски розчинів спирту.

Вирішення завдання пошуку параметрів такої системи дублюється рівняннями (7)—(9).

У табл. 2 та на рис. 2 наведено результати розрахунків, які стосуються змін осмотичних тисків у зброджуваних середовищах відповідно до змін концентрацій цукрів. Початкове значення осмотичного тиску визначається складовою цукру від  $156,5 \text{ кг/м}^3$ , яка надалі лінійно зменшується до показника близького до нуля, а осмотичні тиски розчинів спирту лінійно зростають. Загальний результат визначається сумою показників осмотичних тисків розчинів цукру і спирту.

**Таблиця 2. Динаміка зміни концентрацій зброджуваних цукрів і накопичуваного етилового спирту та осмотичних тисків середовищ**

Динаміка зміни концентрації цукрів, $\text{кг/м}^3$	Осмотичний тиск цукрів, МПа	Осмотичний тиск етилового спирту, МПа	Сумарний осмотичний тиск, МПа
156,5	1,152	0	1,152
136,94	1,008	0,546	1,554
117,38	0,864	1,093	1,96
97,81	0,72	1,64	2,36
78,26	0,576	2,19	2,77
58,69	0,432	2,73	3,165
39,13	0,288	3,28	3,568
19,056	0,144	3,83	3,972
0	0	4,37	4,373



**Рис. 2. Динаміка змін осмотичних тисків у зброджуваних середовищах відповідно до змін концентрації цукру**

В основу розрахункових даних, наведених в табл. 1 і 2, поставлена система відліку від значень масової кінцевої концентрації спирту у відсотках. Зміна цього показника на одиницю в бік зменшення приводить до зменшення осмотичного тиску розчину цукру на  $0,146 \text{ МПа}$  і для розчину спирту на  $0,547 \text{ МПа}$ . Збільшення початкового показника концентрації  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  на одиницю, відповідно, приводить до зростання осмотичних тисків на вказані величини.

Анаеробне бродіння супроводжується насиченням культурального середовища діоксидом вуглецю, рівень концентрації якого залежить від температури і парціального тиску. Оскільки газова фаза в середовищі представлена  $\text{CO}_2$ , то його парціальний і фізичний тиски збігаються. Окрім того, на додаток до тиску в газовому середовищі слід врахувати гідростатичні тиски.

Зростання температури культурального середовища знижує розчинність діоксиду вуглецю, а отже, при зниженні осмотичного тиску за цим показником і одночасно за фізичним законом Вант-Гоффа він збільшується. Однак за стабілізованої температури середовища, наприклад, на рівні  $30^\circ$  осмотичний тиск розчину  $\text{CO}_2$  наближається до значення 0,286 МПа. Останнє значення слід вважати опосередкованим у зв'язку з існуванням в середовищах вертикальних циркуляційних контурів. У зв'язку з цим і відповідно до принципу суперпозиції в динаміці зброджування середовищ загальний осмотичний тиск слід визначати сумою осмотичних тисків розчинених цукру, етилового спирту і діоксиду вуглецю.

Причинами утворення циркуляційних контурів у зброджуваних середовищах є синтез діоксиду вуглецю і утворення ним диспергованої газової фази, а також наявність охолоджувальних сорочок. Останні створюють опускні периферійні частини контурів, а потоки диспергованої газової фази тяжіють до створення висхідної частини контуру в центральній частині апарата по всій висоті. Наявність поля сил тяжіння і змінного по висоті тиску гідростатичного поля приводить до змінних фізичних тисків, різних рівнів розчинності  $\text{CO}_2$  і змін осмотичних тисків у локальних зонах циркуляційних контурів.

Зміна концентрацій цукру, етилового спирту та зміни осмотичних тисків відбуваються в часі, а тому можуть бути відображеними відповідними швидкостями таких змін, які залежать від властивостей мікроорганізмів, їх концентрацій та фізико-хімічних властивостей середовищ. Очевидно, що показники швидкості зброджування цукрів залежать від змін осмотичних тисків у тому числі. Зміни концентрацій цукрів, етилового спирту і осмотичних тисків за одиницю часу визначають їх швидкості, які, як і концентрації, між собою взаємопов'язані. Якщо швидкість зміни концентрації цукру позначити як  $dm_{\text{ц}}/dt$ , то швидкості змін концентрацій спирту і синтезу діоксиду вуглецю відобразяться залежностями:

$$\frac{dm_{\text{сп}}}{dt} = 0,511 \frac{dm_{\text{ц}}}{dt} \quad \text{і} \quad \frac{dm_{\text{CO}_2}}{dt} = 0,489 \frac{dm_{\text{ц}}}{dt}. \quad (10)$$

З порівнянь осмотичних тисків у зброджуваних середовищах випливає, що головним їх чинником є розчинений етиловий спирт, стабілізація концентрації якого на нижчому за критичний рівень дала б змогу реалізувати завдання проекту. З цієї точки зору заслуговує на увагу досвід, накопичений у технологіях виробництва безалкогольного пива, який, власне, стосується методів видалення спирту з пива. До останніх відносяться метод виготовлення льодяного пива (Eisbeer), технології з використанням осмосу і зворотного осмосу, принципу діалізу, термічні способи видалення спирту (дистиляція), вакуумні технології перегонки та відцентрові механічні випаровувачі [3].

Фізичне підгрунття методу льодяного пива — це температурна депресія розчинів, яка є наслідком розчинених екстрактивних речовин і спирту. Так, за екстрактивності початкового суслу 11,5% і вмісту спирту 4,6% об. температура замерзання становить  $-2,3^{\circ}\text{C}$ , а за екстрактивності 15,5% і вмісту спирту 6,0% об. вона знижується до  $-2,9^{\circ}\text{C}$ . Фазовий перехід відбувається не гомогенно, а спочатку вимерзає вода. Разом із водою в лід виділяються нерозчинні за низьких температур поліфеноли і білки, а спирт збагачується екстрактивними речовинами. Наступне відокремлення твердої фази призводить до вилучення з неї спирту. В промислових умовах процес триває з постійним рухом середовища з утворенням кристалів рідинної фази і подальшим відокремленням.

У мембранних методах розділення пиво пропускають через напівпроникні мембрани, користуючись різними фізичними ефектами. Принцип зниження концентрації спирту реалізується на основі зворотного осмосу, за якого вода і спирт проходять через мембрану в напрямку проти природного осмотичного тиску, а втрати води компенсуються на основі знесолоної і деаерованої води.

За діалізу використовують мембрани у формі порожнистих волокон з обмеженою товщиною стінок. Такі волокна діаметром 50...200 мкм виконані з мікропорами з ущільненням з двох сторін супертонкими мембранами, через які проходить пиво, тоді як діалізат обтікає волокна у зворотному напрямку. Через мікропори мембран відбувається масообмін і речовини по обидва боки мембран врешті-решт досягають рівноважного стану за однакових концентрацій спирту.

Технології вилучення спирту з пива в промислових масштабах успішно реалізуються, проте вони стосуються тільки одержання безалкогольного пива, тоді як використання пермеату і діалізату залишається незавершеним.

Більш повноцінний результат можливий за використання термічних способів видалення спирту, оскільки при цьому досягається можливість концентрування і використання його розчинів. За таких умов відбувається стабілізація концентрації  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в зброджуваному середовищі і, одночасно, зростає концентрація спирту у випарі. Оскільки температура кипіння і випаровування визначається тиском, то зниження останнього до 0,04...0,20 бар приводить до поліпшення фізичних і термодинамічних умов видалення спирту. За вказаних тисків температуру кипіння можливо утримати в межах  $30...38^{\circ}\text{C}$ , що не має негативного впливу на мікроорганізми. Саме останнє дає змогу рекомендувати вакуум-випарні установки до застосування в спиртовій промисловості.

Одна з останніх розробок стосується відцентрових випаровувачів з внутрішніми поверхнями нагрівання тарілок. Під дією відцентрових сил пиво у тонкому шарі протікає між тарілок, нагрівається з випаровуванням спирту, тоді як пиво витискається назовні з обмеженою концентрацією алкоголю.

Результатом використання названих технологій є обмеження концентрацій алкоголю в кінцевому продукті близько 0,5%. Разом з тим у технологіях виробництва спирту основне завдання щодо процесів бродіння є принципово протилежним, оскільки накопичення  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в бражці повинно бути максимально можливим. Однак природні властивості дріжджів-цукроміцетів ставлять на цьому напрямку поки що нездоланну перепону, оскільки найбільш

досяжними в сучасних технологіях концентраціями спирту є показники 10...12% об., які супроводжуються бактеріостатичними ефектами. Останній результат є добре вивченим у тисячолітніх накопиченнях і пошуках людства і стосовно технологій зброджування цукровмістких середовищ визначені їх переваги і недоліки.

Головним позитивом анаеробного бродіння варто назвати ту обставину, що ця технологія абсолютно вписується в природні колообіги вуглецю, кисню і води, які в різних формах спричиняють утворення органічних з'єднань — носіїв хімічної енергії і заслуговують на назву акумуляторів сонячної енергії.

Первинний енергетичний потенціал цих трансформацій представлений глюкозою з подальшими перетвореннями в полімерні органічні сполуки, жири, білки і вуглеводи. Один із важливих напрямків у таких перетвореннях стосується анаеробних процесів бродіння.

Перебіг будь-якого процесу потребує відповідного енергоматеріального забезпечення на користь рушійного фактора. Енергетична «вартість» трансформації одного моля глюкози в дві молекули етилового спирту і дві молекули діоксиду вуглецю складає ту енергію, яка збереглася у формі двох молекул АТФ у кількості  $2 \cdot 30,5 = 61$  кДж/моль глюкози. Разом з тим втрата енергетичного потенціалу в трансформації від моля глюкози до моля спирту становить:

$$\delta Q = 2870 - 2640 = 230 \text{ кДж/моль глюкози.}$$

Хоча втрата енергетичного потенціалу складає лише 8% від початкового потенціалу, вона в масовому виробництві і в абсолютних показниках є вагомим недоліком процесів бродіння. Важливо, що цей недолік доповнюється необхідністю компенсувати залишок виділеної вільної енергії у кількості

$$230 - 61 = 169 \text{ кДж/моль глюкози}$$

облаштуванням системи охолодження бродильного апарата і відповідними енергоматеріальними втратами.

Наступний недолік процесів анаеробного бродіння пов'язаний зі змінними і зростаючими осмотичними тисками в міру підвищення концентрацій розчиненого діоксиду вуглецю і, головним чином, етилового спирту. Остання відмічена особливість щодо розчинності спирту пов'язана з обмеженою розчинністю  $\text{CO}_2$ . Саме сукупний вплив цих двох складових спричиняє бактеріостатичні ефекти і припинення подальшого бродіння.

Виділення  $\text{CO}_2$  в доквілля також є недоліком анаеробних процесів бродіння, хоча утилізація діоксиду вуглецю економічно доцільна і реалізується в сучасних технологіях.

### **Висновки**

Сукупність названих переваг і недоліків технологій, побудованих на основі процесів анаеробного бродіння, в оцінці перспектив їх удосконалення дають змогу відмітити таке:

1. Метою процесів анаеробного бродіння є максимально можливе накопичення етилового спирту в культуральних середовищах, вилучення якого передбачається здійснювати перегонкою. Енергетичні витрати на таку перегонку



залежать від концентрації спирту в бражці і збільшення останньої питомі енергетичні витрати зменшує, а питому продуктивність технологічного обладнання збільшує.

2. Оцінюючи систему «культуральне середовище–дріжджі» як термодинамічну систему, можна прийти до висновку, що збільшення концентрації спирту в середовищі призводить до зростання міри неупорядкованості в ній зі зростаючим опором подальшого синтезу  $C_2H_5OH$ . Це дає підставу провести аналогію такого перебігу процесу і результату до термодинамічного поняття ентропії. Наявність енерговитрат у формі зміни вільної енергії підтверджує таку аналогію і незворотність процесу. Важливо підкреслити, що намічене таким чином зростання аналога ентропії відноситься до середовища, але не до мікроорганізмів. Останнє припущення дає змогу зброджувану систему розглядати як дві підсистеми. Першою з них є рідинна фаза з розчиненими речовинами і зростаючою ентропією, яка має контакт з навколишнім середовищем. Друга підсистема представлена сукупністю мікроорганізмів, в якій за рахунок споживання енергії і матерії з першої реалізується синтез мікроорганізмів зі зменшенням ентропії.

3. Співіснування першої і другої підсистем не є завершеним колообігом органічних речовин, оскільки на виході з першої наявний один кінцевий елемент розпаду (це діоксид вуглецю) і органічна речовина з потужним енергетичним потенціалом —  $C_2H_5OH$ , кінцева деструкція якого за межами системи повинна завершитися утворення  $H_2O$  і  $CO_2$ .

4. Енергоматеріальним виходом другої підсистеми є синтезована біомаса мікроорганізмів, яка в рамках природних колообігів може бути використана.

### **Література**

1. Шиян П.Л. Інноваційні технології спиртової промисловості. Теорія і практика / П.Л. Шиян, В.В. Сосницький, С.Т. Олійнічук. — Київ : «Асканія», 2009. — 424 с.
2. Технологія спирту: підруч. / В.О. Маринченко, В.А. Домарецький, П.Л. Шиян та ін.; під ред. проф. В.О. Маринченка. — Вінниця : «Поділля-2000», 2003. — 496 с.
3. Кунце В. Технология солода и пива / В. Кунце. — Санкт-Петербург : Профессия, 2001. — 912 с.
4. Соколенко А.І. Енергоматеріальні потоки харчових і мікробіологічних виробництв: монографія / А.І. Соколенко, В.А. Піддубний, К.В. Васильківський та ін. — Київ : Кондор, 2016. — 326 с.
5. Леус Р.М. Удосконалення процесів стабілізації продукції харчових виробництв: автореф. дис. ... к-та техн. наук: спец. 05.18.12 «Процеси та обладнання харчових, мікробіологічних та фармацевтичних виробництв» / Леус Руслан Миколайович; НУХТ. — Київ, 2013. — 22 с.