

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОАДСОРБЕНТОВ В ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ И ОЧИСТКИ ОБЛЕПИХОВОГО БИОХИМИЧЕСКОГО УКСУСА

А.А. Ламберова, Ю.А. Кошелев, М.Э. Ламберова

В данной работе отработана технология и режимы использования нанoadсорбентов на стадиях предварительной подготовки облепихового сока, получения биохимического уксуса с помощью уксуснокислых бактерий *Acetobacter aceti* и очистки готового облепихового уксуса.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время является актуальным расширение ассортимента элитных сортов биохимического уксуса с дополнительным комплексом биологически активных веществ вместо синтетических, разработка новых современных эффективных технологий их получения.

К элитным безусловно относится облепиховый уксус с полным комплексом уникальных свойств облепихи [1].

Одним из главных отличий современных технологий является использование в них наноматериалов.

В данной работе отработана технология и режимы использования нанoadсорбентов на стадиях предварительной подготовки облепихового сока, получения биохимического уксуса с помощью уксуснокислых бактерий *Acetobacter aceti* и очистки готового облепихового уксуса.

В традиционной промышленной технологии получения натурального спиртового уксуса с использованием уксуснокислых бактерий *Acetobacter aceti*, иммобилизованных на буковых стружках, в состав среды входит ректифицированный этиловый спирт, который может быть разного качества и иметь различное количество нежелательных примесей, способных ингибировать рост бактерий и накопление ими уксусной кислоты.

Бактерии закрепляются на стружках, размножаются и окисляют спирт, поступающий в аппарат в составе питательной среды (таблица 1) [2].

Таблица 1

Состав питательной среды для культивирования *Acetobacter aceti* и образования уксусной кислоты

Компоненты	Количество
этиловый спирт, %	9,3±0,2
уксусная кислота, %	0,7±0,2
(NH ₄) ₂ HPO ₄ , г/л спирта	1,0
KH ₂ PO ₄ , г/л спирта	1,0
MgSO ₄ , г/л спирта	0,5

Таблица 2

Показатели облепихового сока

Показатель	Величина
Физико-химические:	
Массовая доля СВ, %, не менее	8,00÷9,00
Титруемая кислотность в пересчёте на яблочную кислоту, %	1,50÷2,50
Массовая доля аскорбиновой кислоты, %, не менее	0,03
Массовая доля сорбиновой кислоты, %, не более	0,06
Активная кислотность, рН, не более	4,40
Массовая доля спирта, %, не более	0,30÷0,50
Массовая доля осадка, %, не более	
в осветлённых соках	0,10÷0,20
в неосветлённых соках	0,40÷0,90
Содержание свободных аминокислот, в мг на 100 г сока:	
Лизин	0,46÷1,46
Гистидин	1,00÷4,41
Аргинин	0,88÷2,98
Аспарагиновая кислота	9,92÷40,22
Треонин + серин + глутамин + аспарагин	42,84÷53,57
Глутаминовая кислота	3,19÷5,83
Глицин	0,84÷2,48
Аланин	7,18÷20,32
Цистеин	0,81÷2,40
Валин	2,38÷6,40
Метионин	0,39÷0,95
Изолейцин	1,30÷3,07
Лейцин	1,04÷2,19
Тирозин	1,33÷3,59
Фенилаланин	6,56÷31,88
Лизин	0,46÷1,46

Поэтому необходимо нормализовать состав даже традиционной среды за счет ее очистки. Готовый спиртовый уксус также

обязательно подлежит окончательной очистке бентонитом.

Особенности технологии получения облепихового уксуса связаны с комплексом биологически активных веществ, вносимых в питательную среду с полуфабрикатами из облепихового сока (таблица 2) [1].

Компоненты сока могут сказываться на нормальном метаболизме *Acetobacter aceti* как положительно, так и отрицательно.

Это приводит к необходимости обработки стадии предварительной очистки облепихового сока от липидов, пектиновых веществ и всего комплекса взвешенных частиц, а затем стадии приготовления полуфабрикатов длительного хранения в виде соков, спиртованных или консервированных другими способами.

Таблица 3

Характеристики адсорбента бентонита марки ПЗТ-1

Наименование показателей	Требования ОСТ 18-49-71
Внешний вид	Порошок с сероватым желтоватым оттенком
Органолептическая проба	Без вкуса и запаха
рН водной суспензии, не более	9
Щелочность в мл 0,1 N H ₂ SO ₄ на 100 г бентонита	30 - 40
Набухаемость, в % не менее	80
Содержание песка, в % не более	4
Физические свойства	Относительная плотность (вода=1):2,5
Растворимость в воде	Нерастворимо

Традиционным адсорбентом для очистки уксуса является бентонит - глинистый минерал из группы монтмориллонитов. Общую формулу монтмориллонита предлагают выражать следующим образом: (Ca,Mg)O×Al₂O₃ 4–5 SiO₂×H₂O. В зависимости от месторождения, элементы, стоящие в скобках, могут быть замещены на Na или H₂, а иногда на Rb и Cs. Ион Si⁴⁺ может замещаться на Al³⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Li¹⁺ и так далее. Бентонит содержит около 69,0 % SiO₂, 16,5% Al₂O₃. По внешнему виду - белый порошок с серым или коричневым оттенком, без постороннего запаха и вкуса. Размеры частиц бентонита способствуют приданию им коллоидных свойств. Мицеллы бентонита, поглощая воду, увеличиваются в объёме и набу-

хают. Набухшие частицы образуют сетчатую структуру с тиксотропными свойствами. Частицы бентонита обладают адсорбирующей способностью. Адсорбирующие свойства бентонита связаны с отрицательным зарядом его частиц. Характеристики адсорбента бентонита марки ПЗТ-1 приведены в таблице 3.

В современной химической промышленности в качестве адсорбентов и катализаторов тонкого органического синтеза применяют алюмоадсорбенты с наноразмерами частиц и пор, которые появляются в связи с особыми режимами их обработки и определяют их особые свойства и функции. К таким относятся термоактивированный оксид алюминия Al 976, А-4М, Fresh F-24. Достоинства оксида алюминия (термическая стабильность, относительная легкость получения, а также доступность сырья и др.) обеспечивают возможность широкого применения его наряду с такими адсорбентами, как силикагели и цеолиты.

Активным ингредиентом в химической промышленности считается термоактивированный оксид алюминия Al 976. Основные характеристики Al 976 представлены в таблице 4.

Таблица 4

Характеристика активного ингредиента Al 976 (термоактивированного оксида алюминия)

Наименование показателей	Норма по ТУ 2163 – 007 – 05766557 - 2000
Массовая доля потерь при прокаливании, %, не более	15
Содержание Fe ₂ O ₃ , %, не более	0,08
Содержание Na ₂ O, %, не более	0,7
Удельная поверхность, м ² /г, не менее	120
Картина рентгеновской дифракции	аморфная
Химическая активность, %, не менее	50

Адсорбент А-4М применяется в нефтехимической промышленности для освобождения фракций от ароматических углеводородных соединений, нежелательных также и для уксуснокислых бактерий *Acetobacter aceti*.

Основные характеристики адсорбента А-4М приведены в таблице 5.

Основные характеристики наноадсорбента международного уровня Fresh F-24 приведены в таблице 6.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОАДСОРБЕНТОВ В ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ И ОЧИСТКИ ОБЛЕПИХОВОГО БИОХИМИЧЕСКОГО УКСУСА

Для осветления облепихового сока на ЗАО «Алтайвитамины» провели его сепарирование и фильтрование, полученный первичный сок облепиховый обработали адсорбентами бентонитом, А-4М, А-796 и Fresh F-24.

Таблица 5
Характеристика адсорбента А-4М

Наименование показателей	Норма по ТУ 2163-002-05766557-95
Насыпная плотность сухого продукта, г/см ³	0,5 - 1,0
Фракционный состав, %:	
массовая доля фракции в пределах 0,2 - 1,2 мм, не менее	95
массовая доля фракций в пределах 0,2 – 0,3 мм, не более	28
Удельная поверхность, м ² /г, не менее	160
Удельное количество очищенного ароматического сырья, г/г, не менее	10
Массовая доля воды, %, не менее	15

Таблица 6
Характеристика адсорбента Fresh F-24

Наименование показателей	Величина
Насыпная плотность сухого продукта, г/см ³	0,78
Удельная поверхность, м ² /г, не менее	414,3
Фракционный состав, %:	
массовая доля фракции в пределах 0,2 - 1,2 мм, не менее	81,1
массовая доля фракций в пределах 0,2 – 0,3 мм, не более	57,4
Содержание Fe ₂ O ₃ , %	6,8
Содержание Na ₂ O, %	0,6
Содержание Al ₂ O ₃ , %	14,4
Реакция на воду	не реагирует
Насыпная плотность сухого продукта, г/см ³	0,78

В зависимости от содержания сухих веществ первичного облепихового сока после обработки адсорбентами определили дозы, при которых достигается наибольшее освет-

ление. Наименьшее содержание сухих веществ при осветлении облепихового сока дозами бентонита – 5 г/л и А-4М – 40 г/л (рисунок 1).

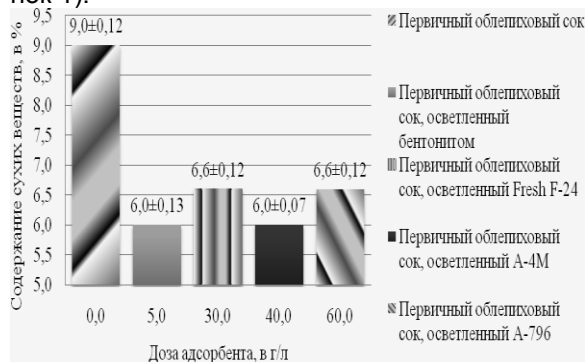


Рисунок 1. Зависимость содержания сухих веществ первичного облепихового сока от дозы адсорбента в оптимальных образцах

Таблица 7
Зависимость контролируемых показателей полуфабрикатов облепихового сока от его методов осветления

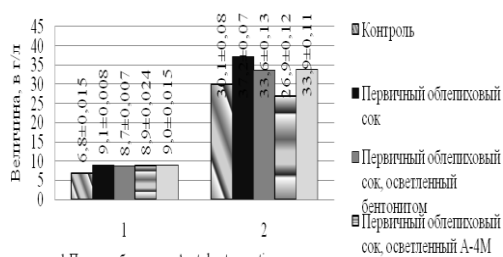
Показатели	Величина					
	Первичный облепиховый сок	Адсорбенты для осветления первичного облепихового сока				Первичный спиртованный облепиховый сок
		Бентонит	А-4М	А-796	Fresh F-24	
рН	2,95	3,05	2,90	2,95	2,95	3,20
Общее кол-во кислот, г/л	75,9	73,6	83,2	76,1	76,3	69,1
Пектиновые вещества, %	3,64	1,40	0,74	3,31	3,16	1,15
Сахара, г/л	62,1	61,8	61,8	61,7	61,7	61,6
Сухие вещества, %	9,00	6,00	6,00	6,60	6,60	6,00
Кач. реакции на витамины:						
А	+	+	+	+	+	+
В ₁	+	+	+	+	+	+
В ₂	+	+	+	+	+	+
В ₆	+	+	+	+	+	+
С	+	+	+	+	+	+

В оптимальных образцах осветления облепихового сока по каждому адсорбенту определили ряд показателей и внесли их в таблицу 7. Наибольшее количество кислот, наименьшее содержание пектиновых и сухих веществ в соке, осветленном А-4М. Наименьшее количество кислот в спиртованном

соке. Наибольшее содержание пектиновых и сухих веществ в первичном облепиховом соке. Содержание сахаров в пределах ошибки опыта одинаково во всех видах облепихового сока. Качественные реакции показали присутствие всех перечисленных витаминов.

Для получения биохимического уксуса приготовили солевой раствор из воды дистиллированной и минеральных солей. Солевой раствор стерилизовали в течение 30 мин под давлением в 0,5 атм. Спирт этиловый ректификованный «Экстра», уксусную кислоту (ледяную) и полуфабрикат сока облепихового в соответствующих количествах (таблица 1) внесли после стерилизации в охлажденную среду. Питательную среду контролировали по содержанию уксусной кислоты, сухих веществ и сахаров.

Засев произвели уксуснокислыми бактериями *Acetobacter aceti* Казанского уксусного завода в количестве 10-20 % от объема среды. Инокулят, прошедший ультразвуковую обработку, засевали в стандартную питательную среду, не содержащую облепиховый полуфабрикат. Культивирование проводили при 30 °С, в течение 7 суток, в аэробных условиях. Затем культуральную жидкость центрифугировали для отделения уксуснокислых бактерий *Acetobacter aceti* и определяли прирост их биомассы. Затем культуральную жидкость фильтровали и определяли содержание уксусной кислоты, сухих веществ и сахаров.



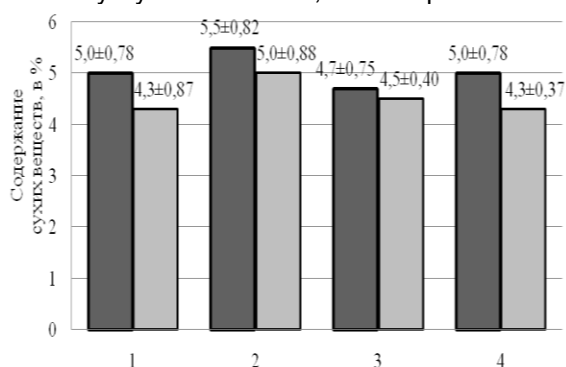
1 Прирост биомассы *Acetobacter aceti*
Оптимальное 50 % содержание полуфабрикатов в питательной среде
2 Образование уксусной кислоты
Оптимальное содержание полуфабрикатов в питательной среде:
Первичный облепиховый сок - 5 %,
Первичный облепиховый сок, осветленный бентонитом - 30 %,
Первичный облепиховый сок, осветленный А-4М - 2 %,
Первичный спиртованный облепиховый сок - 5 %

Рисунок 2 - Зависимость роста биомассы *Acetobacter aceti* и накопления ими уксусной кислоты от содержания полуфабрикатов облепихового сока в питательной среде

На следующем этапе дозировали различные количества облепиховых полуфабрикатов в питательную среду. Оценивали зави-

симость показателей роста биомассы *Acetobacter aceti* и накопления ими уксусной кислоты от содержания полуфабрикатов облепихового сока в питательной среде (рисунок 2).

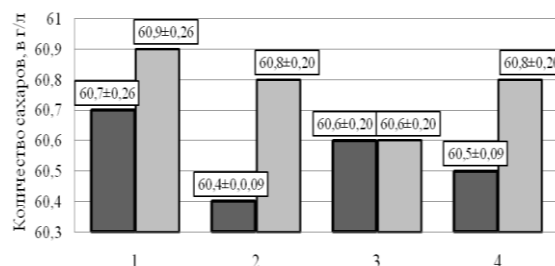
Наибольший прирост 9,1 г/л в пределах ошибки опыта наблюдается при 50,0 % содержании первичного облепихового сока. Наибольший выход уксусной кислоты 37,2 г/л в пределах ошибки опыта наблюдается при 5,0 % содержании первичного облепихового сока в питательной среде. При добавлении полуфабрикатов минимальному приросту биомассы соответствует максимальное накопление уксусной кислоты, и наоборот.



Полуфабрикаты облепихового сока:
1 - первичный облепиховый сок,
2 - первичный спиртованный облепиховый сок,
3 - первичный облепиховый сок, обработанный бентонитом,
4 - первичный облепиховый сок, обработанный А-4М

■ до культивирования ■ после культивирования

Рисунок 3 - Зависимость содержания сухих веществ от культивирования *Acetobacter aceti* на питательной среде с полуфабрикатом облепихового сока



Полуфабрикаты облепихового сока:
1 - первичный облепиховый сок,
2 - первичный спиртованный облепиховый сок,
3 - первичный облепиховый сок, обработанный бентонитом,
4 - первичный облепиховый сок, обработанный А-4М

■ до культивирования ■ после культивирования

Рисунок 4 – Зависимость содержания сахаров от культивирования *Acetobacter aceti* на питательной среде с полуфабрикатом облепихового сока

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОАДСОРБЕНТОВ В ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ И ОЧИСТКИ ОБЛЕПИХОВОГО БИОХИМИЧЕСКОГО УКСУСА

На рисунках 3 и 4 представлены диаграммы по содержанию сухих веществ и сахаров. Количественные изменения сухих веществ незначительны.

В процессе культивирования уксуснокислых бактерий *Acetobacter aceti* сахара не утилизируются, как и положено по их физиологии.

Таблица 8

Зависимость контролируемых показателей
облепихового уксуса в оптимальных образцах
от полуфабрикатов облепихового сока

Показатели	Величина			
	Первичный облепиховый сок	Первичный облепиховый сок, осветленный бентонитом	Первичный облепиховый сок, осветленный А-4М	Первичный спиртованный облепиховый сок
Содержание	5	30	2	5
Содержание уксусной кислоты, г/л	37,2	33,6	26,9	33,9
Содержание сухих веществ, %	3,40	4,50	3,10	3,80
Количество сахаров, г/л	60,5	60,6	60,5	60,6
Качественные реакции на витамины:				
А	+	+	+	+
В ₁	+	+	+	+
В ₂	+	+	+	+
В ₆	+	+	+	+
С	+	+	+	+
«+» - положительная реакция на содержание витамина в исследуемом образце.				

В образцах облепихового уксуса, полученного с использованием разных полуфабрикатов облепихового сока, определили основные контролируемые показатели и внесли их в таблицу 8.

Наибольшее содержание уксусной кислоты в образце, полученном из первичного облепихового сока. Во всех исследуемых образцах положительные качественные реакции на витамины.

По результатам данной работы можно сделать следующие выводы:

- изучено влияние нанoadсорбентов на осветление первичного облепихового сока, подобраны оптимальные дозы адсорбентов. Для бентонита она составила 5 г/л, для А-4М - 40 г/л, для А-796 – 60 г/л, для Fresh F-24 – 30 г/л.

- оптимизировано содержание полуфабрикатов облепихового сока в питательной среде *Acetobacter aceti* по накоплению ими уксусной кислоты и приросту биомассы. При накоплении уксусной кислоты оптимальное содержание первичного облепихового сока и первичного спиртованного сока – 5,0 %, а сока, осветленного бентонитом – 30,0 %. При накоплении биомассы оптимальное содержание полуфабрикатов облепихового сока в питательной среде – 50,0 %.

- изучено содержание сахаров, сухих веществ и витаминов до и после культивирования *Acetobacter aceti* на питательной среде, содержащей полуфабрикат облепихового сока. Содержание сухих веществ варьировалось незначительно, содержание сахаров варьировалось в пределах погрешности опыта. Присутствие витаминов подтверждено. Одинаковый витаминный состав, как в исходных полуфабрикатах, так и готовом уксусе.

Судя по органолептическим и другим показателям, лучшим можно считать первичный сок, но растворы получают мутными и проведена дополнительная очистка адсорбентами бентонитом, А-4М, А-796 и Fresh F-24.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кошелев Ю.А., Агеева Л.Д. Облепиха: Монография.- Бийск: НИЦ БПГУ им. В.М.Шукшина, 2004. – 320 с.
2. Технологическая инструкция по производству пищевого натурального уксуса. Утв. ВНИИ пищевой биотехнологии 03.92. – М.: 1995. – 42 с.