

ЛЕКЦИЯ 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ НА РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЯХ ПРОИЗВОДСТВА НАПИТКОВ (2 часа)

План:

1. Физико-химические процессы, происходящие на различных стадиях производства напитков: соков, квасов, газированных напитков, солода, пива, вин, коньяков, спирта (при переработке сырья, настаивании, брожении, осветлении, фильтрации, центрифугировании, термической и комплексной обработке)

1. Физико-химические процессы, происходящие на различных стадиях производства напитков

Спирт

Запаривание сырья является первой стадией разваривания. При запаривании происходят набухание, нагревание до температуры 60-100° и частичное растворение некоторых составных веществ сырья. Все эти процессы готовят картофель и зерно к развариванию и происходят в аппарате, называемом предразварником. Нагретое и впитавшее достаточное количество воды сырье разваривается лучше, быстрее и с меньшей затратой пара. Запаренные клубни и зерна должны быть целыми. Если же этот процесс будет слишком длительным и некоторые из них распадутся, то часть крахмала выделится наружу и клейстеризуется на поверхности. Последующее разваривание такой полусырой массы будет продолжительным и неравномерным.

Поглощение воды и набухание. Картофель содержит около 75% воды и 25% сухих веществ. Количество воды в нормальном картофеле вполне достаточно для растворения крахмала. Поэтому дополнительный расход воды при разваривании необходим лишь при переработке подвяленного или мерзлого картофеля, потерявшего часть естественной влаги от испарения или

вымораживания. При запаривании картофеля имеется в виду лишь нагревание его до температуры 60-70°.

Клубень картофеля состоит из рыхлой и сочной ткани, составленной из тонкостенных клеток большого размера. Снаружи он покрыт тонкой кожурой. Поэтому тепло легко проникает в середину клубня. Основной задачей запаривания является равномерное распределение пара и одинаковое подогревание всех клубней, находящихся в предразварнике. Влажность зерновых материалов не превышает обычно 15-20%.

Этого количества воды явно недостаточно для растворения крахмала и других составных частей зерна. Сухое зерно снаружи защищено несколькими инкрустированными минеральными веществами, эластичными оболочками и пленками. Поэтому вода и особенно тепло проникают внутрь зерна довольно медленно. Чем крупнее и крепче структура зерна, тем больше требуется времени для его набухания и прогревания. В силу этих свойств процесс поглощения воды и прогревания массы зерна имеет большое значение для последующего разваривания.

От взаимодействия с водой крахмала, белков, клетчатки и других веществ происходит не только смачивание поверхности частиц, но и проникновение воды внутрь частиц. При этом вода как бы расклинивает и расшатывает частицы, нарушая их компактное строение, а также окружает их жидкой оболочкой.

Скорость диффузии воды зависит от размеров промежутков в сцеплениях частиц. Если силы сцепления между частицами невелики, то происходит их разрыв, что приводит к дезагрегации и пептизации вещества в воде. Если же эти силы больше сил расклинивающего действия воды, то частицы лишь набухают и сохраняют свою целостность. Последний случай соответствует так называемому ограниченному набуханию, в отличие от неограниченного, когда вещество растворяется в воде. При ограниченном набухании значительно увеличивается объем за счет поглощения воды коллоидными веществами.

При соприкосновении зерна с водой вода стремится проникнуть внутрь зерна, преодолевая сопротивление наружных клеток. Как и всякий осмотический процесс, скорость диффузии воды будет тем больше, чем выше ее температура и чем меньше влаги содержится в зерне, т. е. чем оно суше. Впитываемая зерном вода извлекает некоторое количество легкорастворимых веществ, вследствие чего нарушается связь между клетками и они теряют свою прочность.

Поглощение воды происходит неравномерно. Как видно из графика (рис. 7) вода впитывается зерном сначала быстро, затем этот процесс сильно замедляется. Объясняется это тем, что в первой стадии вода довольно легко заполняет имеющиеся в зерне капилляры, а затем следуют более сложные процессы, связанные с диффузией воды через пленки, образованием гидратных слоев вокруг коллоидных частиц и проникновением воды внутрь частиц. Набухание значительно ускоряется с повышением температуры, что обусловлено, в первую очередь, свойством крахмала быстро поглощать воду при температуре 55-85°. По данным Климовского, например, процесс набухания ячменя при 80° продолжается 10 часов, а при 100° - всего 2 часа.

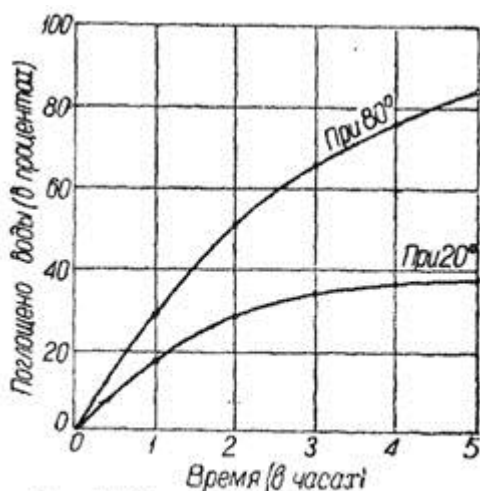


Рис. 7. Зависимость набухания кукурузного зерна от температуры.

При кипячении под атмосферным давлением вода наиболее интенсивно поглощается зерном в первые 15 минут. В течение этого срока влажность зерна достигает 50-60%. Особенно быстро набухание происходит при

нагревании под давлением (табл. 2). Из табл. 2 следует также, что продолжительность набухания во многом зависит от величины и прочности зерна. Ячменное зерно полностью насыщается водой при температуре 100° за 2 часа, кукурузное же зерно в этих условиях насыщается лишь за 15 часов.

Таблица 2
Данные о поглощении воды зерном
(по Л. Н. Маравину)

| Время (в часах и минутах) | Температура нагревания (в градусах) | Соотношение поглощенной воды и зерна | |
|---------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------|
| | | кукуруза | ячмень |
| 0—00 | 100 | 0,30:1 | 0,40:1 |
| 0—15 | 100 | 0,45:1 | 0,60:1 |
| 0—30 | 100 | 0,52:1 | 0,73:1 |
| 1—00 | 100 | 0,62:1 | 1,20:1 |
| 1—30 | 100 | 0,78:1 | 1,44:1 |
| 2—00 | 100 | 1,05:1 | 1,90:1 |
| 6—00 | 100 | 1,15:1 | — |
| 12—00 | 100 | 1,75:1 | — |
| 0—03 | 110 | 0,46:1 | 0,85:1 |
| 0—06 | 120 | 0,50:1 | 1,05:1 |
| 0—09 | 130 | 0,80:1 | 1,30:1 |

При поглощении воды зерно увеличивается преимущественно в толщину и ширину и очень мало в длину. Скорость набухания в значительной степени зависит от состояния зерна. Если вследствие повышенной влажности зерно подверглось самосогреванию и порче, а затем было подсушено, то оно гораздо быстрее впитывает влагу, чем нормальное и здоровое зерно.

На рис. 8 приведены кривые набухания нормальной и дефектной кукурузы. По ним видно, что за 6 часов при температуре 25° нормальной кукурузой поглощено 28% воды, а дефектной - 71%. Столь значительное увеличение скорости поглощения воды обусловлено теми изменениями структуры и коллоидно-химических свойств, которые произошли во время самосогревания зерна. Под влиянием ферментов происходит расщепление и растворение части белков, углеводов, а также пектиновых веществ и

гемицеллюлоз, входящих в межклеточное вещество. Все это ослабляет связи между отдельными частями зерна и изменяет их свойства в части растворимости, гидрофильности и пр. После подсушки ткани такого зерна теряют эластичность и в нем образуются пустоты и трещины, что вместе взятое и благоприятствует быстрому проникновению воды.

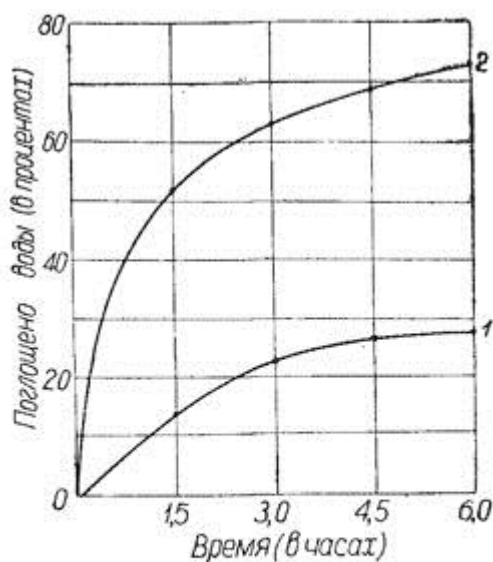


Рис. 8. Кривая набухания нормальной и дефектной кукурузы:
1 — нормальное зерно; 2 — дефектное зерно.

Из приведенного следует важный в практическом отношении вывод, что замачивание и последующее разваривание дефектного зерна должно производиться в менее короткий срок.

Поглощение воды значительно ускоряется при удалении или разрыве цветочных пленок и наружных оболочек зерна. Обрушенный овес набухает быстрее, чем необрушенный. Еще быстрее поглощается вода дробленным продуктом. Для набухания крупки требуется всего лишь несколько минут. В этом случае применяется вода, температура которой не должна превышать 50-60°. При более высокой температуре произойдет клейстеризация крахмала, и на поверхности твердых частиц образуется эластичный слой клейстера, препятствующий проникновению воды и тепла, следствием чего разваривание измельченного продукта будет продолжительным и неравномерным.

При разваривании картофеля и зерна происходят различные физические и химические процессы. Главнейшими из них являются разрушение клеточной структуры, растворение составных веществ и гидролитическое расщепление и дезагрегация сложных соединений в простые.

Разрушение клеточной структуры. В первый период разваривания заканчивается поглощение воды и набухание. Эти процессы при температуре 120-135° протекают в течение 15-25 минут, в зависимости от способа подготовки сырья в предразварниках. Одновременно с этим растворяется крахмал и некоторая часть пентозанов, гемицеллюлоз, белков и др. веществ. По мере дальнейшего повышения температуры до 140-150°, и обусловленного этим усиления гидролитического расщепления и растворения веществ, происходит частичный разрыв клеток, что дает возможность крахмалу выделиться в окружающую среду. Разрыв клеток происходит сначала в наружных слоях, внутри же клубня или зерна они остаются пока целыми. Этот период характеризуется медленным развариванием внутренних слоев тканей и длится для зерна 40-50 минут, для картофеля 15-30 минут.

Физические изменения крахмала при разваривании сырья под давлением изучены мало. По этому вопросу имеются лишь неполные данные в отношении картофеля. Крахмальные зерна сырого картофеля заключены в клетки, соединенные между собой межклеточным веществом, состоящим из гемицеллюлоз (рис. 9). Последние не растворимы в холодной воде, слабо растворимы в горячей воде и хорошо растворимы при нагревании под давлением 2-3 ати. При нагревании картофеля без давления крахмальные зерна поглощают водянистое содержимое клеток, набухают и сильно увеличиваются в объеме, но стенки клеток при этом не разрываются и удерживают крахмал.

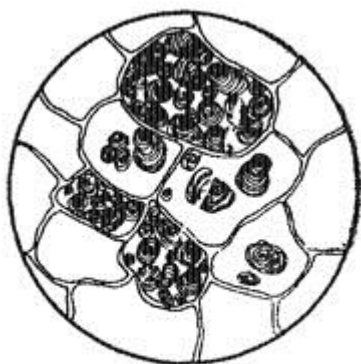


Рис. 9. Крахмальные зерна в клетках сырого картофеля.

Под давлением межклеточное вещество растворяется, сами же клетки хотя и не разрушаются, но значительно утрачивают свою прочность. Как видно из рис. 10, клетки клубня, разваренного под давлением 3 ати, раздулись и приняли шарообразную форму. Взаимная связь между ними в сильной мере нарушилась. Растворившиеся под действием высокой температуры вещества частично диффундировали из клеток и заполнили межклеточные пространства.

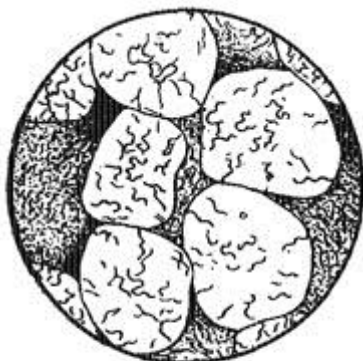


Рис. 10. Клетки картофельного клубня, разваренного под давлением 3 ати, взятого из разварника до выдувания.

Клубни разваренного картофеля находятся в размягченном состоянии, но большей частью еще сохраняют свою форму. Разрушение клубней происходит во время выдувания, которое сопровождается разрывом клеток вследствие образования внутри их пара по причине быстрого падения давления. На рис. 11 показано состояние клеток после выдувания картофеля. Клетки еще больше увеличились в объеме. Некоторые из них

лопнули и находившийся в них жидкий крахмал выделился в окружающую среду.



Рис. 11. Клетки разваренного под давлением картофеля, взятого после выдувания; большая часть клеток разорвана ($\times 403$).

Характер морфологических изменений, происходящих при разваривании и выдувании зерна, примерно тот же, что и для картофеля. Изменение клеточной ткани. Под влиянием воды, температуры и находящихся в сырых материалах кислот при разваривании под давлением происходят многообразные химические процессы, в результате которых составные части сырья претерпевают те или иные изменения. Клетчатка, именуемая также целлюлозой, является основой растительной ткани и главным материалом клеток. Наряду с целлюлозой в клеточную ткань входят гемицеллюлозы, состоящие в значительной части из пентозанов. Наружные оболочки состоят из этих же веществ в соединении с лигнином, минеральными солями и пр.

Под действием сравнительно невысокой температуры, применяемой при разваривании сырья, целлюлоза существенно не изменяется. Сопутствующие же ей гемицеллюлозы при $130-158^{\circ}$ частично гидролизуются и превращаются в растворимые сахара, большинство которых не сбраживается дрожжами.

От растворения этих веществ целлюлозный каркас клеток теряет свою жесткость и становится эластичным. Этим и обусловлено уменьшение прочности зерна и картофеля, наблюдаемое во время разваривания.

Наибольший интерес с точки зрения спиртового производства заслуживают изменения пентозанов, так как образующаяся из них ксилоза и арабиноза обладают восстанавливающей способностью.

Однако дрожжами эти сахара не сбраживаются. Растворение пентозанов начинается при 2 атм. В течение 1 часа разваривания ржи под давлением 3-4 атм в раствор переходит до 56-63% пентозанов, а с увеличением давления до 5 атм - до 73%. Но с повышением давления пентозы, как и другие сахара, разрушаются в тем большем количестве, чем дольше длится процесс разваривания.

Физические и физико-химические процессы протекают в продуктах под действием факторов внешней среды: температуры, относительной влажности воздуха, газового состава, света и механических воздействий.

Физические и физико-химические процессы вызывают снижение органолептических показателей, которые приводят к частичной, а иногда и к полной потере доброкачественности продукта. Они возникают при неблагоприятных условиях транспортирования и хранения товара.

Деформация и нарушение целостности твердых продуктов в результате механических повреждений тары являются наиболее распространенными физическим процессом. Например, бой стеклянной посуды ведет к потерям напитков или механические повреждения вызывают деформацию плодов и овощей, хлебобулочных изделий.

Механические повреждения обуславливают значительные товарные потери за счет загрязнения или полной непригодности товара для использования. Механически поврежденные товары подвергаются микробиологической порче.

Наиболее распространенные физико-химические процессы - это сорбция и десорбция паров воды и газов.

При *сорбции* влаги масса продукта увеличивается. Так, например, печенье, вафли и сухари размягчаются; соль, мука теряют сыпучесть и

слеживаются; карамельные изделия сначала становятся липкими, а затем теряют форму и текут и т.д.

Десорбция (высыхание) характерна для свежих плодов, овощей и жидких продуктов. Этот процесс, наряду с потерей массы продукта, ухудшает его качество. Испарение влаги из плодов и овощей приводит к их увяданию, нарушению обмена веществ и порче.

На интенсивность этих процессов влияют температура, относительная влажность воздуха, скорость движения воздуха, вид тары, способ укладки товара.

Черствление мякиша хлеба представляет собой физико-химические процессы, связанные со старением денатурированных белков и клейстеризованного крахмала.

При хранении некоторых продуктов происходит процесс *кристаллизации*, который ухудшает внешний вид продукта, его консистенцию и вкус. Например, колебание температуры во время хранения мороженого приводит к перекристаллизации продукта: увеличиваются кристаллы льда, лактозы, что делает структуру мороженого грубой, а консистенцию - более уплотненной.

Старение белков и коллоидов происходит при хранении круп, муки и т.д. Оно сопровождается снижением способности белков к набуханию, растворимости. Например, при старении крупы увеличивается время варки, снижается объем, ухудшается вкус и консистенция каш.

Осветление сусла, технологическая операция первичного виноделия, направленная на отделение дисперсной фазы от жидкой. Проводится с целью удаления из сусла взвешенных частиц, дикой микрофлоры, коллоидов, окислительных ферментов. Осветление сусла положительно влияет на ход спиртового брожения и формирование букета вина.

Брожение идет менее бурно, потери летучих компонентов уменьшаются, выход этилового спирта с единицы сахара увеличивается. Для

ускорения осветления сусла применяют различные *флокулянты* (полиакриламид, двуокись кремния, полиоксиэтилен и др.) совместно с *бентонитом*, ферментные препараты и др. вещества. Скорость и качество осветления зависят от температуры и продолжительности операции, вязкости, химического состава, pH, содержания SO₂.

Сусло-самотек и сусло первого давления осветляются отдельно от сусла прессовых фракций. Последние содержат больше взвесей, минеральных и экстрактивных веществ, окислительных ферментов высокой активности, что затрудняет осветление, способствует развитию оксидазного касса и накоплению продуктов окисления.

Для предотвращения этих явлений при осветлении сусла прессовых фракций применяются более жесткие режимы: повышенные дозы SO₂, бентонита, ферментных препаратов и др. В винодельческой промышленности существуют различные способы осветления сусла: отстаивание, *центрифугирование*, *фильтрация*, *сепарирование* и др.

Чаще применяется *отстаивание* сусла, обеспечивающее прохождение не только физико-химических процессов (*флокуляция*, седиментация взвесей, *адгезия*), но и биохимических (ферментативный гидролиз, окисление), способствующих созреванию сусла.

Осветление сусла фильтрацией применяется редко из-за низкой производительности, обусловленной высокой вязкостью и коллоидами сусла, ведущих к закупорке фильтрующей поверхности. Для фильтрации сусла применяются установки грубой фильтрации, автоматические камерные фильтр-прессы ФПАКМ или ротационные вакуум-фильтры непрерывного действия. Большие перспективы для ускоренного осветления сусла при высокой производительности (600—3000 дал/час) имеет центрифугирование.

Оно исключает применение повышенных доз SO₂, обеспечивает поточное ведение процесса, не требует расхода вспомогательных материалов и позволяет автоматизировать контроль качества осветления при помощи

мутномера. Для осветления мутного сусла применяются центрифуги АІ-ВСУ, ВСЛ и др. отечественного и зарубежного производства.

Отстаивание сопровождается физическими процессами, связанными с адгезией, флокуляцией, седиментацией, а также биохимическими превращениями, обуславливающими ферментацию сусла, при которой происходят окислительные, гидролитические и другие реакции, в результате которых изменяется состав сусла – накапливаются продукты окисления фенольных веществ, уменьшается количество белкового и общего азота, протопектин распадается до пектина, коагулируют ВМС и коллоиды.

Комплекс процессов приводит к образованию соединений, выпадающих в осадок, что способствует лучшему осветлению сусла. Таким образом, отстаивание как технологический процесс имеет своей целью не только осветление, но и созревание сусла и удаление из него значительной части нежелательной микрофлоры.

Продолжительность процесса отстаивания зависит от назначения и состава сусла, содержания в нем взвесей и микроорганизмов и колеблется от 18 до 24 часов. С целью интенсификации процесса осветления, отстаивание сусла совмещается сульфитацией, охлаждением, внесением сорбентов и флокулянтов.

Охлаждение проводится с целью замедления микробиологических и окислительно-восстановительных процессов. Для этого сусло перед отправкой на отстаивание охлаждают в теплообменниках до 10-12°C.

Предварительная сульфитация сусла заключается во внесении в него газообразного SO_2 или внесением маточного раствора (10000-12000 мг/дм³) SO_2 . Количество вносимого SO_2 зависит от температуры – чем она выше, тем более высокую дозу сернистого ангидрида необходимо задать в сусло. При 5°C – 40 мг/дм³, 10°C – 80 мг/дм³, 20°C – 120 мг/дм³.

Роль сернистого ангидрида состоит как в угнетении микроорганизмов, так и в его восстанавливающих свойствах, благодаря которым он снижает

окислительно-восстановительный потенциал вина, т.е., является антиоксидантом и ингибитором активности окислительных ферментов.

Диоксид серы в сусле или вине находится в четырех формах – свободной SO_2 , связанной SO_2 , ионов бисульфита HSO_3^- и сульфита SO_3^- .

Сульфитация также может привести к негативным последствиям, так, HSO_3^- образует сложные эфиры с неприятным запахом, кроме того, связанный в виде сернистой кислоты SO_2 способен восстанавливаться до сероводорода H_2S , который обладает запахом тухлых яиц.

Внесение сорбентов и флокулянтов преследует цель осаждения мутящих веществ за счет взаимодействия с ними сорбционными силами или формирования нерастворимых осадков. В роли сорбентов используются минеральные суспензии: бентонит, полигорскит, гидрослюда из расчета 0,1-1 г/дм³. В качестве флокулянтов применяют полиакриламид, активный кремнезем и т.д.

Отстаивание может быть осуществлено в периодическом или непрерывном режиме. Периодическое отстаивание осуществляется в стационарных вертикальных деревянных, железобетонных, металлических резервуарах объемом от 2000 до 5000 дал, имеющих коническое днище. Вместимость отстойных резервуаров не должна быть очень большой, чтобы обеспечивалось достаточно быстрое их заполнение поступающим сусликом. Создавались благоприятные условия для процесса осаждения и упрощалось обслуживание. Рабочую вместимость каждого отстойного резервуара принимают обычно с таким расчетом, чтобы он заполнялся сусликом за 2-3 часа. Высота столба жидкости определяется продолжительностью осветления. Оптимальной является высота столба 2,5-3,0 м, продолжительность осветления при этом составляет 18-20 часов.

В результате отстаивания формируется сусликовая гуща (сусликовой осадок), состоящая на 1/3 из взвешенных частиц и на 2/3 из сусла. Содержание гущи составляет 15-25% объема сусла, поступающего на отстаивание. Над осадком формируется осветленное сусло в количестве 75-

85% от объема поступившего неосветленного сусла. После окончания процесса отстаивания осветленное сусло снимают с осадка путем декантации (отборанадосадочной жидкости) и перекачивают в емкости или специальные бродильные аппараты. При этом контролируют прозрачность сусла по стеклянному отрезку винопровода и не допускают попадания гущи в осветленное сусло. Сусловой осадок группируется, сульфитируется, центрифугируется, отделенный фугат объединяется с осветленной частью сусла.

Осветление сусла в отстойных резервуарах – процесс малопроизводительный. Ему присущи все недостатки периодических технологических процессов. На крупных предприятиях требуется большое количество отстойных резервуаров, усложняется их обслуживание, занимают значительные производственные площади.

Применение отстойников-осветлителей непрерывного действия дает удовлетворительный результат при одновременной обработке сусла бентонитом и другими дисперсными минералами, обладающими достаточно эффективными сорбирующими свойствами к взвесям.

Отстойники непрерывного действия работают по принципу стесненного осаждения частиц, жидкость в них движется снизу вверх, скорость ее меньше скорости свободного осаждения частиц. Осветление сусла в таком аппарате проходит во взвешенной среде осадка. В нижней зоне аппарата, где концентрация взвесей значительна, образуется т.н. «облако» частиц, которое способствует захвату и удержанию более мелких частиц, интенсифицирует их коагуляцию и увеличивает скорость осаждения суловой суспензии. Продолжительность процесса осветления составляет при этом 3-4 часа

Центрифугирование для осветления сусла перед брожением применяют значительно реже отстаивания. В основном в тех случаях, когда по технологическим условиям исключается возможность сульфитации, например, в производстве коньячных виноматериалов.

В отличие от отстаивания, при котором помимо осветления происходит ферментация и созревание сусла, центрифугирование обеспечивает только отделение взвесей. Технологически эффективное осветление может быть достигнуто только при правильном выборе центрифуги и режима ее работы. Наилучшие результаты получают при применении центрифуг герметического и полужакрытого типа в условиях атмосферы инертных газов при 6-12 тыс. об/мин.

К недостаткам способа можно отнести отсутствие на предприятиях мощных центрифуг, повышенные затраты электроэнергии при их работе, аэрирование сусла при вращении (открытые центрифуги), что приводит к его окислению.

Электрофлотация заключается в пропускании через сусло электрического тока, в результате чего образуются пузырьки водорода, которые за счет сил адгезии взаимодействуют с мутящими компонентами сусла и всплывают на поверхность отстойника. В результате образуется пена из пузырьков водорода и взвешенных частиц. Грубодисперсные частицы выпадают в осадок. Осветленное сусло отбирают из средней части отстойного резервуара. На принципе флотации основано также осветление сусла с использованием инертных газов—азота, аргона, углекислого газа.