

**МИНСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНОГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН  
ТОШКЕНТСКИЙ ХИМИКО ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

На правах рукописи

УДК: 664.84.046:635.656.063.4

**ТУРГУНОВ ХУСНИДДИН ТУРОБ УГЛИ**

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА ГЛЮКОЗЫ  
ИЗ КРАХМАЛА ФЕРМЕНТАТИВНЫМ МЕТОДОМ**

**Специальность: 5А320501 – Биотехнология (по видам продукции).**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**на соискание академической степени магистра**

**Научный руководитель  
к.б.н., доц. Т.О. Каршиев**

**Ташкент-2013**

**MINISTRY OF HIGHER AND SECONDARY SPECIAL EDUCATION OF  
UZBEKISTAN**

**TASHKENT INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY**

Faculty: Master school	Department Masters graduate student: Turgunov Husniddin Turobov coals
Department: Biotechnology	Supervisor: PhD, assistant professor Karshiev T.S.
Academic year: 2012-2013	Major: 5A320501-Biotechnology (by direction)

**SUMMARY FOR Master's Theses**

**On the topic: "The study of the production of glucose from starch by  
enzymatic method"**

**The prospect of topics:** In recent years there has grown up the pace of development of production processes, the use of new technologies, increased demand for production of the required products. To ensure a high level of quality of the products biological process have become very important and challenging role. Isolation branches of carbon high starch polysaccharides kleystirovanie this polysaccharide starch preparation of compositions based on the enzymatic hydrolysis of the enzyme  $\beta$ -amylase, glucoamylase Amilosubtilin G10H, which results in obtaining the monosaccharide glucose in future to play an important role in its use in the food, pharmaceutical , chemical and many other industries.

**Purpose and Objectives:** Preparation of enzymatic hydrolysis of starch isolated from high-carbon polysaccharide. Purification and preparation of starch has 30-35% starch slurry. Dekstrirovantion starch and its enzymatic hydrolysis to glucose. Preparation of starch glucose concentrate. The physical and chemical properties of glucose. Determination of the chemical composition and properties of glucose. Determination of the degree of hydrolysis of starch by alpha, beta amylase. Cooling and crystallization of the resulting glucose.

Learning object and subject: Rice, potatoes, as a result of processing of the selected branches of polysaccharide starch. Enzymes- $\beta$ -amylase, glucoamylase, G10H Amilosubtilin obtained enzymatically from starch and glucose analysis.

Methods and analyzed Method: The isolation of starch branches carbon macromolecular polysaccharide preparation of starch suspension 35% of the enzymatic method and the process method for determining luose clarification, the method of determining moisture content and the glucose crystals using various methods. Getting from starch by enzymatic method, the determination of glucose crystals modern physico-chemical, chromatographic methods in quality.

**The degree of innovation from a scientific point of view the results:** This method is basically the enzymatic hydrolysis of starch is used in an amount of 0.02% with respect to the dry weight termobilnye enzymes  $\beta$ -amylase, glucoamylase Amilosubtilin G10H. In this process, starch slurry is prepared of 30-35%, and found that when temperature reaches 65-70% kreysterizatsii process, wherein the fermentation is reduced quickly determined by enzymatic hydrolysis of starch. In the process of hydrolyzing starch and glucose derived therefrom were used three different methods, by acid hydrolysis of starch, glucose yield was 86%, ash content of 1.6% and 0.25% protein, with an acid enzymatic hydrolysis yield was 93% of glucose , ash, 0.40% and 0.40% of protein, and finally the fermentation of starch-based enzyme glucoamylase Amilosubtilin G10H we have the highest rates of glucose output is 97%, ash content of 0.25%, and the amount of protein 0 35%. The enzymatic hydrolysis reached the highest levels. When the temperature rises to 100-110 0C inactivation of the enzyme amylase in the evaporation plant at 72 0C evaporated to dry weight, and at 50-600C solid mass of glucose cooled and brought to crystallization.

The practical significance of the studied research and its implementation: Isolation branches of starch polysaccharides of high-carbon, as a result of enzymatic hydrolysis for crystal pure glucose and its use in the food, pharmaceutical and many other industries is of great practical importance.

**The amount of work and its content:** the dissertation consists of an introduction, three parts (literature review, sources and materials used, the results and discussion), conclusions, list of references and appendices. Total volume 80 pages therein scheme 1 and Table 6. List of References 80. Presented research papers neighboring countries.

**The main results of the work performed:** As a result of the enzymatic hydrolysis of starch for crystal pure glucose for the chemical industry, pharmacy, medicine and food industries.

Short summary of the value of the proposals and conclusions: As a result of enzymatic hydrolysis of high-starch polysaccharides obtained in crystalline glucose production requires a small savings in a number of many industries pays its customer demand. On the basis of research receiving glucose at the level of production has a high economic benefit and greater profitability.

**Scientific adviser:**

**dots. Karshiev**

**Undergraduate:**

**Turgunov X.T.**

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН  
ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

<b>Факультет:</b> Отдел магистратуры	<b>Студент магистратуры:</b> Тургунов Хусниддин Туроб угли
<b>Кафедра:</b> Биотехнология	<b>Научный руководитель:</b> к.б.н., доцент Каршиев Т.О.
<b>Учебный год:</b> 2012-2013	<b>Специальность:</b> 5А320501-Биотехнология (по видам направления)

**АННОТАЦИЯ НА МАГИСТРСКУЮ ДИССЕРТАЦИЮ**

**На тему: «Изучение процесса производства глюкозы из крахмала ферментативным методом»**

**Перспективность темы:** В последние годы в республике выросли темпы развития производственных процессов, с применением новых технологий, повышения спроса производства необходимых продуктов. Для обеспечения высокого уровня качества получаемых продуктов биологическим способом стали играть очень важную и перспективную роль. Выделение ветвей крахмала из углерода высокомолекулярных полисахаридов, клейстирование этого полисахарида крахмала и получение из массы на основе ферментативного гидролиза ферментов  $\beta$ -амилазы, глюкоамилазы, амилосубтилина Г10Х, результатом которого является получение моносахарида глюкозы, в перспективе сыграет важную роль в использовании его в пищевой, в фармацевтической, химической и ряде других отраслей производства.

**Цель и задачи работы:** Подготовка ферментным гидролизом выделенного крахмала углерода из высокомолекулярного полисахарида. Очистка крахмала и приготовление из него 30-35% крахмальной суспензии. Декстрирование крахмала и ферментативный гидролиз его до глюкозы. Получение из крахмала концентрата глюкозы. Определение физических и химических свойств глюкозы. Определение химического состава и свойств глюкозы. Определение степени гидролиза крахмала под действием альфа, бета амилазы. Охлаждение и кристаллизация полученной глюкозы.

**Исследуемый объект и предмет:** Рис, картошка, в результате переработки выделенный из ветвей полисахарид крахмала. Ферменты-  $\beta$ -амилаза, глюкоамилаза, амилосубтилин Г10Х, полученная из крахмала ферментативным способом глюкоза и его анализ.

**Способы и исследуемый метод:** Способ выделения ветвей крахмала из углерода высокомолекулярных полисахаридов, приготовление из крахмала 35% суспензии и способ проведения ферментативного процесса, метод определения осветления раствора глюкозы, метод определения влажности кристаллов глюкозы и использование различных методов. Получение из крахмала ферментативным способом, определение состава кристаллов глюкозы современным физико-химическим, хроматографическим методом его качества.

**Степень новшества с научной точки зрения результатов исследования:** В этом способе в основном при ферментативном гидролизе крахмала используют в количестве 0,02 % в отношении к сухой массе термобильные ферменты  $\beta$ -амилазу, глюкоамилазу, амилосубтилин Г10Х. В этом процессе из крахмала готовится 30-35 % суспензия, а также установлено, что при температуре 65-70 °С достигается процесс крейстеризации, при котором уменьшается время ферментации и быстро определяется ферментативный гидролиз крахмала. В процессе работы гидролиза крахмала и получение из него глюкозы было использованы 3 разных метода, в результате кислотного гидролиза крахмала выход глюкозы составил 86 %, зольность 1,6 % и количество белков 0,25 %; при кислотно-ферментативном гидролизе выход глюкозы составил 93 %, зольность- 0,40 % и количество белков 0,40 %, и наконец при ферментации крахмала на основе ферментов глюкоамилазы, амилосубтилина Г10Х мы получили самые высокие показатели выхода глюкозы- это 97 %, зольность- 0,25 % и количество белков 0,35 %. При ферментативном гидролизе достигли самых высоких показателей. При повышении температуры до 100-110 °С

происходила инактивация фермента амилазы, в выпарной установке при температуре 72<sup>0</sup>С выпаривалась до сухой массы, а также при температуре 50-60<sup>0</sup>С твердая масса глюкозы охлаждалась и доводилась до кристаллизации.

**Практическое значение изучаемого исследования и его внедрение:** Выделение ветвей крахмала из углерода высокомолекулярных полисахаридов, в результате их ферментативного гидролиза, получение кристально чистой глюкозы и использование его в пищевой, фармацевтической и ряде других производств имеет большое практическое значение.

**Объём работы и его содержание:** Состоит из введения диссертации, 3 частей (литературный обзор, используемые источники и материалы, полученные результаты и их обсуждение), выводы, список использованной литературы и приложения. Общий объем 80 страниц, в нем 1 схема и 6 таблиц. Список использованной литературы 80. Представлены научные работы ближнего зарубежья.

**Основные результаты выполненной работы:** В результате ферментативного гидролиза крахмала получение кристально чистой глюкозы для химической промышленности, фармацевтики, медицины и отраслей пищевой промышленности.

**Краткое обобщенное значение предложений и выводы:** В результате ферментативного гидролиза высокомолекулярных полисахаридов крахмала полученная кристаллическая глюкоза в производстве требует малые экономии и в ряде многих отраслей производства окупает свой покупательский спрос. На основе полученных научных исследований получение глюкозы на уровне производства имеет высокий экономический эффект и большую рентабельность.

Научный руководитель:

доц.Каршиев Т.О.

Магистрант:

Тургунов Х.Т.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	8
1.1. Производство кристаллической глюкозы из крахмала.....	8
1.2. Технологическая схема производства пищевой глюкозы с использованием ферментов для осахаривания крахмала.....	23
ГЛАВА II. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	35
2.1. Характеристика сырья.....	35
2.2. Подготовка крахмала к ферментации .....	37
2.3. Получение кристаллической глюкозы по методу двойного соединения с хлористым натрием.....	43
2.4. Определение содержания глюкозы.....	44
2.5. Определение цветности раствора глюкозы.....	45
2.6. Определение прозрачности раствора глюкозы.....	47
2.7. Определение массовой доли влаги.....	47
ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	49
3.1. Крахмал как сырье для производства кристаллической глюкозы.....	49
3.2. Получение кристаллической глюкозы с помощью ферментов.....	53
3.3. Технология производства пищевой глюкозы с использованием ферментов для осахаривания крахмала.....	66
4. ВЫВОДЫ.....	72
5. Список литературы.....	73
6. Список опубликованных работ.....	81
8. Приложения .....	81

## ВВЕДЕНИЕ

Конец XX и начало XXI века называют эпохой биотехнологий, которые находят широкое применение в различных отраслях науки и техники. В настоящее время биотехнологии используют в медицине, пищевой промышленности, сельском хозяйстве, энергетике, фармацевтической, комбикормовой, текстильной промышленности и многих других.

Как известно, биотехнологии базируются на применении ферментов, которые представляют собой катализаторы белковой природы - биокатализаторы, обладающие способностью многократно ускорять химические реакции и отличающиеся избирательностью воздействия. Крахмал является первым растительным материалом, использованным для получения сахара. В настоящее время все крахмалистые культуры могут быть переработаны с получением сахаров и являются ценным ежегодно возобновляемым сырьевым ресурсом. Известно два основных способа гидролиза крахмала с получением сахаров: кислотный и ферментативный. В последнее время ферментативный заслуживает большего внимания как со стороны экспериментальных исследований, так и с точки зрения практической реализации. Осахаривание крахмала рисовый, пшеничные, кукурузные или картофельные муки особенно привлекательно тем, что они имеют в своем составе амилолитические ферменты, которые можно использовать в процессе гидролиза. Известна технология получения сахаросодержащего продукта из муки, которая предусматривает ее смешивание с водой и разжижение под действием собственных ферментов, после чего дополнительно вводится фермент глюкоамилаза [1]. В нашей работе была исследована возможность адаптации имеющейся технологии к местному растительному сырью и к более доступному ферменту - термостабильных ферментов амилазы и уточнение параметров технологического процесса.

Получаемый в результате сахаросодержащий сироп из муки используется в пищевой промышленности для производства кондитерских изделий, алкогольных напитков, в хлебопечении [2-4]. Технология производства гидролизатов крахмала из рисовый, пшеничные, кукурузные или картофельные муки безотходная производство. Вместе с тем полученный гидролизат, ввиду его способности к закисанию и брожению требует быстрой переработки, либо хранения при низких температурах. В настоящей работе предложен еще один вариант использования гидролизата - получение гранулированного продукта рекомендованного для диетического питания.

**Технология производства:** Глюкоза кристаллическая гидратная является конечным продуктом кислотного-ферментативного гидролиза кукурузного крахмала до высокоглюкозного сиропа (до 95% глюкозы) с последующим выкристаллизованием глюкозы на холоде (до 50°C) и имеет в своем составе 1 молекулу воды ( $C_6H_{12}O_6 \times H_2O$ ).  $\alpha$ -D-Глюкоза - природное органическое соединение, относится к классу углеводов моносахаридов. Чаще всего встречается в природе в связанном виде, являясь частью высокомолекулярных биополимеров – полисахаридов. [5] При производстве глюкозы не используется генетически модифицированное сырье, а получаемый продукт имеет неизменно гарантированное качество.

**Применение:** глюкоза является составной частью почти всех кондитерских изделий, так как входит в состав инвертного сахара и патоки. В кондитерской промышленности с глюкозой изготавливают мягкие и другие виды конфет, начинку вафель, пралине, диетические бисквиты, мучные кондитерские изделия. Глюкозу можно использовать вместо сахара (полностью или частично) при производстве шоколада. Этот моносахарид используют для подслащивания фруктовых консервов, виноградных вин, слабоалкогольных и безалкогольных напитков, мороженого и сгущенного молока. Глюкоза фармакопейного качества, полученная путем глубокой

очистки и перекристаллизации глюкозы кристаллической гидратной, может использоваться для приготовления изотонических и гипертонических растворов.

Благодаря современным технологиям и глубокой очистке сиропа перед кристаллизацией, получаемый продукт всегда имеет высокую степень очистки и неизменное качество. Производство глюкозы не ограничивается периодом сбора урожая кукурузы, а может продолжаться весь год. Профиль сладости глюкозы имеет нежно сладкий вкус и не маскирует присущего различным продуктам природного вкуса. Глюкоза, как моносахарид, лучше сбраживается дрожжами, придает пористость и хороший вкус хлебобулочным изделиям. В производстве мороженого, глюкоза занижает точку замерзания увеличивая его мягкость и может быть использована в получении “мягкого” мороженого. В молочной промышленности, при изготовлении молочных продуктов и продуктов детского питания рекомендуется использовать глюкозу в определенной пропорции с сахарозой для придания этим продуктам более высокой питательной ценности.

В фармацевтической промышленности глюкозу используют для таблетирования с витаминами и другими лекарственными препаратами. В медицинской промышленности - как основное сырье для синтеза многих лекарственных средств, например, сорбита, рибкосина, аскорбиновой кислоты, глюконата кальция.

**Цель исследования. В задачу исследования входило:**

- изучение методы для получения из крахмала глюкозных концентратов.
- изучение технологических показателей глюкозы.
- очистка крахмала и приготовление крахмальной суспензии.
- декстринизацию кукурузного и пшеничного крахмала;
- ферментативный гидролиз декстринизированного крахмала с участием иммобилизованной глюкоамилазы.
- охлаждение сиропа и кристаллизации глюкозы.

- центрифугирование и сушка готового продукта.

**Научная новизна.** Для ускорения кристаллизации глюкозы применили новый способ извлечения глюкозы из ее растворов в виде двойного соединения с хлористым натрием. Глюкоза в определенных условиях в процессе кристаллизации образует двойные соединения с различными солями, в том числе с хлористым натрием. При ферментативном разжижении смесь-35-40% крахмальной суспензии и определенного количества термостабильной амилазы - при сильном перемешивании вливают в воду, предварительно нагретую до 80-85°C. Двойная ферментативная схема при концентрации крахмала 30-35% давала ДЕ около 95-97% глюкозы и выход 105 кг глюкозы из 100 кг крахмала. При температуре 60°C и рН 4,5 раствор обрабатывают амилоглюкозидазой в течение 48 ч. Полученный сироп содержит 95-96% редуцирующих сахаров (в пересчете на глюкозу) и 93-94% глюкозы. Продолжительность кристаллизации глюкозы составляет 48 часов при исходной доброкачественности 97 -98 % и 72 ч. при доброкачественности 94 - 95 %.

Получаемый в результате глюкозы из крахмала используется в пищевой промышленности, как заменитель сахарозы, в кондитерской промышленности.

**Объект изучения:** крахмал из рисовый, пшеничные, кукурузные или картофельные муки.

**Практическая значимость темы:** -глюкоза является составной частью почти всех кондитерских изделий, так как входит в состав инвертного сахара и патоки. В кондитерской промышленности с глюкозой изготавливают мягкие и другие виды конфет, начинку вафель, пралине, диетические бисквиты, мучные кондитерские изделия. Глюкозу можно использовать вместо сахара (полностью или частично) при производстве шоколада. Этот моносахарид используют для подслащивания фруктовых консервов, виноградных вин, слабоалкогольных и безалкогольных напитков,

мороженого и сгущенного молока. Глюкоза фармакопейного качества (ангидридная), полученная путем глубокой очистки и перекристаллизации глюкозы кристаллической гидратной, может использоваться для приготовления изотонических и гипертонических растворов.

Благодаря современным технологиям и глубокой очистке сиропа перед кристаллизацией, получаемый продукт всегда имеет высокую степень очистки и неизменное качество.

Апробация работы. Материалы диссертации были доложены в научных конференциях.

1. Тургунов Х., Каршиев Т.О. Получение кристаллическо глюкозы с помощью ферментов. Труды XXII - научно- технической конференции молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата «Умидли кимёгарлар-2013». Ташкент, 2013. т.: 2. -93-95 с.
2. Тургунов Х., Каршиев Т.О. Технология производства пищевой глюкозы с использованием ферментов для осахаривания крахмала. Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук. Республиканский межвузовский сборник. Ташкент, 2013,. ч.: II. -156-158 с.

**Объем работы.** Магистерская диссертация изложена в 81 страницах компьютерного текста и состоит из введения, обзор литературы, материалы и методы исследования, результаты исследования и их обсуждение, выводов, заключение, список литературы, приложения. Работа иллюстрирована 1 схема и 6 таблицами.

## ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1. ПРОИЗВОДСТВО КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ГЛЮКОЗЫ ИЗ КРАХМАЛА

Образование меланоидинов происходит во время пребывания сиропов, в сборниках, при прохождении их через фильтр-прессы, на выпарке и в вакуум-аппарате. Ступенчатый гидролиз крахмала с промежуточной очисткой кислых сиропов бентонитовыми глинами делает возможным переработку крахмала с повышенным содержанием белка. Бентонит и равноценные ему глины удаляют из сиропов часть белковых и красящих веществ [6].

Эффект очистки сиропов от белковых веществ и обесцвечивание находятся в зависимости от величины рН сиропов. Лучшие показатели достигаются при очистке кислых глюкозных сиропов. Необходимое количество бентонита определяется опытным путем. Дозировка бентонита зависит от требуемой степени очистки и эффективности применяемого бентонита. При кислотном гидролизе не удается достичь полного превращения крахмала в глюкозу. Одновременно с реакцией гидролиза крахмала в растворе идет реакция между молекулами глюкозы, ведущая к образованию более сложных углеводов. Реакция реверсии обратима и при соответствующих условиях сложные углеводы могут быть вновь переведены в глюкозу.

На основании изучения кинетики процесса гидролиза крахмала в различных условиях П. М. Силин установил биомолекулярный характер реакции реверсии глюкозы [7] и предложил проводить гидролиз крахмала при пониженных концентрациях его в суспензиях.

В этих условиях равновесие реакции реверсии сдвигается в сторону разложения продуктов реверсии [8]. Установлено, что скорость обратимой реакции реверсии глюкозы определяется как разность между кинетическими константами прямой реакции (реверсии), протекающей со скоростью, соответствующей второму порядку, и обратной реакции (гидролиза

ревертоз), протекающей со скоростью, соответствующей первому порядку [9].

Изучался состав сахаров гидрола, полученного при гидролизе крахмала щавелевой кислотой [10]. Установлено, что гидрол содержит моносахаридов 67,31%, дисахаридов 26,19% и олигосахаридов 6,5%. В гидроле обнаружены 5-глюкоза, пентозы и кетозы. Из одиннадцати теоретически возможных глюкозных дисахаридов в гидроле обнаружены и выделены в кристаллическом виде девять: изомальтоза, нигероза, мальтоза, генциобиоза, софороза, целлобиоза, койябиоза, 3-трегалоза и ламинарбиоза. Из этих дисахаридов мальтоза, изомальтоза и нигероза могут быть продуктами гидролиза крахмала и реверсии глюкозы, тогда как все остальные являются только продуктами реакции реверсии.

Определено строение некоторых трисахаридов [11]. Установлено, что появление горечи в глюкоосахаренных сиропах связано с изменениями глюкозы, которые наступают в ее растворах при нагревании в присутствии кислоты (образование генциобиозы).

Наибольшая степень гидролиза картофельного крахмала достигнута при плотности суспензии 17-19°Бр в присутствии 1,6% газообразного HCl по сухому веществу крахмала [12]. Затем были несколько расширены исследования кислотного гидролиза крахмала в разбавленных суспензиях при получении глюкозы [13,14,15] и экономически обоснована оптимальная плотность осахариваемой массы, равная 18% [16].

В процессе гидролиза крахмала образуется глюкоза и одновременно происходят реакции образования олигосахаридов и оксиметилфурурольного разложения глюкозы. Слишком большой верастат глюкозного завода служит источником потерь глюкозы от разложения, ухудшает качество продукции и приводит к излишним издержкам производства. Признано, что скорость разложения моносахаридов в кислой среде подчиняется уравнению первого порядка.

Механизм разложения глюкозы в кислой и слабокислой средах неодинаков. При высоких концентрациях водородных ионов глюкоза непосредственно дегидратируется до оксиметилфурфуrolа. В слабокислой среде происходит эимеризация глюкозы, а затем оксиметилфурфуrolное разложение. В. А. Смирнов [5] изучал процессы разложения некоторых моносахаридов в кислой среде и образования красящих веществ. Для глюкозы был найден интервал рН от 1,7 до 4,2, в котором этот сахар практически не разлагается.

С увеличением рН до 7 устойчивость глюкозы снижается и глюкоза энергичнее вовлекается в оксиметилфурфуrolное разложение. Повышение концентрации кислоты ускоряет окрашивание раствора, так как при этом усиливается оксиметилфурфуrolное разложение глюкозы. Одновременно более интенсивно происходит конденсация красящих веществ в нерастворимые (гуминовые) продукты.

Ферментативный гидролиз. При проведении гидролиза ферментативным путем или в две стадии, когда на второй стадии применяются ферменты, а на первой - кислота, можно повысить доброкачественность глюкозных сиропов, создав неблагоприятные условия для реакций реверсии и разложения глюкозы. Ферменты обладают строгой специфичностью действия и гидролизуют определенные связи молекул.

Установлено, что амилолитический фермент-амилоглюкозидаза способствует гидролизу глюкозидных  $\alpha$ -1,6 и  $\alpha$ -1,4 связей крахмала [17]. Таким образом, этот фермент превращает крахмал в глюкозу без заметного образования промежуточных продуктов гидролиза: декстринов и мальтозы. Амилоглюкозидаза стабильна в кислых растворах при температуре 66°C и может применяться в пределах рН 3,5-5,5.

Для ускорения действия ферментов необходимо клейстеризовать и разжижить крахмал. При ферментативном гидролизе крахмала имеется два способа его разжижения, каждый из которых применяется в соответствии с

технологическим процессом и видом выпускаемой продукции. Разжижение - наиболее важный этап при ферментативном получении глюкозы. Кислотное разжижение крахмала рекомендуется проводить в непрерывно действующей аппаратуре. Для этой цели можно использовать серную, соляную и щавелевую кислоту. Для достижения высокой степени гидролиза большое значение имеет степень разжижения крахмала.

При ферментативном разжижении смесь-35-40% крахмальной суспензии и определенного количества термостабильной амилазы - при сильном перемешивании вливают в воду, предварительно нагретую до 80-85°C [18].

Крахмальные зерна почти мгновенно клейстеризуются в горячей воде и одновременно разжижаются под действием  $\alpha$ -амилазы. При ферментативном разжижении нужно с особой тщательностью выдерживать смесь крахмала и фермента в течение длительного времени при температуре 80°C.

После ферментативного разжижения растворы кипятят для инактивации фермента, а после кислотного - нейтрализуют. Затем pH раствора доводят до оптимального значения, необходимого при осахаривании амилоглюкозидазой. После введения фермента проводят осахаривание в аппаратах при повышенной температуре.

При двойном ферментативном гидролизе получается большее значение декстрозного эквивалента, больший выход глюкозы и меньшее количество продуктов реверсии [19]. В производственных условиях при исходной концентрации крахмала 30-35% и кислотно-ферментативной схеме получили максимальное значение около 92-95% глюкозы в пересчете на сухой вес. Практический выход составил 100 кг безводной глюкозы из 100 кг крахмала.

Двойная ферментативная схема при концентрации крахмала 30-35% давала ДЕ около 95-97% глюкозы и выход 105 кг глюкозы из 100 кг крахмала. Однако несмотря на повышенные выходы при двойном ферментативном гидролизе затруднена фильтрация вследствие увеличенного количества нерастворимых веществ.

Эта задача была решена путем применения очень быстрого нагрева крахмальной суспензии в пароструйном нагревателе вместо подогревателя с паровой рубашкой. Декстрозный эквивалент-отношение содержания редуцирующих веществ в продукте, выраженных в глюкозных единицах, к содержанию сухих веществ в нем.

Для получения глюкозы из крахмала применяется также метод комбинированного гидролиза с использованием на первой стадии кислоты, а на второй - ферментов [20]. В качестве источника фермента может быть использован *Asp. niger*. Ферментативные препараты, получаемые из плесневых грибов, содержат ценный комплекс различных ферментов, а специфические особенности того или иного производства требуют для технологического процесса только одного какого-либо фермента. Был разработан метод получения высокоочищенного препарата амилоглюкозидазы из культуры *Asp. niger* [21].

Производство глюкозы с помощью особым способом очищенной амилоглюкозидазы отличается более высоким выходом [22].

Кукурузный крахмал разводят водой до плотности 18°Бр. и гидролизуют в присутствии соляной кислоты при давлении 1,4 кг/см<sup>2</sup>. В кислый сироп, содержащий 17% редуцирующих сахаров в пересчете на глюкозу, добавляют 0,5% (к массе крахмала) бентонита и отфильтровывают его на фильтре с намывным слоем. Фильтрат нейтрализуют до рН 4,5 и сгущают под разрежением до 36% сухих веществ.

При температуре 60°С и рН 4,5 раствор обрабатывают амилоглюкозидазой в течение 48 ч. Полученный сироп содержит 95-96% редуцирующих сахаров (в пересчете на глюкозу) и 93-94% глюкозы. Сироп очищают, расходуя 1% активированного угля, отфильтровывают и уваривают до 70-75% сухих веществ, затем кристаллизуют в течение двух дней при охлаждении массы от 42 до 18-16°С. Кристаллы глюкозы отфильтровывают, а маточный раствор уваривают до 75-80% сухих, веществ, и в

аналогичных условиях в течение 4 дней дополнительно выкристаллизовывают глюкозу.

Если при получении глюкозы вводить в нейтрализованный сироп недостаточно очищенную амилоглюкозидазу, то за 48 ч при температуре 60°C будет получен менее доброкачественный сироп, т.е. сироп, содержащий 91-93% редуцирующих веществ, из них 89-90% глюкозы и 1-4% олигосахаридов. Правда такой сироп малоокрашен и не имеет горечи [23].

Из применяемых в настоящее время ферментных препаратов значительный интерес для глюкозного производства представляют также карбогидразы [24], препараты плесневых грибов из рода *Aspergillus* и *Rhizopus* [25 и 26] и бактериальные амилазы, продуцируемые *Bac. Subtilis* и *Bac. mesentericus*.

Поскольку ферментативный гидролиз крахмала проводится при сравнительно низких температурах, замедляются процессы разложения сахаров, образования меланоидинов, гуминовых и других красящих веществ, ведущих к ухудшению качества сиропов.

При производстве глюкозы ферментативным методом не предъявляют особых требований к сырью и получают больший выход глюкозы при меньших затратах. В настоящее время при производстве кристаллической глюкозы все настойчивее применяется непрерывно действующая аппаратура, которая позволяет вести гидролиз при большем давлении, получать прозрачные сиропы и тем самым сократить время производственного цикла за счет однократного обесцвечивания, фильтрации и уваривания [27-33].

Во Франции [34] одно из кукурузо - перерабатывающих предприятий работает с двухступенчатым гидролизом крахмала. Первая ступень гидролиза - кислотное разжижение производится в непрерывно действующем аппарате Кройера, в который поступает суспензия крахмала с исходной плотностью около 40°Бр, процесс заканчивается при содержании 15-18% редуцирующих веществ. После нейтрализации устанавливают рН 5,5

и с помощью ферментов продолжают гидролиз до содержания 95% редуцирующих веществ. Время ферментативного осахаривания составляет 75 ч, температура 50-55°C, затем сиропы очищаются лабарабанных вакуум-фильтрах (с микросъемом осадка) с нанесенным диатомитовым слоем. Отфильтрованные сиропы подвергают обработке активированным углем. Окончательную очистку сиропов производят на патронных керамических фильтрах.

Перед увариванием сиропы полностью деминерализуют по схеме катионит - анионит. На трехкорпусной выпарке в аппаратах «Виганда» сироп уваривают до содержания 73% сухих веществ и направляют в кристаллизаторы. Завод работает по двухпродуктовой схеме. Кристаллизация I продукта длится 24 ч, второго - 48 ч. Отделение кристаллов глюкозы производят на автоматических центрифугах. Образующийся при фуговке I продукта оттек направляют на производство сорбита, оттек от II продукта (гидрол) используют для производства специальных кормов. Фирма считает, что из 1 т безводного крахмала завод получает 720 кг безводной глюкозы и 300 кг сухих веществ оттеков.

В Венгрии [35] разработан способ производства глюкозы, состоящий из трех частей: 1) предварительный кислотный гидролиз при давлении в 1 ат в течение одного часа до получения приблизительно 40% глюкозы; 2) ферментативный гидролиз с помощью амилоглюкозидазного фермента сумизим до 93-95%-ной доброкачественности сиропов; 3) ионообменная очистка, которая повышает доброкачественность сиропов до 99,1-99,3%.

Хроматографические исследования показали, что 5-7% сухих веществ состоят из олигосахаридов. Причем изомальтотриоза (панноза) сопровождает глюкозу в процессе очистки и, даже в ее кристаллическом состоянии. В Америке предложен способ получения глюкозы с использованием ферментов на обеих стадиях гидролиза крахмала [36]. Водную суспензию крахмала обрабатывают при 65-80°C термостойкой  $\alpha$ -амилазой, которая

разжижает и частично гидролизует крахмал. Затем добавляют кислоту и вводят ферментный препарат в виде культуральной жидкости, полученной при выращивании микроорганизмов рода *Rhizopus* (вида *R. oryzae*, *R. niveus*, *R. delemar*), причем действие  $\alpha$ -амилазы также продолжается. Смесь выдерживается в течение 2-3 дней. Под действием комплекса ферментов этих микроорганизмов происходит разрыв почти всех связей  $\alpha$ -1,4 и  $\alpha$ -1,6 и крахмал превращается в глюкозу (95%). Во Франции запатентован способ производства глюкозного продукта из крахмала или крахмалсодержащего сырья с помощью ферментативного препарата, приготовленного из культуры плесневых грибов *Asp. niger*, путем одностадийного осахаривания до содержания глюкозы >95%, концентрации раствора до влажности 16-25%, кристаллизации и перевода в твердую фазу.

Очистка сиропов. Разработка более совершенных и эффективных способов очистки глюкозных сиропов от различных, примесей является также весьма важным усовершенствованием технологической схемы. К основным загрязнениям крахмальных гидролизатов относятся красящие вещества различной структуры, азотистые вещества (белки, пептиды и аминокислоты), жир, оксиметилфурфурол, ионы тяжелых металлов, органические кислоты и неорганические соли [37 и 38].

В качестве осветлителей могут быть использованы гидрофильные полиэлектролиты, такие, как щелочные или аммонийные сульфиты целлюлозы, карбоксиметилцеллюлоза, альгиновая и полиакриловая кислоты. Эти вещества способны осадить или скоагулировать большую часть коллоидных диспергированных, загрязнений нейтрализованных крахмальных гидролизатов. Обработка происходит без значительного увеличения рН, увеличения цветности и зольности [39]. При загрязнении очищаемых растворов коллоидными веществами очень важно, чтобы поры адсорбента по размерам были больше, чем частицы примесей, иначе возможно их закупоривание.

При адсорбции большую роль играет не только величина поверхности адсорбента, но и адсорбционная способность единицы поверхности. В качестве адсорбентов для очистки гидролизатов используют бентониты, животный и активированный уголь, обесцвечивающие и ионообменные смолы. Бентониты адсорбируют в кислой среде протеины и часть аминокислот, но не оксиметилфурфурол. Проведенные исследования по применению бентонитов различных месторождений Советского Союза для очистки паточно-глюкозных сиропов позволили сделать следующие предварительные выводы [40]. Лучшие показатели достигнуты при очистке кислых глюкозных сиропов бентонитовой глиной - гумбрин. Добавка бентонита в процессе гидролиза крахмала (1% к массе сухих веществ крахмала) дает возможность удалить из глюкозных сиропов до 40% белковых веществ.

При добавлении бентонита к нейтрализованному сиропу эффект очистки снижается до 30%. При использовании бентонита содержание солей железа и зольных элементов в сиропах не увеличивается. От добавки бентонита скорость фильтрации сиропов и качество промытой фильтрпрессной лепешки не изменяются, но потери сиропа с грязью увеличиваются из-за общего увеличения количества этой грязи. Применение бентонитов в глюкозном производстве следует считать перспективным, особенно при введении ионообменной очистки сиропов. Животный уголь, широко применяемый в США, хорошо адсорбирует оксиметилфурфурол и обесцвечивает растворы. Активированный уголь хорошо адсорбирует красящие вещества, оксиметилфурфурол и плохо - аминокислоты.

Для глюкозного производства рекомендуется применение углей газовой активации [41]. Обесцвечивающие смолы (сульфоновый или окисленный уголь) хорошо связывают красящие вещества. Большинство этих смол не адсорбируют аминокислоты. Ионообменные смолы позволяют почти полностью освободиться от солей и в значительной степени от

красящих веществ, поскольку многие иониты являются, кроме того, хорошими адсорбентами. Иониты не адсорбируют оксиметилфурфурол. Очистка глюкозных сиропов при помощи прочных и химически стойких ионообменных смол коренным образом изменяет технологию производства. Использование ионообменных смол позволяет повысить качество продукции, увеличить ее выход и ускорить технологические процессы.

В применении ионитов в глюкозном производстве нет еще твердо устоявшихся, бесспорно рентабельных методов. Пути использования ионитов разнообразны, их следует сравнивать, изучать и разрабатывать. В настоящее время синтезируется большое количество ионообменных смол с различными свойствами. Необходимо, чтобы смолы были прочными, в противном случае наряду с механическим уносом будет снижаться производительность фильтров и увеличиваться расход воды на отмывку. В то же время смола должна обладать достаточно рыхлой структурой, проницаемой для частиц, должна иметь свободный доступ этих частиц к своим активным центрам.

На кинетику ионного процесса, зависящую в первую очередь от свойств сорбента, влияют такие факторы, как свойства обменивающихся ионов, их концентрация, свойства среды, наличие примесей, температура и ряд других показателей. Хорошо известно, что коллоидные примеси глюкозных сиропов оказывают отрицательное действие на все стадии технологического процесса. Исследования сорбционных свойств ионообменных смол, обладающих различной структурой, позволяют сделать вывод о том, что при наличии в сиропах определенного количества азотистых примесей снижается эффект очистки и повышается расход регенерационных химикатов.

Некоторые из сорбированных азотистых веществ непрочно удерживаются смолой и извлекаются при промывке водой, другие не удаляются при регенерации и постепенно снижают емкость смолы.

Ионообменной очистке целесообразно подвергать глюкозные сиропы, предварительно прошедшие соответствующую обработку активированным углем. Перед ионообменной установкой кислый сироп обрабатывают последовательно бентонитом и активированным углем [42, 43] или смесью этих двух адсорбентов [44]. Для увеличения производительности ионитов на некоторых заводах предусматривают предварительную обработку кислых сиропов окислителями, осаждающими значительную часть коллоидных примесей [45].

Из нейтрализованных сиропов жиробелковая примесь может быть удалена на сепараторах, сконструированных для этой операции [46], или на фильтрпрессах фильтрацией с кизельгуром [47]. Эффект очистки и обесцвечивания гидролизатов крахмала, содержащих повышенное количество зольных элементов, аминокислот, красящих веществ и оксиметил фурфурола повышается в результате применения высокопористых химически стойких, и прочных смол [45].

Сильноосновные смолы, применяющиеся для очистки гидролизатов крахмала, также очень быстро отравляются высокомолекулярными веществами, что приводит к сильному снижению их обесцвечивающей способности. Проверена возможность улучшения регенерации анионита раствором перманганата калия. Применение 0,1 %-ного раствора  $KMnO_4$  (1 л на 5 л смолы) в значительной мере восстанавливает свойства смолы [48]. В результате исследований, проведенных во ВНИИКе, из смол отечественного производства для очистки глюкозных сиропов можно рекомендовать катионит КУ-1 и КУ-2 в сочетании с анионитом ЭДЭ-10п [49].

При двухступенчатой очистке глюкозных сиропов доброкачественность их увеличивалась с 1,2 до 5,9. Содержание золы снижалось на 90,3%, азотистых веществ на 59,9%, хлористого натрия на 95,6% и красящих веществ на 99,3% [47-52].

При выборе оптимальной схемы ионообмена важное значение имеет такой факт, как концентрация глюкозного раствора. Глюкоза практически не поглощается ионитами, поэтому ее можно считать индифферентной примесью. Однако присутствие глюкозы в растворе обуславливает свойства самой среды и, в частности, ее вязкость.

При увеличении концентрации глюкозы вследствие увеличения вязкости раствора ухудшаются условия диффузии поглощаемых веществ в поры сорбента. Ионообменной очистке принято подвергать жидкие глюкозные сиропы. Установлено, что используя иониты слабой и средней обменной емкости, можно обрабатывать только гидролизаты с концентрацией меньшей чем  $27^{\circ}$  Бр [43]. Ниже приводится описание технологической схемы одного из передовых глюкозных заводов США [43]. Крахмал подвергают гидролизу в осахаривателе непрерывного действия с применением серной кислоты при температуре  $160^{\circ}\text{C}$  в течение 12 мин. В кислый сироп для лучшего удаления протеина и жира добавляют бентонит. Протеин и жир удаляют на фильтрах «Оливера» с предварительно нанесенным на фильтровальную ткань слоем. Все операции на станции автоматизированы. После контакта с активированным углем и фильтрации на фильтрпрессах «Свитленд» очищенный сироп поступает на ионообменную станцию для нейтрализации, удаления примесей и обесцвечивания. Станция состоит из 8 колонн (из них работают только 6), изготовленных из углеродистой стали. Из первой пары колонн (анионообменных) сироп самотеком поступает в колонны с катионитом. Процесс очистки автоматизирован. После уваривания жидкого сиропа на трехкорпусной выпарной станции густой сироп вновь обрабатывают свежим активированным углем и пропускают через фильтр «Свитленд». Затем густой сироп вторично фильтруют через предварительно нанесенный на фильтровальную ткань слой, уваривают в вакуум-аппарате, охлаждают до  $49^{\circ}\text{C}$  и кристаллизуют в течение 3-4 дней. Глюкозу высушивают,

просеивают и упаковывают в тканевые мешки. Все аппараты и трубопроводы на заводе сделаны из нержавеющей стали для предотвращения коррозии и загрязнения продукта.

В Японии ионообменные смолы с сильнокислотными свойствами применяются в глюкозном производстве в качестве катализаторов. В бывшем Союзе и за рубежом продолжаются работы по созданию более совершенных ионообменных смол, изыскиваются наиболее экономически выгодные способы их эксплуатации и регенерации. Кристаллизация. В литературе встречается описание станции непрерывной кристаллизации глюкозы для завода производительностью 10 т глюкозы в сутки [47-49].

Непрерывный процесс осуществляется в пяти кристаллизаторах системы «Веркс-пура». Все кристаллизаторы ставятся в одной плоскости. Сироп с выпарки плотностью 74,5 °Бр поступает в первый кристаллизатор, а на центрифугу подается готовый utfель с последнего кристаллизатора. Сироп из кристаллизатора в кристаллизатор подается по нижней их части при помощи шнеков.

В качестве затравки используется 10% сырой глюкозы по весу глюкозы в сиропе. Для приготовления затравки над первым кристаллизатором устанавливается смеситель, в который поступает уваренный сироп и сырая глюкоза из специальной центрифуги. Охлаждающая вода для каждого из пяти кристаллизаторов имеет свою температуру. Процесс кристаллизации рассчитан на 90 ч.

При осахаривании зеленой патоки глюкоза образуется вследствие разрушения более сложных сахаров, являющихся продуктами реверсии молекул глюкозы. При уменьшении концентрации глюкозы в оттеке часть этих продуктов может вновь превратиться в глюкозу.

Для дополнительного извлечения глюкозы из гидрола предлагались различные методы. Было предложено дополнительное осахаривание гидрола кислотой с последующей кристаллизацией очищенного гидрола. Однако при

этом сиропы получались сильно окрашенными, при кристаллизации давали мелкий кристалл, который плохо отделялся от межкристального раствора и отбеливался [46].

Производилось также осахаривание гидрола амилазой плесневого гриба *Asp. niger*. Эффект осахаривания резко повышался после ионообменной очистки гидрола от хлористого натрия. Для гидролиза гидрола была использована щавелевая кислота [47]. Разбавленный гидрол плотностью 18°Бр гидролизовался 0,04 н. раствором щавелевой кислоты в течение 20 мин при давлении 2 кг/см<sup>2</sup>. Выход глюкозы из осахаренного в конверторе гидрола составил 27%, а в непрерывном осахаривателе - 42% к сухим веществам. Однако при этом образуется значительное количество красящих веществ и оксиметилфурфурола, что затрудняет очистку раствора перед кристаллизацией [48].

Изучено ингибиторное действие на образование красящих веществ и оксиметилфурфурола углей, активированных паром и химическими веществами. Установлено, что при гидролизе гидрола образование красящих веществ и оксиметилфурфурола замедляется, если в реакционную среду ввести 0,2-0,6% активированного паром угля [50]. Указанные выше изменения отдельных технологических процессов производства глюкозы способствуют повышению выхода глюкозы и некоторому сокращению времени всего процесса, однако они не устраняют такого недостатка производства, как длительность кристаллизации.

Для ускорения кристаллизации глюкозы применили новый способ извлечения глюкозы из ее растворов в виде двойного соединения с хлористым натрием [40-53]. Глюкоза в определенных условиях в процессе кристаллизации образует двойные соединения с различными солями, в том числе с хлористым натрием. Из пересыщенных растворов, в которых содержится определенное количество хлористого натрия, глюкоза выделяется в виде двойного соединения ( $C_6H_{12}O_6 \cdot NaCl \cdot H_2O$ ) с образованием

крупных хорошо оформленных кристаллов. Такое соединение глюкозы с хлористым натрием обладает высокой кристаллизационной способностью и при смешении с определенным количеством воды распадается на составные части, а глюкоза в определенном температурном интервале переходит в твердую фазу в виде кристаллов. В результате работ, проведенных советскими исследователями, была разработана новая технологическая схема получения глюкозы из крахмальных гидролизатов.[44-51].

## 1.2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА ПИЩЕВОЙ ГЛЮКОЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФЕРМЕНТОВ ДЛЯ ОСАХАРИВАНИЯ КРАХМАЛА.

В последние годы при производстве пищевой глюкозы все шире используют гидролиз крахмала в присутствии ферментов. Как и при получении кристаллической глюкозы, ферментативный гидролиз крахмала осуществляется в две стадии - разжижение крахмала и осахаривание.

Крахмал, лат. *amylum* ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> - высокомолекулярный полисахарид растительного происхождения, который накапливается в результате фотосинтеза в плодах, зерне, корнях и клубнях некоторых растений как запасная форма углеводов [52]. Резервный гомополисахариды растений.

Виды крахмала: картофельный, кукурузный, амилопектинового кукурузный, пшеничный, рисовый, гороховый, тапиоковый, модифицированный и др.

Физические и химические свойства. Белый, хрустящий, аморфный и очень гигроскопичен порошок без вкуса и запаха. Обычно содержит 10-20% связанной воды, которую можно удалить сушкой при 100-110 С. Во микроскопом - зернистый порошок. Нерастворимый в холодной воде, эфире, спирте; в горячей воде набухает и образует коллоидный раствор - крахмальный клейстер; с раствором йода дает синее окрашивание. Реакция с йодом дает возможность обнаружить даже миллионную часть крахмала в растворе. [53] Молекулы крахмала неодинаковые по размерам.

Крахмал содержит полисахарида 97-99%, белковых веществ 0,3-1,5%, клетчатки 0,2-0,7%, зольных веществ (фосфаты, силикатные кислоты) 0,3-0,6%. В крахмале найдено 0,6% жирных кислот (пальмитиновую, стеариновую и другие.). [53] Молекула крахмала состоит из двух химически независимых частей (полисахариды): амилозы (20-30%) и амилопектина (70-80%), соотношение которых зависит от природы растений:

В кукурузном крахмале амилоза составляет 25% всей массы вещества, а амилопектин - 75%. В восковидный кукурузе - более 95% амилопектина.

[53] Выращивают кукурузу и с 75% амилозы. В картофельном крахмале амилозы - 20%, а амилопектина - 80%, что придает ему специфических свойств. Крахмал яблок - с 100% амилозы. [53]. Амилоза и амилопектин различаются между собой химическим строением. Однако, оба полисахарида состоят из глюкозных остатков, соединенных между собой образуя линейные или разветвленные цепи. В зернах крахмала молекулы амилозы и амилопектина образуют слои с кристаллической и аморфной строением. Энергия взаимодействия отдельных групп атомов в зерне крахмала зависит от расположения амилозы и амилопектина и их соотношение [53-55].

В горячей воде крахмал набухает. При этом амилоза переходит в раствор, а амилопектин образует коллоидный раствор (клейстер).

В качестве растворителей крахмала используют холодную соляную, надхлорную, трихлоруксусную, сульфосалициловую кислоты, растворы  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ , луга, глицерин, формамид и др.

Гидролиз. Крахмал при быстром нагревании расщепляется до декстринов формулы  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x$ , где  $x$  - число глюкозных остатков в декстрин гораздо меньше, чем в формуле крахмала. При добавлении кислот процесс ускоряется. В зависимости от глубины гидролиза (температуры, концентрации и вида кислоты, ферментов), крахмал расщепляется до декстринов, мальтозы, глюкозы. Во время гидролиза крахмала постепенно образуется растворимый крахмал, декстрины, ди-и моносахаров [52].

В гидролизата различают следующие декстрины: амилодекстрины - растворяются 25%-ным, а осаждаются 40%-ным этиловым спиртом, с йодом дают фиолетово-синюю окраску; эритродекстрины - растворяются 55%-ным раствором, а осаждаются в 65% этиловом спирте; ахродекстрины - растворяются в 70%-ном этиловом спирте, йодом не окрашиваются; мальто декстрины - спиртом не осаждаются, йодом не окрашиваются. [53]

Незначительно дикстринизований крахмал, который дает с йодом синее окрашивание, лучше растворяется в воде, по сравнению с обычным крахмалом, называют растворимым крахмалом. [53]

В промышленности применяется гидролиз, который имеет ступенчатый характер. Частичный гидролиз крахмала до декстринов, для которых уже характерные свойства восстановителя, происходит при быстром нагревании крахмала с небольшим количеством воды (10-20%).

Декстрины образуются при выпечке хлеба (появление корочки), или при действии горячей утюги на накрахмаленную ткань, вследствие чего она сверкает. При этом, основная задача процесса хлебопечения заключается в превращении нерастворимого крахмала в растворимые декстрины, которые лучше усваиваются человеком в процессе пищеварения.

При неполном гидролизе крахмала получают крахмальную патоку (содержание глюкозы составляет 60%) или крахмальный сахар (содержание глюкозы 70%) для пищевых потребностей.

Под действием амилаз в пищеварительном тракте человека и животных крахмал подвергается гидролизу и расщепляется с образованием глюкозы и мальтозы, расщепляющийся мальтазы до глюкозы, которая усваивается организмом.

Модификация крахмала. В технике превращения крахмала в глюкозу (процесс осахаривания) происходит путем кипячения его в течение нескольких часов с раствором серной кислоты (каталитическое влияние серной кислоты на осахаривания крахмала было изобретено в 1811 г. К. С. Кирхгофом). Чтобы из образовавшегося раствора удалить серную кислоту в него добавляют мел, образуя из серной кислоты нерастворимый сульфат кальция. Последний отфильтровывают и вещество упаривают. Образуется густая сладкая масса - крахмальная патока, которая кроме глюкозы имеет значительное количество других продуктов гидролиза крахмала.

Патока используется для приготовления кондитерских изделий и для различных технических целей.

Если нужно получить чистую глюкозу, то кипячение крахмала ведут дольше, чем достигается более полное превращение его в глюкозу. Полученный после нейтрализации и фильтрования раствор сгущают, пока из него не начнут выпадать кристаллы глюкозы.

При нагревании сухого крахмала до 200-250 °С происходит частичное его разложение и получается смесь менее сложных чем крахмал полисахаридов (декстрин и другие).

Крахмал осаждается спиртом, образует комплексы с йодом, очень легко изменяет ряд своих свойств при воздействии температуры, кислот, щелочей, солей и других химических реагентов. Основываясь на этом, разработано много видов модифицированных крахмалов (фосфаты, оксиэтил крахмал, диальдегидный поперечно связанный, желирующий, предварительно клейстеризованный, гипохлоритный др.).

Биологические свойства. Наиболее богато крахмалом зерно злаковых растений: риса (до 86%), пшеницы (до 75%), кукурузы (до 72%), а также клубни картофеля (до 24%) и зерно ячменя.

Для организма человека крахмал наряду с сахарозой служит основным поставщиком углеводов - одного из важнейших компонентов пищи. Под действием ферментов крахмал гидролизуется до глюкозы, которая окисляется в клетках до углекислого газа и воды с выделением энергии, необходимой для функционирования живого организма [56].

Известно, что крахмал активизирует обмен желчных кислот и способствует выведению холестерина из организма [57].

Получение крахмала. Крахмал получают из картофеля и риса, реже - из других зерновых. Саго - крахмалистый продукт из древесины саговой пальмы, а также некоторых саговников [52]. В тропиках выращивают многие крахмалоносных растений: батат (ямс), тара, маниок и другие [52].

Чтобы добыть крахмал, нужно разрушить клеточные стенки и добыть сок. Для этого сырье измельчают на терках, получая кашицу. Чтобы выделить свободный крахмал, кашицу многократно промывают на ситах в ситовых аппаратах. Ситовый аппараты в пять ступеней проводят разделение продукта на мезгу и крахмальную суспензию (крахмальное молоко) различной концентрации. Крахмальное молоко рафинируют (очищают). После этого выделенный крахмал многократно промывают чистой водой на специальных центрифугах пурификаторах или гидроциклонах.

В производстве картофельного крахмала применяют процессы очистки картофеля от легких и тяжелых примесей, мойки, дробления, выделения клеточного сока, промывания, центрифугирования и сушки.

Из картофельного крахмала можно получить отдельно амилозы и амилопектин. Для этого на крахмал действуют растворами солей  $MgSO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ , содержащих *n*-бутиловый спирт, при 120 °С. После этого амилозы осаждают при 70 °С, а амилопектин - при 20 °С. [53]

В производстве кукурузного крахмала существует два способа: кислотный и щелочной. По первому способу кукурузное зерно замачивают в 0,1-0,2% водном растворе сернистой кислоты при 48-50 °С в течение суток, зерно промывают, грубо измельчают, выделяют зародыш, тонко измельчают, промывают крахмал на ситовых аппаратах, отделяют от мелкой и крупной мезги, глютена (на сепараторах), промывают на вакуум-фильтрах, центрифугируют, высушивают или перерабатывают на крахмало-продукты. По второму способу кукурузу замачивают в водном растворе щелочи, промывают, измельчают, крахмал выделяют и проходят мимо на ситовых аппаратах, центрифугуют, высушивают или направляют без высушивания на переработку.

Хранят крахмал в чистых, сухих, хорошо проветриваемых складах, без постороннего запаха, не зараженных вредителями. Оптимальной для хранения считают 70%-ную относительную влажность воздуха, хотя

допускается до 75%, и температуру около 10<sup>0</sup>С. В этих условиях стандарты предусматривают хранение картофельного и кукурузного крахмала 2 года, а пшеничного - 1 год. Длительное хранение существенно снижает клейстеризующие способности крахмала. В помещениях с повышенной относительной влажностью воздуха он увлажняется, а вследствие микробиологических процессов и порчи приобретает сначала кисловатый, затхлого, а затем и гнилостного запаха. [58]. Применение. Крахмальный клей. Крахмал сельскохозяйственных культур является ведущим компонентом рациона человека, важным сырьем для пищевой, фармацевтической и технических отраслей промышленности.

Комплексная переработка крахмала: крахмал гидролизуется до глюкозы, которая изомеризуется во фруктозу и гидрированием превращается в сорбит, или идет на получение других продуктов - этанола, молочной кислоты, лимонной кислоты; гидролизат смешивается с волокнами для кормов скоту. [59]

Сырьем для производства кристаллической глюкозы является крахмал, полученный из кукурузы, пшеницы, хотя может быть использован и картофельный крахмал. Однако картофельный крахмал незаменимым сырьем в других отраслях для производства глюкозы не используется. Основное сырье для производства кристаллической глюкозы - кукурузный крахмал.

Крахмал и декстрины (продукты неполного гидролиза линейных полисахаридов) положительно влияют на холестериновый обмен, улучшают пищеварение. Он входит как важный компонент практически ко всем диетам. Крахмал используют в текстильной, нефтяной, бумажной и других отраслях промышленности.

Основной объем крахмалопродуктов готовят из кукурузы, на долю которой приходится 45 млн. т, остальные сырьевой базы составляет тапиока (5 млн. т), пшеница (4 млн. т) и картофель (2,5 млн. т) [60].

Гликозидазы. Амилолитические, целлюлолитические, пектинолитические ферменты. Как известно, биотехнологии базируются на применении ферментов, которые представляют собой катализаторы белковой природы (биокатализаторы), обладающие способностью многократно ускорять химические реакции и отличающиеся избирательностью воздействия.

История применения ферментов уходит корнями в далекое прошлое. Некоторые ферменты, содержащиеся в природных растительных материалах, издавна использовались человеком для получения пива, спиртных напитков, хлеба и кисломолочных продуктов. Практика, основанная на коллективном опыте людей, намного опередила получение знаний и разработку научных основ для создания данных технологических процессов. Промышленная отрасль получения ферментных препаратов из природного растительного сырья стала зарождаться только в конце XIX столетия, а эра современной инженерной энзимологии насчитывает около 30 лет.

Тем не менее, ферменты настолько прочно вошли в нашу жизнь и настолько широко применяются в различных промышленных отраслях, что представить без них наше существование сегодня не представляется возможным. Промышленное получение и применение ферментов в различных технологических процессах составляет сегодня один из важнейших разделов новейшей биотехнологии.

Амилолитические ферменты (амилазы) Амилазы (от лат. *amylum*, что в переводе означает «крахмал») - ферменты класса гликозил-гидролаз, катализирующие гидролиз крахмала, гликогена и других родственных полисахаридов главным образом по  $\alpha$ -(1→4)-гликозидной связи с образованием олиго- и моносахаридов [65,66,67]. Амилазы также называют ферментами пищеварения. В истории амилаза стала первым открытым ферментом, когда французский химик Ансельм Пайя описал в 1833 году диастазу - фермент, расщепляющий крахмал с образованием мальтозы. Согласно другим данным, амилазу открыл в 1814 году российский химик,

академик Петербургской Академии наук Константин Сигизмундович Кирхгоф [65-76].

Именно амилаза приводит к появлению сладковатого вкуса при длительном пережёвывании крахмалосодержащих продуктов (например, риса или картофеля), но без добавления сахара. Амилаза присутствует в слюне (птиалин), где начинается процесс пищеварения [69].

Существует три типа амилаз, которые в зависимости от субстратной специфичности классифицируют на альфа-, бета- и гамма-амилазу. Фермент  $\alpha$ -амилаза способен беспорядочно гидролизовать полисахаридную цепь крахмала и других длинноцепочечных углеводов по  $\alpha$ -(1→4)-связям с образованием преимущественно  $\alpha$ -мальтозы, т.е. остатки мономеров при таком расщеплении имеют  $\alpha$ -конфигурацию.

Продуктами расщепления оказываются, помимо мальтозы, также олигомеры, содержащие от 3 до 7 остатков глюкозы. Так, амилоза крахмала под действием  $\alpha$ -амилазы превращается в глюкозу и мальтозу. Амилопектин, содержащий в молекуле  $\alpha$ -(1→6)-связи, полностью не гидролизует, поэтому остается разветвленный полисахарид (с более низкой степенью разветвленности по сравнению с крахмалом), так называемый «остаточный декстрин» [62-73].

Все  $\alpha$ -амилазы являются кальций зависимыми ферментами. Полное удаление кальция приводит к инактивации фермента. Повторное введение кальция в среду может частично восстановить его активность.  $\alpha$ -Амилазы богаты тирозином и триптофаном, а также глутаминовой и аспарагиновой кислотами (25% от массы белка). Наличие этих кислот связывают с осаживающей способностью, которую проявляют эти ферменты [69]. Серосодержащие аминокислоты входят в состав  $\alpha$ -амилаз в сравнительно малых количествах, либо вообще отсутствуют. Кроме того, некоторые  $\alpha$ -амилазы, выделенные из грибов, имеют углеводный фрагмент, в состав которого могут входить манноза, ксилоза.

$\alpha$ -Амилаза обладает слабокислыми свойствами, при этом оптимальный диапазон pH для проявления ее максимальной активности составляет 6,7-7,0, т.е для действия фермента наиболее благоприятна нейтральная среда [62-79].

Фермент  $\alpha$ -амилаза присутствует во всех тканях животных и растений (например, в овсе), обнаружена также в грибах (в аскомицетах, базидиомицетах) и бактериях (*Bacillus*) [68]. Причем ферменты, выделенные из разных источников, значительно отличаются друг от друга по каталитической активности.  $\alpha$ -Амилазы животных являются основными пищеварительными ферментами. Так,  $\alpha$ -амилаза слюны, поджелудочной железы и слизистой кишечника участвуют в переваривании пищи,  $\alpha$ -амилаза печени расщепляет гликоген [62].

$\beta$ -Амилаза в отличие от  $\alpha$ -амилазы не воздействует на внутренние участки молекулы, а последовательно гидролизует полисахариды, начиная с невосстанавливающего конца цепи, по  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4)-гликозидным связям, отщепляя остатки мальтозы в  $\beta$ -форме, но не расщепляет  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 6)-связи. Таким образом, под действием  $\beta$ -амилазы из амилозы крахмала образуется  $\beta$ -мальтоза, а из амилопектина также «остаточный декстрин», точнее, « $\beta$ -концевой декстрин» [62-69].  $\beta$ -Амилаза проявляет большую стабильность в отсутствие ионов  $Ca^{2+}$ . Фермент содержит сульфгидрильные SH-группы и чувствителен к действию тяжелых металлов [62].

Данный фермент встречается только у высших растений (ячменя, пшеницы и др.). При созревании фруктов  $\beta$ -амилаза расщепляет плодовой крахмал на сахара, что приводит к сладкому вкусу зрелых плодов. В семенах  $\beta$ -амилаза активна на стадии, предшествующей прорастанию, тогда как  $\alpha$ -амилаза важна при непосредственном прорастании семени.  $\beta$ -Амилаза пшеницы является ключевым компонентом при образовании солода [13].

$\gamma$ -Амилаза (глюкоамилаза) отщепляет остатки  $\alpha$ -D-глюкозы от невосстанавливающего конца молекулы по  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4)-гликозидным связям. Кроме того, фермент способен также расщеплять  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 6)-связи, если

следующие за ней остатки моносахаридов соединены  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4)-гликозидными связями [62-79].  $\gamma$ -Амилаза неспецифична, гидролизует гликоген, крахмал и другие полисахариды. Почти все  $\gamma$ -амилазы являются гликопротеидами, содержащими от 5 до 35% углеводов, которые состоят из олиго-, ди- и моносахаридов. Углеводный компонент может быть целостным фрагментом или разбитым на индивидуальные соединения, которые прикрепляются к белку через треонин и серин [62-64]. Для действия большинства известных  $\gamma$ -амилаз оптимальным диапазоном pH является 4,5-5,2, реже диапазон 5,7-6,0 (в основном для дрожжевых глюкоамилаз). Термостабильность  $\gamma$ -амилаз лежит в интервале 30-45<sup>0</sup>C и редко повышается до 55-60<sup>0</sup>C [62-74,69].

Для получения промышленных препаратов амилазы используют грибы - *Aspergillus oryzae*, *A. niger* и *A. wentii*. Например, така-амилаза, или така-диастаза - коммерческий препарат, получаемый из культуры *A. oryzae*, который расщепляет крахмал до глюкозы [70]. Среди бактерий к активным продуцентам амилаз относятся некоторые бациллы (*Bacillus macerans*, *B. polymyxa*, *B. subtilis*), псевдомонады и различные виды стрептомицетов. Фермент, выделяемый из культуры *B. stearothermophilus*, не утрачивает своей активности даже при кратковременном нагревании до 100<sup>0</sup>C [69,72,75].

Комплексный амилолитический ферментный препарат получают путем выращивания плесневых грибов на твердой питательной среде с последующей сушкой и измельчением полученной массы. Более активный препарат фермента получают путем экстракции такого «грибного солода» с последующим выпариванием и сушкой. Еще более активные ферментные препараты можно выделить из культуральной жидкости путем осаждения амилазы ацетоном (иногда сульфатом аммония) и дальнейшим высушиванием коагулятом при температуре 27<sup>0</sup>C. При этом культуральную жидкость предварительно выпаривают при температуре 40<sup>0</sup>C до 40%-ного содержания сухих веществ. Коагулят сушат вместе с наполнителем [65,63].

Амилазы нашли широкое применение в хлебопечении. Во время приготовления теста дрожжевые клетки, содержащие амилазы, разлагают крахмал до ди- и трисахаридов, которые потом используются в жизнедеятельности микроорганизмов. Однако это весьма длительный процесс, поэтому в современных производствах амилаза используется в качестве одного из важных составляющих специальной добавки, ускоряющей процесс брожения. Так, в пищевой промышленности зарегистрирована пищевая добавка E1100, способствующая улучшению качества муки и хлеба [68].

## Заключения по главе I.

По литературным данным глюкоза при осахаривании зеленой патоки образуется вследствие разрушения более сложных сахаров, являющихся продуктами реверсии молекул. При уменьшении концентрации глюкозы в оттоке часть этих продуктов может вновь превратиться в глюкозу.

Для дополнительного извлечения глюкозы из гидрола существуют различные методы. Было предложено дополнительное осахаривание гидрола кислотой с последующей кристаллизацией очищенного гидрола.

Амилолитический ферментный препарат получают из плесневых грибов на твердой питательной среде с последующей сушкой и измельчением полученной массы.

Для получения промышленных препаратов амилазы используют грибы - *Aspergillus oryzae*, *A. niger* и *A. wentii*. Например, така-амилаза, или така-диастаза - коммерческий препарат, получаемый из культуры *A. oryzae*, который расщепляет крахмал до глюкозы

## ГЛАВА II. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Характеристика сырья

Крахмал, главный резервный полисахарид растений; накапливается в виде зерен в клетках семян, луковиц, клубней, а также в листьях и стеблях. Бесцветной аморфное вещество, не растворяется, в холодной воде, диэтиловом эфире, этаноле, в горячей воде образует клейстер;  $[\alpha]D$  от +180 до +210°. В зернах крахмала содержатся 98-99,5% полисахаридов и 0,5-2% неуглеводных компонентов (в том числе липиды, белки, зольные элементы). Крахмал представляет собой смесь линейного (амилозы) и разветвленного (амилопектина) полисахаридов. Амилоза построена гл. обр. из остатков  $\alpha$ -D-глюкопиранозы с 1:4 - связями.

В зависимости от вида растения молекулярный массе амилозы колеблется от 150 тыс. (рисовый, кукурузный крахмал) до 500 тыс. (картофельный крахмал). Молекулы амилопектина сильно разветвлены и состоят из фрагментов амилозы (около 20 моносакхаридных остатков), связанных между собой  $\alpha$ -1:6-связями.

Молекулярная масса 106-109. В структуре амилопектина различают центральную цепь с количеством звеньев более 60, несущую остаток глюкозы со свободной восстанавливающей группой, короткие цепи из 15-20 остатков (S-цепи), расположенные на периферии молекулы и внутри нее, и длинные (около 45 звеньев) L-цепи. По строению амилопектин близок к гликогену.

В воде амилопектин, также как амилоза, образует мицеллярные растворы. Молекулы крахмала бывают двух видов: линейные - амилоза и разветвлённые - амилопектин.

Молекулы амилозы и амилопектина соединяются друг с другом посредством водородных связей, выстраиваясь в радиальные слои и образуя гранулы крахмала. (Некоторые свойства амилозы и амилопектина приведены в таблице 1).

## Сравнительные характеристики амилозы и амилопектина

Характеристика	Амилоза	Амилопектин
1. Содержание в крахмале, %		
картофельный	20-21	79-80
кукурузный	20-28	72-80
кукурузный (воск.)	0,8	99,2
тапиоковый	16-17	83-84
пшеничный	20-28	72-80
рисовый	18	82
2. Растворимость в воде	Растворима в горячей воде. Растворы неустойчивы - происходит ретроградация	Набухает в горячей воде, образуя клейстеры

Размеры гранул различных крахмалов лежат в диапазоне от 3 до 100 мкм. Крахмалы некоторых видов полимодальны, то есть, их гранулы могут быть разделены по размерам на несколько групп. Например, пшеничный крахмал бимодален, он состоит из маленьких гранул 5-15 мкм и гранул большего размера - 22-36 мкм. Размер гранул сам по себе не оказывает большого влияния на свойства крахмала. Хотя, в большинстве случаев, гранулы большего размера легче набухают.

Форма гранул может быть различной, они могут быть сферическими и овальными, чечевицеобразными, неправильной формы, иметь гладкую поверхность или вид многогранника и пр.

Молекулы амилозы, будучи линейными, легче выстраиваются в ряд, образуя больше водородных связей. Следовательно, требуется больше энергии для разрыва этих связей и желатинизации такого крахмала. Обычно, чем больше содержание амилозы, тем выше температура желатинизации.

Вообще говоря, амилоза вносит основной вклад в прочность гелей, тогда как от содержания амилопектина зависит вязкость. Таким образом, крахмал с высоким содержанием амилозы проявляет желирующие свойства, а крахмал, состоящий в основном из амилопектина, демонстрирует высокую вязкость.

## **2.2. Подготовка крахмала к ферментации.**

Для глюкозного производства необходимо использовать крахмал, содержащий минимальное количество белковых примесей. Крахмал предварительно тщательно отделяют на сепараторах от нерастворимого белка и на вакуум-фильтрах - от растворимого белка. Крахмал с вакуум-фильтров разводят водой температурой 60 - 65 гр Цельсия в суспензию, которую перекачивают в сборник. Качество крахмальной суспензии концентрацией 22 - 25 % СВ должно соответствовать следующим требованиям:

Кислотность, мл 0,1 н., раствора щелочи не более 30, содержание общего белка, %, не более 0,8, содержание растворимых веществ, % не более 0,1, содержание жира, % не более 0,15, содержание зольных элементов, % не более 0,15,

Гидролиз крахмала. Этот процесс осуществляется в конверторе или непрерывном осаживателе при повышенной температуре в присутствии соляной кислоты в качестве катализатора. Концентрация крахмальной суспензии поступающей на осаживание, 22 - 25 % СВ. Дозировка кислоты 0.5 - 0,65 % хлористого водорода к массе безводного крахмала. Температура гидролиза 138 -147 гр. Цельсия, что соответствует избыточному давлению насыщенного пара 0,55 Мпа. Продолжительность гидролиза в зависимости о давления 25 -15 мин. Для установления оптимальной продолжительности осаживания необходимо периодически, не реже 1 раза в месяц, снимать кривые осаживания. Контроль осуществляется по спиртовой пробе.

Доброкачественность гидролизатов должна быть не ниже 89 %. При проведении гидролиза в непрерывных осаживателях крахмальная

суспензия концентрацией 22 % СВ, подкисленная соляной кислотой, должна поступать в буферную емкость. Концентрация суспензии должна быть постоянной и проверяться каждые 30 минут.

Подкисленная суспензия насосом подается в нагреватель, где ее температура повышается до 65-67 °С. Зона гидролиза непрерывного осахаривателя должна быть рассчитана на время пребывания в ней сиропа, необходимое для достижения доброкачественности не менее 89 %.

Нейтрализация гидролизатов. Кислые глюкозные сиропы после осахаривания нейтрализуют раствором кальцинированной соды. Раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , используемый при нейтрализации, должен иметь концентрацию не более 16 %. Количество соды рассчитывают строго в соответствии с реакцией нейтрализации. Избыток соды повышает цветность сиропов. Нейтрализацию сиропов проводят до рН 4,7 - 4,9.

Очистка и обесцвечивание глюкозных сиропов. Взвешенные частицы из нейтрализованного сиропа удаляют механическим фильтрованием на фильтр прессах, барабанных вакуум фильтрах и других с наполнителем (кизельгур, диатомит).

Фильтрование и обесцвечивание глюкозных сиропов. При фильтровании температура сиропа должна быть не ниже 80 °С, давление в пределах 0,28 - 0,35 Мпа. При достижении давления сиропа в питающем трубопроводе 0,28 - 0,35 Мпа необходимо прекратить фильтрование и перезарядить фильтр-пресс. При фильтровании сиропа из кукурузного крахмала необходимо применять диатомит в количестве 0,4 - 0,5 % к массе СВ сиропа. Диатомитовый осадок промывают на фильтр-прессе до содержания в сиропе СВ не более 15 % к массе СВ осадка. Расход воды на промывку 5 литров на 1 кг безводного осадка.

Промои концентрацией 2-5 % СВ направляют в жидкие сиропы второго продукта, а осадок выводят из производства.

Сиропы обесцвечивают активным углем. Температура обесцвечивания жидких сиропов должна быть не ниже 70 - 75 гр. Цельсия, густых - не выше 55 - 65 гр. Цельсия. Длительность контакта сиропов с активным углем не менее 25 - 30 минут. Жидкий сироп очищают свежим углем в количестве 0,2 - 0,3 %. Очистка густых сиропов двукратная : с отработанным и свежим активным углем. Расход угля 0,8 - 1,0 % по СВ сиропа.

Активный уголь, использованный на очистке жидких и густых сиропов в линии первого продукта, направляют в линию второго продукта. Дважды использованный уголь промывают на фильтр-прессе, пропаривают до содержания в нем не более 10 % СВ к массе угля, после чего выводят из производства, а промой направляют в жидкие сиропа второго продукта.

Для улучшения очистки глюкозных сиропов от солей железа и предупреждения нарастания цветности сиропа при уваривании рекомендуется применять следующий режим переменного рН по станциям производства: нейтрализацию гидролизатов проводить до рН 4,7 - 4,9; жидкий сироп перед выпариванием подкислять соляной кислотой до рН 4,5 - 4,8; густой сироп перед фильтрованием нейтрализовать раствором двуугле кислой соды до рН 5,0 - 5,4; густой сироп перед увариванием вновь подкислять соляной кислотой до рН 4,2 - 4,3.

Густой сироп после двукратной очистки отработанным и свежим активным углем подвергают контрольному фильтрованию. При этом для на фильтрующую ткань необходимо наносить тонкий слой диатомита. Для контрольного фильтрования не следует применять давление свыше 0,15 мПа и тем более нельзя вести фильтрование при пульсирующем давлении, что имеет место при работе поршневого насоса. После фильтрования сироп должен быть почти бесцветным и совершенно прозрачным, без признаков опалесценции. Уваривание жидких и густых сиропов. После фильтр прессов жидкие сиропа подогревают в решофере до 90 - 95 гр Цельсия и уваривают в трех корпусной выпарке от концентрации 25 - 28 до 55 - 57 % СВ. Для

уменьшения нарастания цветности сиропов в третьем корпусе поддерживают остаточное давление 4,8-7,5 кПа. Густой сироп прошедший контрольное фильтрование и подкисленный соляной кислотой, уваривают в вакуум-выпарном аппарате при остаточном давлении 4,5-7,5 кПа до концентрации 74-76% СВ при доброкачественности 90 - 91 %.

Охлаждение сиропа. Уваренный сироп охлаждают до 48-50 гр Цельсия с таким расчетом, чтобы после перемешивания сиропа с затравкой температура утфеля была 43 - 44 гр Цельсия. Охлажденный сироп фильтруют через шелковую сетку или неворсистую хлопчатобумажную ткань.

Кристаллизация гидратной глюкозы (первого продукта). Этот процесс протекает в кристаллизаторах с поверхностью охлаждения в виде дисков или водяной рубашки. Для получения утфелей, легко обрабатываемых на центрифугах необходимо соблюдать следующие основные условия:

Доброкачественность сиропа, % не ниже 91, количество затравки в виде утфеля, % не менее 30, коэффициент пресыщения, в начале кристаллизации 1,25 - 1,30, в конце кристаллизации 1,10 - 1,25, интервал температур процесса кристаллизации, гр Цельсия 44 - 25. Температура охлаждающей воды, гр Цельсия на 6- 8 ниже температуры утфеля.

Длительность кристаллизации, часов 120. Утфель охлаждают при постепенном снижении температуры с 44 до 25 гр Цельсия в течение 120 часов, регулируя подачу охлаждающей воды. За процессом кристаллизации следят по межкристаллическому раствору. Процесс считается законченным, когда концентрация межкристаллического раствора не выше 63 % СВ, а доброкачественность - не более 80 %.

В начале производства, когда утфельной затравки нет, густые сиропы уваривают до 72,0-72,5 %. Кристаллизатор заливают охлажденным сиропом только на 25 - 30 % полной его вместимости и добавляют 10 - 15 % сухой кристаллической глюкозы (к массе сиропа). Когда процесс кристаллизации

закончится, полученный утфель используют как затравку и кристаллизатор заполняют раствором уже по нормальному режиму.

Центрифугование утфеля первого продукта. Отделение кристаллов глюкозы от межкристаллического раствора производят на центрифугах под действием центробежных сил. Центрифугу заполняют при частоте вращения барабана 300 - 400 оборотов в минуту в течение 1 минуты, чтобы утфель равномерно распределился по сити барабана. Затем ее переводят на полную скорость и она работает 15 - 18 минут на полных оборотах до удаления почти всего межкристаллического раствора (зеленой патоки) доброкачественностью 78 -81 %. После этого слой кристаллов промывают водой 8 -10 минут. Промывку прекращают, когда получаемый при этом отек (белая патока) станет почти бесцветным. Доброкачественность белой патоки составляет 87 - 90 %. Промывку прекращают и центрифуга продолжает работать в течение 12-15 минут для просушивания глюкозы. Затем выключают электродвигатель. Включают тормоз, центрифугу останавливают и за 4 минуты выгружают из барабана глюкозу. Полный оборот центрифуги составляет 40 - 48 минут.

Глюкозу промывают совершенно чистой и мягкой водой, не содержащей железа, или охлажденным конденсатом острого пара. Температура воды 40 - 45 гр Цельсия. Воду в центрифугу подают тонкой струей, двигающейся вверх и вниз над поверхностью кристаллов или через орошающую форсунку, по 3 - 4 литра в минуту. Расход воды на пробелку глюкозы составляет 20 -25 % к массе сырых кристаллов. Пробеленная кристаллическая глюкоза имеет влажность 13 - 15 % и доброкачественность 99,5 - 99,0 %.

Сушка. Из центрифуг влажная глюкоза направляется в сушилку. Кристаллическая глюкоза высушивается с таким расчетом, чтобы удалить всю свободную и оставить только связанную кристаллическую влагу. Сушат гидратную глюкозу при температуре не выше 50 гр. Цельсия обычно до 8 - 9 % влажности во избежание образования комьев при хранении. Температура

воздуха поступающего в двухъярусную сушилку, 60 - 70 %, в однобарабанную -48 - 55 гр Цельсия ; наибольшая температура глюкозы в сушилке 45 - 50 гр. Цельсия, выходящей из сушилки - 40 гр Цельсия.

Рассев. После сушки кристаллическую глюкозу направляют через магнитный сеператор, где улавливаются все случайно попавшие кусочки железа. Рассев глюкозы производят на сотрясательных ситах или ситах типа бурат, обтянутых плетеной или штампованной медной (или бронзовой) сеткой с отверстиями диаметром 1,0 - 1,5 мм.

Переработка отеков (линия второго продукта). По приведенной схеме производства зеленую патоку подвергают дополнительному гидролизу. Ее разбавляют до концентрации 30 -35 % СВ и осахаривают в конверторе под давлением 270 - 320 кПа (2,7 - 3,2 кгс/см<sup>2</sup>).

Дозировка соляной кислоты 0,6 - 0,65 % хлористого водорода к массе сухих веществ осахариваемого продукта. Продолжительность осахаривания при давлении 300 кПа (3 кгс/см<sup>2</sup>) 30 - 32 минуты с момента поднятия давления в конверторе до начала выдувания. При осахаривании доброкачественность отеков увеличивается на 3 - 6 %. Нейтрализация второго продукта. Осахаренные отеки нейтрализуют раствором кальцинированной соды до рН 4,8 - 5,0. Концентрация нейтрализованного сиропа 28 -31 % СВ.

Очистка, уваривание и охлаждение сиропов второго продукта. К нейтральному сиропу второго продукта добавляют промой, полученные при промывке диатомитового осадка грязи; суспензию активного угля с фильтров жидкого сиропа первого продукта и с фильтров густого сиропа второго продукта смешивают с водой и фильтруют. После фильтрования уваривают на трехкорпусной выпарке до концентрации 52 - 56 % СВ, фильтруют уваренные отеки активным углем и окончательно уваривают до концентрации 76 - 78 СВ. Охлаждение ведется до температуры 50 - 58 %.

Кристаллизация второго продукта. Охлажденный сироп второго продукта кристаллизуют при следующих оптимальных условиях: концентра

ция сиропа, % СВ 76-78 %, доброкачественность, %, не менее 84, количество затравки, % 30 - 35. Температура в кристаллизаторах после смешивания сиропа с затравкой, гр Цельсия 43 - 44, коэффициент пресыщения 1,20 - 1,40. Продолжительность кристаллизации с момента смешивания сиропа с затравкой 220-260, до начала центрифугования, час. Концентрация межкристаллической патоки, % СВ 65 - 67, температура утфеля в начале центрифугования, гр Цельсия 28 - 30. рН утфеля 4,2-4,3.

Окончание процесса кристаллизации второго продукта определяют по межкристаллическому раствору, доброкачественность которого должна быть не более 71 %, концентрация СВ не выше 67 %.

### **2.3 . Получение кристаллической глюкозы по методу двойного соединения с хлористым натрием.**

В определенных условиях глюкоза с хлористым натрием образует двойное соединение  $(C_6H_{12}O_6)_2 \cdot NaCl \cdot H_2O$ , которое вследствие высокой кристаллизационной способности быстро выкристаллизовывается в виде крупных, хорошо оформленных кристаллов (ромбоэдров). Они легко отделяются от межкристаллического раствора при последующем разделении утфеля на центрифугах. При смешивании с холодной водой эти кристаллы быстро растворяются с распадом на составляющие компоненты - глюкозу и хлористый натрий, причем хлористый натрий остается в растворе, а часть глюкозы мгновенно выкристаллизовывается в гидратной форме ( $\alpha$ -форма).

На кислотный гидролиз можно направлять более разбавленные суспензии крахмала, так как в данном случае повышенная дозировка соляной кислоты не оказывает отрицательного влияния на последующие процессы. При использовании крахмальной суспензии концентрацией 18 % по описанной схеме можно получить выход кристаллической глюкозы на уровне 78 %. Однако в связи с тем, что готовая глюкоза содержит 0,2 - 0,4 % NaCl в качестве примеси, она оказалась непригодной для медицинских целей. Особенностью этих схем является то, что технология в линии первого

продукта аналогична описанной выше (см. рис. выше), а в линии второго и третьего продукта глюкоза выкристаллизовывается в виде кристаллов двойного соединения.

Комбинированная двухпродуктовая схема функционирует на глюкозном заводе Бесланского маисового комбината. В зеленую патоку после кислотного гидролиза, нейтрализации, обесцвечивания и выпаривания до концентрации 54 - 55 % добавляют поваренную соль в количестве 16 - 17 % по массе СВ сиропа. В том же сборнике сироп обесцвечивают активным углем. После фильтрации фильтрат упаривают до концентрации 78-80 % СВ веществ и, не охлаждая направляют в кристаллизаторы. Процесс кристаллизации проводится без затравки при интенсивном охлаждении утфеля до 20 - 22 %.

Продолжительность кристаллизации двойного соединения глюкозы с хлористым натрием второго продукта 16 - 24 часа. Полученные после центрифугования кристаллы двойного соединения второго продукта направляют на станцию разложения. Порцию кристаллов (200-300 кг) смешивают с холодной водой при дозировке 75-80 % по массе кристаллов двойного соединения. Продолжительность процесса разложения 15 - 30 минут. Полученный утфель направляют на центрифугование. Выделенные при этом кристаллы клеруют и возвращают в линию второго продукта, а с оттеком от разложения возвращается в линию второго продукта основная масса хлористого натрия, используемого для образования двойного соединения. Гидрол характеризуется меньшим содержанием глюкозы, вследствие чего выход кристаллической глюкозы по данной схеме на 2 - 3 % выше по сравнению с обычной. Содержание общего белка, %

#### **2.4. Определение содержания глюкозы.**

Содержание глюкозы в растворах определяли по методу Зихерта и Блейера, уточненным В.А. Смирновым, основанным на окислении в смеси

углеводов только глюкозы реактивом, состоящим из сульфата меди и ацетата натрия.

Определение цветности раствора глюкозы. Сущность метода заключается в измерении оптической плотности раствора, в 100 мл которого содержится 5 г глюкозы, при длинах волн 400 и 660 нм. Определение относительной скорости растворения гранулированной глюкозы. Определение относительной скорости растворения основано на определении количества растворенной глюкозы в воде при температуре 20<sup>0</sup>С и перемешивании в течение 5 секунд. Определение относительной скорости растворения гранулированной глюкозы проводили на приборе, сконструированном на базе прибора для определения относительной скорости растворения сухого молока конструкции Всесоюзного научно-исследовательского института молочной промышленности /43/.

Прибор представляет собой корпус, на стенке которого крепится смесительный стакан, фильтр и емкость для отбора фильтрата. В смесительный стакан вставлена мешалка, приводящаяся в движение от электродвигателя, установленного в корпусе прибора. Внутри корпуса помещаются промежуточное реле, реле времени и электромагнитный клапан. Принцип работы прибора следующий. Навеску гранулированной глюкозы в количестве 5 г помещают в смесительный стакан прибора, куда заливают 30 мл дистиллированной воды и сразу включают мешалку. По истечении 5 секунд срабатывает реле времени, автоматически отключая электродвигатель и одновременно открывая электромагнитный клапан, соединяющий емкость для отбора фильтрата с вакуумной линией. Полученный водный раствор глюкозы, пройдя через фильтр, отделяется от нерастворенной части навески гранулированной глюкозы. Сухие вещества фильтрата определяли по рефрактометру.

## **2.5. Определение цветности раствора глюкозы.**

Сущность метода заключается в определении оптической плотности раствора глюкозы при длинах волн (400 $\pm$ 5) и (670 $\pm$ 5) нм. Аппаратура и реактивы: - Фотоэлектроколориметр типов ФЭК-56М, КФК-2, КФК-2-УХЛ4,2. Весы лабораторные общего назначения 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 или 1000 г по ГОСТ 24104-80. Термометры лабораторные по ГОСТ 215-73. Колбы мерные вместимостью 100 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770-74. Стаканы стеклянные вместимостью 50 см<sup>3</sup> по ГОСТ 25336-82. Палочка стеклянная. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72. Допускается применять импортное оборудование, посуду и реактивы с техническими характеристиками не ниже отечественных.

Проведение анализа: в стакан взвешивают с погрешностью не более 0,05 г навеску глюкозы массой 5 г, растворяют в дистиллированной воде и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Объем раствора в колбе тщательно перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой при температуре раствора 20 $^{\circ}$ С. Оптическую плотность раствора глюкозы определяют на фотоэлектро колориметре при синем  $\lambda=(400\pm 5)$  нм и красном  $\lambda=(670\pm 5)$  нм светофильтрах, в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 50 мм. Предварительную настройку прибора "на нуль" проводят по дистиллированной воде. Значение оптической плотности отсчитывают по шкале правого измерительного барабана.

Обработка результатов:- цветность раствора глюкозы (X) в единицах оптической плотности вычисляют по формуле:  $X=D_{400}-1,28\cdot D_{670}$ , где  $D_{400}$  – оптическая плотность раствора глюкозы, определенная при длине волны 400 нм; 1,28 - коэффициент светорассеяния;  $D_{670}$  – оптическая плотность раствора глюкозы, определенная при длине волны 670 нм. За окончательный результат принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемое расхождение между

которыми не должно превышать 0,005 единиц оптической плотности. Вычисление проводят с точностью до первого десятичного знака.

## **2.6. Определение прозрачности раствора глюкозы.**

Сущность метода заключается в определении светопропускающей способности раствора глюкозы при длине волны (670 $\pm$ 5) нм. Аппаратура и реактивы – по п. 3.3.

Проведение анализа:- Значение светопропускания раствора глюкозы, приготовленного по п. 2.5. определяют на фотоэлектроколориметре при красном светофильтре  $\lambda=(670\pm 5)$  нм в кювете с расстоянием между рабочими гранями 50 мм. Предварительную настройку прибора "на нуль" проводят по дистиллированной воде. Значение светопропускания, выраженное в процентах, отсчитывают по шкале правого измерительного барабана. За окончательный результат принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать 1 %.

Вычисление проводят с точностью до целого числа.

## **2.7. Определение массовой доли влаги.**

Сущность метода заключается в высушивании навески глюкозы при температуре (105 $\pm$ 2) $^{\circ}$ C до постоянной массы. Аппаратура:- весы лабораторные общего назначения 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200г по ГОСТ 24104-80. Шкаф сушильный лабораторный по ГОСТ 14919-83. Стаканчики для взвешивания (бюксы) типа СН 34 12 или СН 45 13 по ГОСТ 25336-82 или бюксы металлические. Эксикатор по ГОСТ 25336-82. Допускается применять импортное оборудование, посуду и реактивы с техническими характеристиками не ниже отечественных.

Проведение анализа: - Предварительно высушенную до постоянной массы и взвешенную бюксу взвешивают с погрешностью не более 0,0005 г

навеску глюкозы массой 0,5-0,7 г. При достижении в сушильном шкафу температуры 105°C открытую бюксу с навеской и крышку помещают в шкаф и сушат в течение 1 ч. Началом сушки считают момент достижения температуры 105°C после внесения бюксы в шкаф. По истечении 1 ч бюксу закрывают крышкой, вынимают из шкафа и ставят в эксикатор на 30 мин для охлаждения, а затем взвешивают. Зафиксировав первое взвешивание, бюксу с навеской помещают в сушильный шкаф на 30 мин, охлаждают в эксикаторе и снова взвешивают. Высушивание навески повторяют до тех пор, пока результат последнего взвешивания не начнет изменяться в сторону увеличения. Для вычисления берется последний меньший результат взвешивания.

Обработка результатов:- Массовую долю влаги (X1) в процентах вычисляют по формуле

$$X1 = (m1 - m2) \cdot 100 / (m1 - m),$$
 где  $m$  – масса бюксы, г;  $m1$  – масса бюксы с глюкозой до высушивания, г;  $m2$  – масса бюксы с глюкозой после высушивания, г. За окончательный результат принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать 0,2%.

### **Заключения по главе II.**

При ферментативном гидролизе крахмала используют различными формами как сырья крахмала, ферментам глюкоамилазы различного происхождения. Метод получения глюкозы основан на ферментативном гидролизе крахмала. Для получения глюкозы был использован несколько методов. Основной метод состоит следующих этапов: подготовка крахмала к ферментации, получение кристаллической глюкозы по методу двойного соединения с хлористым натрием, определение содержания глюкозы, определение прозрачности раствора глюкозы, определение массовой доли влаги.

## ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1. Крахмал как сырье для производства кристаллической глюкозы

Сырьем для производства кристаллической глюкозы является крахмал, полученный из кукурузы, или пшеницы, а также может быть использован картофельный крахмал. Основное сырье для производства кристаллической глюкозы - кукурузный крахмал. Чтобы обеспечить высокое качество выпускаемой глюкозы и получить возможно высокий выход, к сырью предъявляются особые требования. В производство должен поступать свежий-крахмал, полученный из доброкачественной кукурузы.

Крахмал – полисахарид, молекулы которого состоят из повторяющихся глюкозных остатков, соединённых по  $\alpha$ -1,4 (в линейной части) или  $\alpha$ -1,6 связям (в точках ветвления).

Крахмал является основным резервным веществом большинства растений. Он образуется в клетках зелёных частей растения и накапливается в семенах, клубнях, луковицах и пр.

Молекулы крахмала бывают двух видов: линейные – амилоза и разветвлённые - амилопектин. Молекулы амилозы и амилопектина соединяются друг с другом посредством водородных связей, выстраиваясь в радиальные слои и образуя гранулы крахмала. Некоторые свойства амилозы и амилопектина приведены в таблице 2.

таблица 2

Сравнительные характеристики амилозы и амилопектина

Характеристика	Амилоза	Амилопектин
1. Содержание в крахмале, %		
картофельный	20-21	79-80
кукурузный	20-28	72-80
кукурузный (воск.)	0,8	99,2
тапиоковый	16-17	83-84
пшеничный	20-28	72-80
рисовый	18	82

2. Растворимость в воде	Растворима в горячей воде. Растворы неустойчивы - происходит ретроградация	Набухает в горячей воде, образуя клейстеры
3. Окраска с йодом	Синяя	Пурпурная или красная
4. Адсорбция йода	Высокая	Низкая
5. Адсорбция на целлюлозе	Высокая	Низкая
6. Расщепляемость амилазой, %	100	50
7. Молекулярная масса	от 500 до 1600	от 10000 до 6 млн.
8. Содержание остатков глюкозы	от 100 до неск. тысяч	до 50 тысяч
9. Строение	Линейное, молекулы образуют спирали. Связь между остатками глюкозы 1,4-альфа	Разветвлённое, молекулы образуют сферы. Связь в линейной части 1,4-альфа, в точке ветвления 1,6-альфа. Длина наружной ветви 16-20 остатков глюкозы (50-60%), внутренней - 7 остатков (40-50%)

В холодной воде крахмал практически нерастворим. При нагревании дисперсии крахмала в воде, молекулы воды проникают в гранулу до полной гидратации. Вначале водородные связи между молекулами амилозы и амилопектина помогают сохранять целостность гранулы, и она начинает набухать от центра. С ростом температуры водоордные связи ослабевают, и усиливается абсорбция воды. Желатинизируясь, набухшие гранулы могут повышать вязкость дисперсии и/или ассоциироваться в гели и плёнки. Температура желатинизации различна для крахмалов разных видов. Крахмалы из разных источников различаются по размерам и форме гранул, соотношению амилоза: амилопектин, структуре молекул амилозы и

амилопектина. Основные показатели различных видов крахмала приведены в таблице 3.

таблица 3

Характеристики основных видов крахмала концентрация суспензий  
5-6% СВ (картофельный - 4-5% СВ)

	картофельный	кукурузный	пшеничный	восковидной кукурузы	рисовый
Содержание амилозы, %	20-21	20-28	20-28	0,8	18
Размер зёрен, мкм	5-100	5-25	2-50	4-28	3-8
Температура начала клейстеризации, °С	60	макс. 70-75	58	60-65	65
Температура максимальной вязкости, °С	65	77-80	74	70	75
Вязкость мин., ВU	380	112-350	260	340	490
Вязкость макс. средн., ВU	880	150-480	345	770	205
Пик вязкости, ВU	до 5000	до 1000	до 500	до 1000	до 1000
Вязкость пасты	очень высокая	средняя	низкая	выше средней	средняя
Макс. вязкость/мин. вязкость	2,3/5	1,3/2,3	1,3	2,3/3,4	2,4/2,7
Растворимость при 95°С, %	80	25	40	23	
Липиды, % на СВ	0,05	0,7	0,8	0,15	0,54
Белки, % на СВ	0,1	0,4	0,4	0,25	
Фосфаты, % на СВ	0,08-0,17	0,02	0,04		0,12

Размеры гранул различных крахмалов лежат в диапазоне от 3 до 100 мкм. Крахмалы некоторых видов полимодальный, то есть, их гранулы могут быть разделены по размерам на несколько групп. Например, пшеничный

крахмал бимодален, он состоит из маленьких гранул 5-15 мкм и гранул большего размера - 22-36 мкм. Размер гранул сам по себе не оказывает большого влияния на свойства крахмала. Хотя, в большинстве случаев, гранулы большего размера легче набухают.

Молекулы амилозы, будучи линейными, легче выстраиваются в ряд, образуя больше водородных связей. Следовательно, требуется больше энергии для разрыва этих связей и желатинизации такого крахмала. Обычно, чем больше содержание амилозы, тем выше температура желатинизации. Линейные молекулы амилозы в растворе располагаются одна вдоль другой, образуя множество водородных связей и давая прочные гели. Разветвлённые молекулы амилопектина неспособны выстраиваться подобным образом, водородные связи значительно слабее, поэтому гели с их участием гораздо менее прочны.

С другой стороны, вязкость – исключительно функция молекулярной массы. Амилопектин с разветвлённой структурой имеет гораздо большую молекулу, чем амилоза. Следовательно, амилопектин вносит большой вклад в увеличение вязкости, чем амилоза.

Кроме того, линейные молекулы амилозы склонны к образованию упорядоченных структур (рекристаллизация или ретроградация), при этом происходит уплотнение и расслоение первоначально однородного геля. Разветвлённые молекулы амилопектина образуют пространственные затруднения, препятствующие ретроградации.

Более длинные молекулы амилозы придают продуктам тягучую текстуру благодаря способу их взаимодействия. Молекулярный вес амилозы влияет также на эластичность геля. Более длинные молекулы имеют тенденцию крепче связываться и образуют более прочные хрупкие гели.

Чем длиннее молекулы амилозы, тем сильнее склонность гелей к ретроградации. Этот эффект наблюдается и при удлинении боковых цепей в молекулах амилопектина.

### 3.2. Получение кристаллической глюкозы с помощью ферментов.

Ферментативный гидролиз крахмала подразделяется на две стадии - разжижение крахмала и осахаривание. Разжижение крахмала можно осуществлять кислотным и ферментативным способом. Кислотное разжижение производится с помощью соляной кислоты, которую добавляют в крахмальную суспензию из расчета 0,15 - 0,20 % хлористого водорода к массе сухого крахмала до установления рН 2,0 - 2,2 и обрабатывают при избыточном давлении 0,3 мПа в течение 2-3 минуты.

Кислый гидролизат тотчас нейтрализуют раствором кальцинированной соли до рН, являющимся оптимальным для действия глюкоамилазного фермента при последующем осахаривании разжиженного крахмала. Содержание редуцирующих веществ в разжиженном продукте не должно превышать 15 - 20 % , температура не ниже 60 гр. Цельсия во избежание ретроградации крахмала. При ферментативном разжижении в предварительно подогретую до 55 гр. Цельсия крахмальную суспензию после доведения рН до 6,0 - 6,5 добавляют ферментный препарат амилосубтилин Г10Х в количестве 0,02 % по массе сухого крахмала. Смесь подают в аппарат для разжижения и выдерживают 1,5 - 2 часа при температуре 85 гр Цельсия и интенсивном перемешивании.

Для обеспечения полноты клейстеризации крахмала продукт далее обрабатывают при избыточном давлении 0,2 мПа в течение 3 -5 минут и после охлаждения в испарителе до 85 гр Цельсия добавляют 0,05 % амилосубтилина Г10Х и выдерживают при указанной температуре в течение 30 минут.

Для осахаривания разжиженного крахмала обычно рекомендуется применять глюкоамилазные ферментативные препараты. Разжиженный крахмал охлаждают до 60 гр Цельсия, с помощью кислоты устанавливают необходимый рН, после чего продукт подают в осахаривающую емкость, куда одновременно добавляют предварительно растворенный в небольшом

количестве воды (1:10) глюкоамилазный препарат из расчета 0,15 - 20 % к массе сухого крахмала.

Глюкоамилазная активность препарата 1000 ед/г. Процесс осахаривания осуществляется при постоянной температуре, непрерывным перемешиванием ( $n = 40$  об/мин) в течение 60 - 72 часов. Процесс контролируется по содержанию редуцирующих веществ. Для этого отбирают пробу гидролизата, нагревают до кипения с целью инактивации фермента, фильтруют и в фильтрате определяют РВ методом Лейна - Эйна. Осахаривание считается законченным, когда доброкачественность гидролизата становится равной 94 -95 % при кислотнo-ферментативном гидролизе и 97-98 % при двойном ферментативном гидролизе.

После осахаривания гидролизат подогревают в теплообменнике до 90 гр. Цельсия с целью инактивации фермента и сепарируют для отделения жирo-белковой грязи, которая выводится из производства и реализуется как ценный корм.

Далее следует очистка ферментных гидролизатов адсорбентами для удаления красящих веществ, уваривание сиропов, кристаллизация, центрифугирование утфелей и сушка кристаллов глюкозы. Особенности предлагаемой схемы состоят в следующем. Очистке адсорбентами можно подвергать лишь жидкие сиропы и далее уваривать и далее уваривать их сразу до концентрации 70-72% СВ и направлять на кристаллизацию. Продолжительность кристаллизации глюкозы в линии первого продукта составляет 48 часов при исходной доброкачественности 97 -98 % и 72 ч. при доброкачественности 94 - 95 %. Линия второго продукта значительно упрощается, так как отпадает необходимость в гидролизе зеленой патоки, нейтрализации и выпаривании жидких сиропов.

Продолжительность кристаллизации глюкозы второго продукта 72 - 100 часов в зависимости от исходной доброкачественности. По качеству кристаллы глюкозы второго продукта после промывки дистиллированной

водой при центрифуговании не отличаются от кристаллов, полученных в линии первого продукта, поэтому их направляют в сушилку вместе с глюкозой первого продукта. Лишь в случае каких либо отклонений предусматривается возврат желтого сахара в основную линию в виде клеровки.

таблица 4

**Характеристика и количество основных продуктов при ферментативном способе производства кристаллической глюкозы.**

Продукты	Сухие вещества, концентрация в продукте, %	Доброкачественность, %	Абс сухие вещества	Кг	Литр
Крахмальное молоко	35,09	98,4	100	284,7	246,7
$\alpha$ -амилаза	-	-	0,03	0,03	-
Сироп после разжижения	35,94	15,0	102,13	284,2	245,0
Глюкоамилаза	-	-	0,20	0,20	-
Сироп после гидролиза	36,0	95,5	110,83	307,7	269,4
Клеровка	36,0	99,0	40,76	113,22	97,41
Сироп после выпарки	54,4	76,5	148,0	272,02	215,27
Выпаренная вода	-	-	-	122,7	122,7
Сироп после вакуум аппарата	72,5	-	147,6	203,6	150,6
Выпаренная вода	-	-	67,15	67,2	67,2
Белая патока	44,0	96,0	9,92	22,5	18,7
Готовая глюкоза	91,0	100	80,23	88,2	-

Полученная ферментативным способом кристаллическая глюкоза имеет лучшее качество по сравнению с глюкозой по ГОСТ 975 - 74. Доброкачественность гидрола колеблется в пределах 80 - 85 %. Этот продукт имеет чисто сладкий вкус и может быть использован в микробиологической промышленности для приготовления питательных сред взамен кристаллической глюкозы.

В случае дополнительной очистки адсорбентами его можно будет использовать в пищевой промышленности.

Предлагаемая схема дает возможность повысить выход кристаллической глюкозы до 85 - 90 %, в связи с чем удельный расход крахмала на 1 тонну кристаллической глюкозы снижается на 150 - 200 кг. Наряду с кристаллической глюкозой по данной схеме можно получать высококачественную пищевую глюкозу в виде брикетов или гранул с применением распылительной сушилки концентрированных глюкозных сиропов. Продукт имеет чисто белый цвет, чистый сладкий вкус и может заменять кристаллическую глюкозу в витаминном производстве в отдельных отраслях пищевой промышленности.

Пищевая глюкоза, в отличие от производства кристаллической глюкозы в основе технологии пищевой глюкозы лежит спонтанная кристаллизация глюкозы без последующего выделения межкристаллического отека. Продукт вырабатывается в виде брикетов массой 20 кг. Крахмальная суспензия (20%СВ). HCl кислотный гидролиз глюкоза в брикетах  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  нейтрализация затвердевание диатомит или фильтрация разлив в формы перлит активный уголь обесцвечивание предварительная и фильтрование кристаллизация

В производстве используют картофельный и кукурузный крахмалы стандартного качества. С целью повышения содержания глюкозы в готовом продукте на кислотный гидролиз направляют крахмальную суспензию с более низким, чем при производстве кристаллической глюкозы, содержанием крахмала (20 %). Гидролиз крахмала также осуществляют в конверторе в присутствии соляной кислоты в качестве катализатора при избыточном давлении 0,30 - 0,32 МПа. Соляную кислоту дозируют из расчета 0,4 - 0,45 % хлористого водорода по массе сухих веществ перерабатываемого крахмала. Гидролиз проводится до содержания РВ не менее 91 - 92 % (85 - 87 % глюкозы). Процесс гидролиза контролируют по спиртовой пробе.

Продолжительность гидролиза устанавливают экспериментально не менее 1 раза в месяц. Свободную соляную кислоту нейтрализуют до pH 4,7 - 4,8 раствором кальцинированной соды. После нейтрализации суспензию фильтруют с добавлением 0,4 - 0,5 % диатомита или 0,2 - 0,3 % перлита к массе СВ сиропа.

Фильтрат дважды обесцвечивают активным углем или костяной крупой с последующей фильтрацией и промежуточным упариванием до концентрации 50 -55 % СВ. Активный уголь марки Б используют в количестве 1,0 - 1,2 % к массе сиропа, для обесцвечивания жидкого сиропа расходуется 0,15 - 0,20 %. Количество костяной крупы, находящейся в производстве, должно составлять 80 -100 % по массе вырабатываемой в сутки глюкозы. Густой сироп после контрольной фильтрации уваривается до концентрации 79 -80 % СВ при температуре кипения сиропа, не превышающей 60 - 65 %. Уваренный сироп направляют в холодильник, где охлаждают до 40 - 45 %. Далее сироп подают в кристаллизатор или сборник и смешивают с затравкой - утфелем от предыдущей партии или мелкоизмельченной глюкозой в количестве 5 % по массе сиропа. После тщательного смешивания затравки с сиропом полученную мутную вязкую массу подают на разлив в картонные короба, где через 1 - 2 сутки кристаллизация заканчивается.

Глюкоза кристаллическая. В основе производства всех видов глюкозы лежит кислотный, кислотно-ферментативный или ферментативный гидролиз крахмала с получением глюкозных сиропов. Первые стадии получения глюкозных сиропов проводят так же, как и при производстве патоки.

Получение кристаллической гидратной глюкозы кислотным гидролизом крахмала. При получении глюкозы кислотным гидролизом используют как картофельный, так и кукурузный крахмал, который тщательно очищают от примесей на сепараторах и вакуум-фильтрах.

Для проведения кислотного гидролиза используют крахмальную суспензию концентрацией 22–25 % СВ и соляную кислоту с расходом 0,5–0,65 % HCl. Гидролиз ведут в конверторе или непрерывном осахаривателе при температуре 138–147 °С и давлении 0,32–0,55 мПа в течение примерно 25 мин.

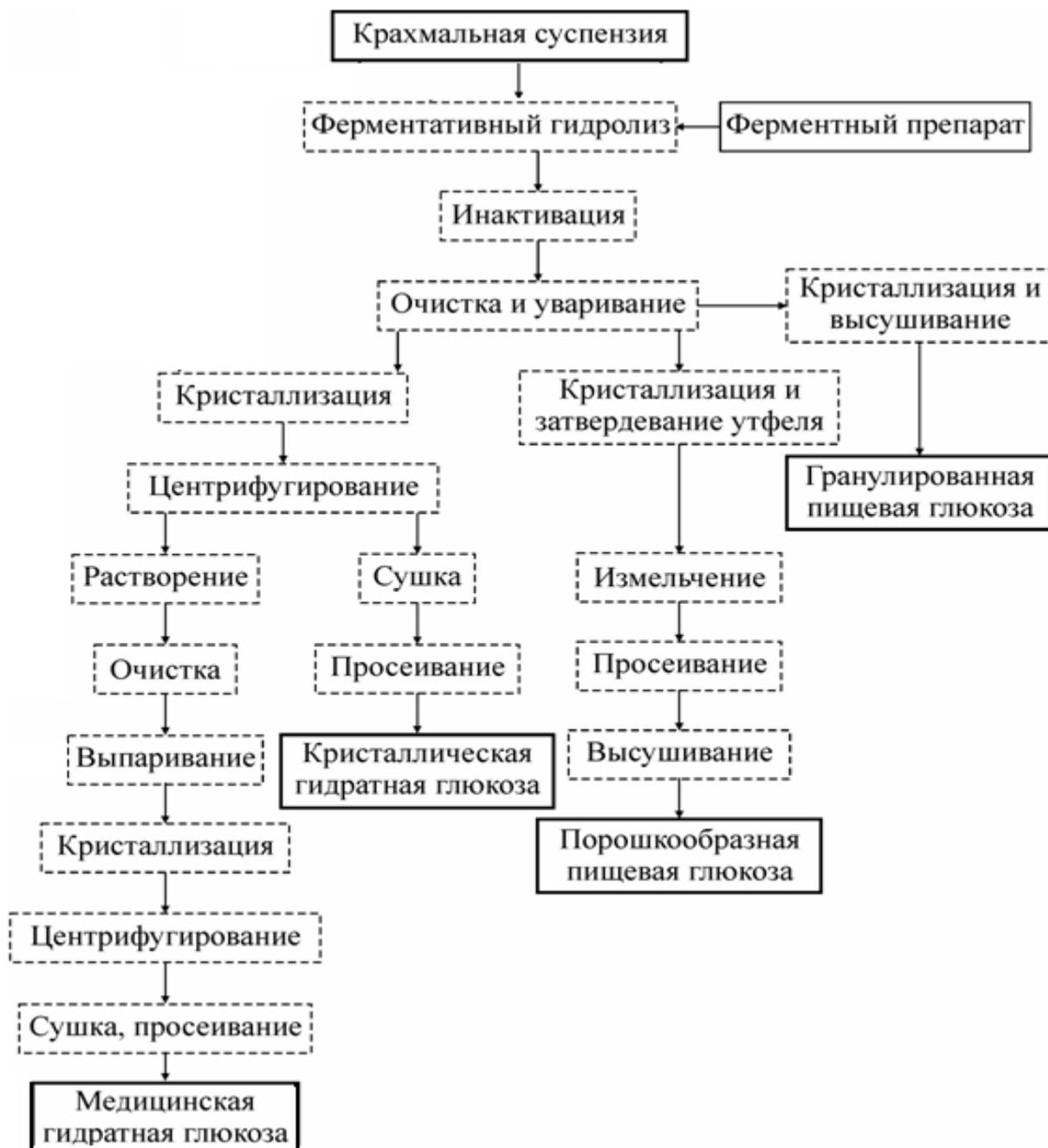


Схема 1. Принципиальная технологическая схема производства глюкозы и глюкозосодержащих продуктов.

Полученный гидролизат имеет чистоту 89-91 % и его нейтрализуют 16% раствором карбоната натрия до  $pH = 4,7-5,0$ , при котором получается раствор с хорошей фильтруемостью. Очистка глюкозных сиропов осуществляется фильтрованием и дальнейшим осветлением с использованием активного угля. Очищенные жидкие сиропы подогревают до  $90-95\text{ }^{\circ}\text{C}$  и для снижения интенсивности нарастания цветности подкисляют соляной кислотой до  $pH = 4,4-4,5$ , после чего выпаривают в трехкорпусной выпарной установке под вакуумом до содержания СВ 55-57 %. Густой сироп очищают активным углем и подвергают фильтрованию, предварительно установив  $pH = 5,0-5,4$ . Затем сироп снова подкисляют до  $pH = 4,2-4,3$  и уваривают в вакуум-аппарате до концентрации СВ 74-76 %.

Полученный глюкозный сироп чистотой 91–93 % охлаждают в холодильнике до  $48-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , фильтруют и заливают в кристаллизатор. В качестве затравки кристаллов вводят утфель предыдущей кристаллизации в количестве 30 %. Сироп смешивают с затравкой в течение 12-24 ч; температура утфеля после смешивания должна быть  $43-44\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Коэффициент пересыщения в начале кристаллизации - 1,25-1,30. Процесс кристаллизации глюкозы идет 110–120 ч, и температура снижается до  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В конце кристаллизации коэффициент пресыщения равен 1,10-1,15, концентрация СВ межкристаллитного раствора не более 63 %, а его чистота - не более 80 %. Кристаллы глюкозы промывают конденсатом или умягченной водой, свободной от солей железа; расход воды составляет 20-25 % от массы глюкозы. Массовая доля влаги в сырых кристаллах глюкозы составляет 12-15 масс. %, поэтому их сушат при температуре  $48-55\text{ }^{\circ}\text{C}$  до влажности 8–9 % и просеивают через сито с отверстиями диаметром 1,0-1,5 мм. Межкристаллитный раствор (зеленая патока) частично возвращается в производство, а остальная часть реализуется предприятиям микробиологической промышленности.

Получение кристаллической глюкозы ферментативным гидролизом крахмала. В суспензию крахмала (30-35 % СВ) добавляют раствор карбоната натрия до pH = 6,0-6,5 и раствор амилосубтилина Г10х в количестве 0,02 % к СВ субстрата. Смесь подогревают до 85 °С, выдерживают 1,5 ч, а затем поднимают температуру до 140 °С, при которой выдерживают раствор 5 мин. Далее смесь быстро охлаждают в циклоне-испарителе до 85 °С и вводят вторую порцию амилосубтилина (0,05-0,07 %), перемешивают и выдерживают при этой температуре до содержания РВ около 20 %.

Разжиженный крахмал охлаждают до 60 °С и вводят ферментный препарат очищенной глюкоамилазы (глюкоаваморин Г20х). При осахаривании контролируются pH (4-5,5) и содержание РВ. Продолжительность процесса составляет 60–90 ч (56–58 °С). В результате осахаривания получают сироп с содержанием РВ 96-98 %. Для инактивации фермента и стерилизации сиропа его выдерживают при 80 °С в течение 20 мин. Затем для коагуляции белковых веществ pH сиропа доводят соляной кислотой до 4,8-5,0 и фильтруют. Отфильтрованный сироп обесцвечивают активным углем (0,5 масс. % от массы СВ). После отделения угля сироп выпаривают под вакуумом до содержания СВ 54–56 %. Густой сироп еще раз обрабатывают активным углем (0,5 %), который затем отделяют, а раствор упаривают в вакуум-аппарате до содержания СВ 70–72,5 %, охлаждают до 50°С и направляют в кристаллизаторы. Выделенные и промытые в центрифуге кристаллы глюкозы высушивают и просеивают.

Качество получаемых гидролизатов зависит от использованного способа гидролиза крахмала.

Медицинской глюкозой называют рафинированную (дважды перекристаллизованную) кристаллическую глюкозу доброкачественностью не ниже 99,9 %.

Глюкоза кристаллическая гидратная медицинская

Глюкоза медицинская гидратная должна иметь влажность не более 9 %, содержание сульфатной золы - не более 0,1 %, хлоридов и сульфатов - не больше, чем в эталоне; наличие кальция, бария, мышьяка, солей тяжелых металлов исключается.

Для получения медицинской гидратной глюкозы используют кристаллы гидратной кристаллической глюкозы, которые растворяют в уваренной до 59–60 % СВ смеси зеленой и белой патоки, полученных при центрифугировании утфеля и промывании кристаллов медицинской глюкозы. Полученный сироп концентрацией 72,0–72,5 % СВ после очистки активным углем и фильтрования помещают в кристаллизаторы. В качестве затравки используют утфель предыдущей кристаллизации в количестве 15 % от вместимости кристаллизатора. По окончании кристаллизации межкристаллитный раствор отделяют, кристаллы промывают дистиллированной водой, сушат и просеивают; выделенную белую патоку уваривают вместе с зеленой в вакуум-аппарате до содержания СВ 59–60 % и направляют для растворения кристаллической глюкозы.

Глюкоза кристаллическая ангидридная. Из сиропов высокой доброкачественности (97–100 %) глюкоза легко кристаллизуется в безводной ангидридной форме. При этом скорость кристаллизации повышается в пять раз по сравнению с гидратной глюкозой, а получаемые кристаллы отличаются высокой степенью однородности, изометричностью и незначительной влажностью (менее 1 %). Для получения ангидридной глюкозы также используют кристаллическую гидратную глюкозу, но сироп готовят с концентрацией СВ 55–60 %. После очистки и фильтрования сироп подают в вакуум-аппарат, где уваривают до 82–84 % СВ и вносят затравку кристаллов ангидридной глюкозы. Процесс наращивания кристаллов ангидридной глюкозы длится 6–8 ч, при этом в аппарат систематически подают сироп, чтобы обеспечить наращивание кристаллов и предотвратить образование новых кристаллов. Окончательное сгущение утфеля ведут до

содержания в сиропе 88-90 % СВ. Утфель спускают в кристаллизатор, а затем центрифугируют. Пробелку кристаллов ведут дистиллированной водой; влажные кристаллы сушат (90-110 °С) и просеивают.

таблица 5

Характеристика гидролизатов крахмала

Показатели	Кислотный гидролиз	Кислотно-ферментативный гидролиз	Ферментативный гидролиз
Содержание РВ, масс. %	91	95	98
Содержание глюкозы, масс. %	86	93	97
Содержание золы, масс. %	1,6	0,40	0,25
Содержание протеина, масс. %	0,25	0,40	0,35

Гидролиз крахмала  $\alpha$ -амилазами.  $\alpha$ -амилазы действуют на  $\alpha$ -1,4-гликозидные связи, расщепляют амилозу внутри её цепи, в результате чего с большой скоростью образуются низкомолекулярные продукты гидролиза - нормальные  $\alpha$ -декстрины. Их дальнейший гидролиз даёт мальтозу, мальтотриозу и глюкозу. Было найдено, что расщепление  $\alpha$ -1,4-гликозидных связей в амилозе носит случайный характер и подчиняется закону статистического распределения продуктов реакции. Расщепление более мелких фракций на последнем этапе амилоза носит уже не случайный характер - действие фермента направлено лишь на определённые  $\alpha$ -1,4-гликозидные связи. В конечном счёте  $\alpha$ -амилазы превращают амилозу в мальтозу и глюкозу, хотя и отмечены некоторые несущественные различия в динамике гидролиза этими ферментами указанного субстрата. Бендецкий, Яровенко по изменению вязкости и восстанавливающей способности гидролизатов крахмала оценивали действие (множественность атаки)  $\alpha$ -

амилазы *Bac. subtilis* на растворимый крахмал. Авторы наблюдали существенное различие вязкость - восстанавливающая способность при кислотном и ферментативном гидролизе крахмала. Это дало основание сделать заключение, что при кислотном гидролизе деградация крахмала происходит беспорядочно, а при действии  $\alpha$ -амилазы осуществляется множественная атака на субстрат, приводящая к образованию олигомеров на первой стадии деградации. Разрыв цепей амилопектина осуществляется между  $\alpha$ -1,6 - гликозидными связями.

Отщепление декстринов, содержащих 15 и более гликозидных остатков, идёт с большей скоростью, в то время как конечное осахаривание существенно замедляется. Продукты гидролиза, содержащие  $\alpha$ -1,4 - гликозидные связи, являются нормальными  $\alpha$ -декстринами и состоят из 6-13 гликозидных остатков. Остаточные декстрины, содержащие большое количество  $\alpha$ -1,6-связей, обозначаются как аномальные конечные декстрины. Установлено, что  $\alpha$ -1,6-связи не только не расщепляются  $\alpha$ -амилазой, но и являются стерическим препятствием для гидролиза  $\alpha$ -1,4-связей, находящихся в непосредственной близости к  $\alpha$ -1,6-связям. Наименьшим предельным декстрином в конце гидролиза амилопектина амилазой слюны был найден тетрасахарид, солодовой амилазы – паноза, т. е устойчивым к расщеплению в первом случае были две  $\alpha$ -1,4-гликозидные связи, во втором - лишь одна.

В три пробирки добавляем по 25 мл раствора крахмала и каплю йода. Раствор крахмала окрашивается в интенсивно синюю окраску. Нагреваем электрическую плитку и измеряем температуру водяной бани. В течении 8-10 минут даём время, чтобы температура водяной бани и температура раствора в пробирках уравнилась. Снова измеряем температуру водяной бани. Добавляем в раствор крахмала 5 мл раствора слюны и включаем секундомер. Отмечаем время исчезновения синей окраски. Затем в следующие три пробирки добавляем раствор крахмала и каплю раствора

йода, охлаждаем водяную баню и повторяем процедуру при более низкой температуре. Результаты эксперимента приведены в таблице 6.

таблица 6

Зависимость скорости расщепления крахмала от температуры.

t <sup>°C</sup>	22	30	34	37	40	45	58
t <sup>1</sup>	11 мин 17 с	7 мин 5с	3 мин 56 с	3 мин 16 с	4 мин 6 с	5 мин 13 с	6 мин 57 с
t <sup>2</sup>	11мин 22 с	7 мин 13с	4 мин 6 с	3 мин 23 с	4 мин 16 с	5 мин 5 с	6 мин 55 с
t <sup>3</sup>	11 мин 23 с	7 мин 9с	4 мин	3 мин 21 с	4 мин 8 с	5 мин 11 с	7 мин 3 с
t <sub>ср.</sub>	11 мин 21с	7 мин 9 с	4 мин 1 с	3 мин 20 с	4 мин 10 с	5 мин 10 с	6 мин 58 с
t <sup>°C</sup>	22	30	34	37	40	45	58
1/t мин-1	0.088	0.14	0.25	0.3	0.24	0.195	0.143

Зависимость скорости расщепления крахмала от температуры. Можно видеть, что кривая имеет колокообразный характер с максимумом при температуре 37<sup>°C</sup>. Это подтверждает белковое строение α-амилазы, так как при использовании неорганических катализаторов скорость при повышении температуры постоянно возрастает. Также можно видеть, что в нейтральной среде оптимальная работа фермента происходит при 37<sup>°C</sup>, что совпадает с температурой тела человека.

Глюкоза пищевая. Для получения пищевой глюкозы используют суспензию с меньшей концентрацией крахмала (18-24 % СВ). Гидролиз проводят с применением либо соляной кислоты (0,4–0,55 масс. % HCl от массы СВ), либо ферментных препаратов. Гидролиз ведут до содержания РВ 90-92 %, в том числе - 85-87 % глюкозы. Сироп обесцвечивают активным углем, фильтруют, уваривают до концентрации СВ 50-55 %, проводят контрольное фильтрование и уваривают в вакуум-аппаратах (60-65 °С) до концентрации СВ 79-80 %. Готовый сироп охлаждают до 45-50 °С, подают в кристаллизатор, добавляют затравку (5-10 %), тщательно перемешивают и

охлаждают до 40 °С. Загустевшую массу разливают в картонные коробки; глюкоза кристаллизуется, кристаллы захватывают межкристаллитный раствор, и смесь превращается в однородную твердую массу пищевую глюкозу.

Глюкоза (декстроза) пищевая моногидратная представляет собой кристаллическую гидратную глюкозу, получаемую физико-химической и биологической обработкой кукурузного крахмала. Наиболее современный способ получения глюкозы - ферментативный гидролиз крахмала и крахмалсодержащего сырья. После окончания ферментной реакции полученную сырую глюкозу очищают, кристаллизуют и сушат. В результате получается пищевая порошкообразная, кусковая или гранулированная глюкоза, а также медицинская глюкоза.

Глюкоза находит применение в различных отраслях промышленности: в пищевой промышленности, как заменитель сахарозы, в кондитерской промышленности при изготовлении мягких конфет, десертных сортов шоколада, тортов и различных диетических изделий, в хлебопечении глюкоза улучшает условия брожения, придает пористость и хороший вкус изделиям, замедляет очерствение, в производстве мороженого она занижает точку замерзания, увеличивает его твердость, при производстве фруктовых консервов, соков, ликеров, вин, безалкогольных напитков, так как глюкоза не маскирует аромата и вкуса, в молочной промышленности при изготовлении молочных продуктов и продуктов детского питания рекомендуется использовать глюкозу в определенной пропорции с сахарозой для придания этим продуктам более высокой питательной ценности, в ветеринарии, в птицеводстве и в фармацевтической промышленности.

### **3.3. Технология производства пищевой глюкозы с использованием ферментов для осахаривания крахмала**

В последние годы при производстве пищевой глюкозы все шире используют гидролиз крахмала в присутствии ферментов. Как и при получении кристаллической глюкозы, ферментативный гидролиз крахмала осуществляется в две стадии - разжижение крахмала и осахаривание.

Разжижение крахмала производят ферментативным или кислотным методом. В последнем случае получают сиропы с лучшей фильтрационной способностью.

Кислотное разжижение крахмальной суспензии концентрацией 35-40% производят соляной кислотой в конверторе или осахаривателе непрерывного действия. Расход соляной кислоты 0,15-0,20% к сухим веществам суспензии. Продолжительность процесса при давлении 0,3 МПа 2-3 мин, что обеспечивает получение гидролизата, содержащего 15-17% редуцирующих веществ.

Гидролизат нейтрализуют раствором соды до pH-5,5-5,6, охлаждают до температуры 48-50° С и направляют в ферментаторе для осахаривания.

При ферментативном разжижении крахмала используют преимущественно препараты  $\alpha$ -амилазы бактериального происхождения, обладающие значительной термостойкостью. Применение ферментов для разжижения позволяет получить после осахаривания сиропы более высокой доброкачественности. В этом случае исходная суспензия крахмала должна иметь концентрацию 35%.

После подогрева суспензии до температуры 55°С в нее вводят раствор ферментного препарата (амилосубтилина Г10-Х или аналогичного по свойствам) в количестве 0,01-0,015% к сухим веществам крахмала. Суспензию разогревают до 85°С и выдерживают 2 ч при этой температуре, постоянно перемешивая.

Для обеспечения более полной клейстеризации крахмала смесь подвергают тепловой обработке в конверторе при температуре 133° С в течение 3-6 мин. После охлаждения в испарителе до температуры 80-85° С в продукт вводят вторую порцию амилосубтилина Г10Х (0,05-0,07% к массе крахмала) и при перемешивании выдерживают эту температуру в течение 30 мин. После охлаждения до температуры 48-50°С гидролизаты направляют в ферментаторы для осахаривания. При проведении осахаривания используют водный раствор глюкоэндомикопсина Г15Х (в соотношении 1 :20). Расход раствора 0,32-0,36% к массе крахмала.

Осахаривание проводят при постоянной температуре 48- 50° С, рН 5,5-5,6 и непрерывном перемешивании в течение 60- 72 ч. В результате получают сироп, содержащий 94-95% редуцирующих веществ при кислотном разжижении и 96-98% при ферментативном. После завершения осахаривания сироп нагревают до температуры 90° С для инактивации ферментов и направляют на очистку. Для коагуляции высокомолекулярных азотистых соединений сироп подкисляют до рН 4,8-5,0.

Жиро-белковые примеси отделяют сепарированием, а остальные взвешенные вещества - фильтрацией с фильтрующим порошком. Окончательную очистку сиропов от красящих веществ производят активным углем, расходуя его по 0,5% к сухим веществам жидкого и густого сиропа.

После отделения отработанного угля жидкий сироп выпаривают под вакуумом до 54-55% сухих веществ. Очищенный густой сироп уваривают до содержания сухих веществ 70-72%, охлаждают до температуры 50° С и направляют в кристаллизатор, где смешивают с утфелем, оставшимся от предыдущей кристаллизации (20-30% всей массы утфеля). В кристаллизаторе утфель выдерживают в течение суток, понижая температуру до 34-35°С, после чего утфель заливают в формы, где он затвердевает в течение 3 сут при температуре 10-15° С. За это время происходит частичное подсыхание продукта. Пищевую глюкозу измельчают

до порошкообразного состояния, просеивают и подсушивают в сушилке воздухом температурой 50°C до влажности не более 9% и упаковывают.

В некоторых странах утфель, содержащий после кристаллизации 50% кристаллов, высушивают в распылительных сушилках. После высушивания глюкоза содержит 12-13% влаги. Продукт после распылительной сушилки выдерживают в течение 3-5 ч, просеивают и подсушивают до влажности 9%. Сущность этого метода состоит в совмещении процесса кристаллизации и высушивания мелких частиц продукта в потоке горячего воздуха. В соответствующих условиях утфель распыляют в виде капель в сушильной камере. Содержащиеся в каплях мелкие затравочные кристаллы являются не только носителями влаги, но и центрами кристаллизации. При испарении влаги объем капли утфеля уменьшается, коэффициент пересыщения увеличивается на ее поверхности больше, чем внутри, и соответственно усиливается кристаллообразование. На поверхности каждой капли образуется как бы оболочка из кристаллов, препятствующих спеканию отдельных капель. По мере протекания процессов испарения влаги и кристаллизации глюкозы в каждой отдельной капле, последние превращаются в твердые блестящие гранулы. Общий сахар, полученный в распылительной сушилке, имеет вид сыпучего порошка, состоящего из гранул почти одинакового размера. Кристаллизация в процессе сушки позволяет в зависимости от назначения продукта изменять размер его гранул и получать быстрорастворимую, неслипающуюся порошкообразную гранулированную глюкозу.

Удобнее и экономичнее при высушивании и кристаллизации в распылительной сушилке использовать не утфель, а непосредственно концентрированные глюкозные сиропы. Это делает возможным получение сыпучих продуктов с различным углеводным составом. Однако даже распыление высококачественного глюкозного сиропа в потоке теплоносителя приводит к образованию стекловидного гигроскопического

порошка, склонного к слипанию. Основная причина этого явления - в отсутствии направленной кристаллизации, вводят двумя способами: одновременным распылением глюкозного сиропа и части рециркулируемого сыпучего порошка или распылением глюкозного сиропа на слой затравочных кристаллов. Поскольку в первом случае количество затравочного рециркулируемого продукта составляет более 70%, кристаллизация проходит интенсивно и приходится проводить дополнительную сушку, что приводит к получению пористого продукта.

При втором способе сироп при распылении обволакивает каждую затравочную частицу, что при сушке увеличивает размер гранул. Слой затравочного материала необходимо непрерывно перемешивать. Процесс занимает мало времени и протекает непрерывно. Размер частиц гранулированной глюкозы колеблется от 200 до 1500 мкм, большую часть продукта составляет фракция размерами от 600 до 800 мкм. Насыпная масса гранулированной глюкозы в зависимости от размера частиц 370-680 кг/см<sup>3</sup>. Относительная скорость растворения около 90%.

Для хранения и транспортирования гранулированной глюкозы могут быть рекомендованы бумажные мешки, используемые для упаковки кристаллической глюкозы.

### **Заключение по главе III.**

В последние годы в производстве кристаллической глюкозы широкое применение находят ферменты. При ферментативном гидролизе крахмала используют глюкоамилазы различного происхождения. Для ускорения процесса проводят предварительное разжижение крахмала. Температура клейстеризации кукурузного крахмала, как всех зерновых крахмалов, превышает температурный оптимум активности амилолитических ферментов. Поэтому при совмещении клейстеризации, разжижения крахмала и проведении их при температуре 75-85°C происходит частичная инактивация ферментов.

Процесс ферментативного разжижения проходит в три этапа: предварительная ферментативная клейстеризация крахмала, тепловая обработка под давлением и окончательное ферментативное разжижение крахмала.

Известные в настоящее время схемы производства кристаллической гидратной глюкозы можно разбить на три основные группы: с применением кислотного и ферментативного гидролиза крахмала и ферментативного осахаривания крахмал содержащего сырья.

В предварительно подогретую до температуры 55° С крахмальную суспензию концентрацией 35% после доведения рН до 6,0-6,5 вводят раствор ферментного препарата амилосубтилина Г10Х в количестве 0,02% к сухим веществам крахмала. Смесь разогревают до 85°С и выдерживают в аппарате для разжижения в течение 2 ч при постоянной температуре (85°С) и интенсивном перемешивании.

Затем для обеспечения более полной клейстеризации крахмала смесь подвергают тепловой обработке в конверторе при температуре 133° С в течение 3-6 мин. После такой обработки интенсивность окраски продукта не изменяется, но резко повышается скорость фильтрации.

В охлажденный до температуры 80° С продукт вводят вторую порцию амилосубтилина Г10Х (0,05-0,07% к сухим веществам крахмала), перемешивают и выдерживают при постоянной (80°С) температуре в течение 30 мин.

Разжиженный крахмал охлаждают до температуры 60°С, с помощью кислоты устанавливают соответствующую величину рН и переходят к осахариванию.

Продукт подают в ферментатор для осахаривания, куда одновременно добавляют предварительно растворенный в воде в соотношении 1:10 глюкоамилазный препарат из расчета 0,3-0,4% к массе сухих веществ крахмала.

В результате ферментативного осахаривания получают сиропы с содержанием редуцирующих веществ 94-95% при кислотном разжижении крахмала и 96-98% -при ферментативном.

После завершения процесса сироп нагревают до температуры 95° С для инактивации фермента и стерилизации сиропа, предотвращающей развитие посторонней микрофлоры, и очищают от примесей.

Ферментные препараты часто содержат минеральные и органические соли, белки и другие составные части питательных сред, красящие вещества и вещества с неприятным запахом, удаление которых связано с повышением расхода активного угля. Во избежание этого производят предварительную коагуляцию высокомолекулярных азотистых соединений подкислением сиропа соляной кислотой до рН 4,8-5,0.

Как известно, ферменты занимают ключевое место в развитии современной биомолекулярной химии и технологии. Большое разнообразие реакций, катализируемых энзимами, доступность их как химических объектов, и, что очень важно, возможность изменения свойств ферментов позволяют использовать ферменты в различных сферах человеческой деятельности. В результате проведенного анализа литературы показаны и охарактеризованы ферменты класса гликозидаз, имеющие наибольший практический интерес.

В частности, описаны особенности амилолитических, целлюлолитических, пектолитических ферментов, их свойства, принципы действия, тип катализируемой реакции, местонахождение в природе. Эти ферменты позволяют эффективно перерабатывать сахаро- и крахмалосодержащее сырье и получать широкий спектр продукции.

## ВЫВОДЫ

1. При ферментативном разжижении смесь-35-40% крахмальной суспензии и определенного количества термостабильной амилазы - при сильном перемешивании вливают в воду, предварительно нагретую до 80-85°C.
2. Двойная ферментативная схема при концентрации крахмала 30-35% давала ДЕ около 95-97% глюкозы и выход 105 кг глюкозы из 100 кг крахмала.
3. При температуре 60°C и pH 4,5 раствор обрабатывают амилоглюкозидазой в течение 48 ч. Полученный сироп содержит 95-96% редуцирующих сахаров (в пересчете на глюкозу) и 93-94% глюкозы.
4. Для ускорения кристаллизации глюкозы применили новый способ извлечения глюкозы из ее растворов в виде двойного соединения с хлористым натрием. Глюкоза в определенных условиях в процессе кристаллизации образует двойные соединения с различными солями, в том числе с хлористым натрием.
5. Продолжительность кристаллизации глюкозы в линии первого продукта составляет 48 часов при исходной доброкачественности 97 - 98 % и 72 ч. при доброкачественности 94 - 95 %.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коваленко Г. А., Комова О. В., Симаков А. В. и др. // Биотехнология. 2002. № 3. С.55-66
2. Коваленко Г. А., Комова О. В., Симаков А. В., и др. // Биотехнология. 2002. № 5. С.81-93
3. Патент РФ 2167197. Оpubл. Б. И. 14, 2001.
4. Степаненко Б. Н., Химия и биохимия углеводов (полисахариды), М., 1978;
5. Крахмал и крахмалопродукты, М., (Современная технология); Панов В. П., Жбанков Р. Г., Внутри - и межмолекулярные взаимодействия углеводов, Минск, 1988;
6. Seidemann J, Starke-Atlai, В.- Hamb, 1966; "The polysaccharide", v. 2-3, N.Y.- [a.o.], 1983-85; Duff us C. M., Duff us J. H. Carbohydrate methabolism in plants, L-N.Y, 1984;
7. Starch: properties and potential, ed. by T.Galliard, Chichester, 1987. Л. И. Линевич.
8. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Дъячкова С.Г., Святкин Ю.К., Бабкин Д.В., Онучина Н.А. Безотходная комплексная переработка биомассы лиственниц сибирской и даурской // Химия в интересах устойчивого развития. 1997. №5. С. 105–115.
9. Coughlan M.P. // Biochem. Soc. Trans. 1985. V. 13. №2. P. 405–406.  
Лабораторная схема получения кристаллической глюкозы
10. Ряхтер М.. Аугустат З., Ширбаум Ф.. Избранные методы исследования крахмала, пер. с нем., М.. 1995; Химия и технология крахмала.
11. Барышева Н.В. Разработка основ ферментативной технологии отварки хлопчатобумажных тканей /Автореферат дисс. канд. техн. наук. М., 2006.-16.
12. Березин И.В. Способ получения сахара из целлюлозосодержащего сырья / И.В. Березин, К.А. Калунянц, М.Л. Рабинович, А.А. Клесов. // № 949002. Бюл. - 1992а. - № 29.

13. Березин И.В. Аппарат для гидролиза полисахаридного сырья / И.В. Березин, К.А. Калунянц, М.Л. Рабинович, А.А. Клесов. // № 962310. Бюл. – 1992б. - № 36.
14. Биотехнология: Учебное пособие для вузов в 8 книгах / Под редакцией Н.С. Егорова, В.Д. Самуилова, Кн. 8: Инженерная энзимология / И.В. Березин, А.А. Клесов, В.К. Швядае и др. — М.: Высшая школа. 1987. -143 с.
15. Болобова А.В. Сравнение эффективности гидролиза микрокристаллической целлюлозы целлюлазами бактериального и грибного происхождения / А.В. Болобова, Клесов А.А. // Прикладная биохимия и микробиология. 1990. - Т. 26. -№ 3. - С.321-327.
16. А.М.Безбородов. — М.: Наука. 2001. - 343 с.
17. Власенко Е.Ю. Реакционная способность различных видов целлюло содержащего сырья при гидролизе целлюлолитическими ферментами / Е.Ю. Власенко, О. Кастельянос, А.П. Сеницын // Прикладная биохимия и микробиология. 1993. - Т. 29. - №6. - С.834-842.
18. Грачева И.М. Технология ферментных препаратов / И.М. Грачева // 3-е издание перераб. и допол. М.: Агропромиздат. - 2000. - 510 с.
19. Гусаков А.В. Ферментативный гидролиз целлюлозы. Инактивация и стабилизация ферментов целлюлазного комплекса / А.В. Гусаков, А.П. Сеницын, А.А. Клесов // Биохимия. 1982. - Т. 47. - № 8. - С. 1322 - 1331.
20. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / А.И. Гусев. // Екатеринбург УрО РАН. — 1998. 198 с.
21. Даниляк Н.И. Ферментные системы высших базидиомицетов / Н.И. Даниляк, В.Д. Семичаевский, Л. Г. Дудченко и др.; Отв. Ред. Е.Г. Судьина, И.А. Дудка. Киев: Наук. Думка, 1989. - 280 с.
22. Жеребцов Н.А. О механизме кислотного и ферментативного гидролиза крахмала / Н.А. Жеребцов, И.Д. Руадзе, А.Н. Яковлев // Прикладная биохимия и микробиология. 1995. - № 6. - С.599-603.

23. В.А. Изумрудов, А.Б. Зезин, В.А. Кабанов // Успехи химии. — 1991. - Т.60. -№ 7. С. 1534 - 1570.
24. Каткевич Р.Г. Ферментативный гидролиз полисахаридов древесины и соломы / Р.Г. Каткевич, В.С. Громов, Д.Э. Пизане // Химия древесины. 1984. -№ 5. С.51-59.
25. Квеситадзе Г.И. Введение в биотехнологию / Г.И. Квеситадзе, А.М. Безбородов; Институт им. А.Н. Баха М.: Наука, 2002. - 284 с.
26. Кислухина О.В. Ферменты в производстве пищи и кормов / О.В. Кислухина М.: ДеЛи принт, 2002. - С.77-79.
27. Черноглазое, М.И. Рабинович, и др. // Биоорганическая химия. 2002. - Т.8. № 5. - С.643-650.
28. Клесов А.А. Целлюлозы третьего поколения / А.А. Клесов // 2001
29. Биотехнология. 1987.-Т. 3. - № 2. - С. 132-138
30. Клесов А.А. Биохимия и энзимология гидролиза целлюлозы / А.А. Клесов 2002
31. Кокшаров С.А. Получение и применение нативных ферментов для биохимических технологий облагораживания текстильных материалов / С.А. Кокшаров, И.В. Куликова, А.И. Сибирев // Текстильная химия. 2000.-Т. 17.-№ 1. С.78-88.
32. Морозов А.М. Ферментативное получение глюкозы из целлюлозо содержащих материалов на стендовой установке непрерывного действия / А.М. Морозов, А.А. Клесов, Е.В. Глущенко // Биотехнология. 1997.-№1.-С. 31-38.
33. Польшалина Г.В. Определение активности ферментов. Справочник / Г.В. Польшалина, В.С. Чередниченко, Л.В. Римарева. М.: ДеЛи принт, 2003. - 375 с.
34. Производство кристаллической глюкозы из крахмала / Е.Я. Жарова, Т.А. 2003

35. Сеницын А.П. Ферментативное получение глюкозы из целлюлозы: влияние ингибирования продуктами и изменения реакционной способности субстрата на скорость ферментативного гидролиза /А.П. Сеницын, Б. Наджеми, А.А. Клесов// Прикладная биохимия и микробиология. 1989 б. - Т. 17. - № 3. - С.315-321.
36. Технология спирта /В.Л. Яровенко, В.А. Маринченко, В.А. Смирнов и др.; Под ред. проф. В.Л. Яровенко. М.: Колос, 2002. - С.104-105.
37. Торлопов М.А. Сульфатирование порошковых материалов, полученных деструкцией целлюлозы тетрахлоридом титана / М.А. Торлопов, С.В. Фролова, В.А. Демин //Химия в интересах устойчивого развития. 2007. -№4.- С. 491-496.
38. Bedford M.R. Enzyme feed additive and animal feed including it / M.R. Bedford, A.G. Morgan, T. Fowler // USA Patent № 6562340. 2003.
39. Belyaev E.Yu. New medical materials based on modified polysaccharides / E.Yu. Belyaev // Pharmaceutical Chemistry Journal. — 2000. — Vol. 34. — №.11. -P. 36-41.
40. Bhat M.K. Cellulases and related enzymes in biotechnology / M.K. Bhat //
41. Goswami L. Inducing large deformation in wood cell walls by enzymatic modification / L. Goswami, M. Eder, N. Gierlinger et. al. // Journal of Materials Science. 2008. - Vol. 43. - №. 4. - P. 1286-1291.
42. Gregg D.J. Factors affecting cellulose hydrolysis and the potential of enzyme recycle to enhance the efficiency of an integrated wood to ethanol process / D.J. Gregg, J.N. Saddler //Biotechnology and Bioengineering. 1996. - Vol. 51. -№4.-P. 375-383.
43. Gusakov A.V. Design of highly efficient cellulase mixtures for enzymatic hydrolysis of cellulose / A.V. Gusakov, T.N. Salanovich, A.I. Antonov and others // Biotechnology and Bioengineering. 2007. - Vol. 97. - № 5. - P. 1028-1038.
44. D.S. Zagorskaya, A.N. Levov et al. // Applied Biochemistry and Microbiology. 2009. - Vol. 45. - № 4. - P. 374-379.

45. Jingchan Z. Enzymatic surface modification of Kevlar fibers/ Z. Jingchan, F. Guoning, G. Zhian et. al.// Science in China, Ser. B Chemistry. 2005. - Vol. 48.-P. 37-40.
- 46 Jorgensen H. Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities /H. Jorgensen, B. Kristensen, C. Felby// Biofuels, Bioproducts and Biorefining. 2007. - Vol. 1. - № 2. - P. 119-134.
47. Nicemol J. Optimization of enzymatic clarification of sapodilla juice: A statistical perspective / J. Nicemol, R. K. Sukumaran, P. Prema //Appl. Biochem. Biotechnol. 2008. - № 151.-P. 353-363.
48. Salazar O. Enzymatic lysis of microbial cells / O. Salazar, J. A. Asenjo// Biotechnol. Letters. 2007. - Vol. 29. - P. 985-994.
49. Sulaiman Al-Z. The effect of crystallinity of cellulose on the rate of reducing sugars production by heterogeneous enzymatic hydrolysis / Bioresource Technology. 2007. - 8 p
50. Sunol J.J. Thermal behavior of cellulose fibers with enzymatic or Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> treatment /J.J. Sunol, D. Miralpeixl, J. Saurinal et. al.// Journal of thermal analysis and calorimetry. 2005. - Vol. 80. - P. 117-121.
51. Zhang Y.P. Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: Noncomplexed cellulase systems /Y.P. Zhang, L.R. Lynd// Biotechnology and Bioengineering. 2004. - V. 88. - № 7. - P. 797-824.
52. Лекарственные растения: Энциклопедический справочник /Отв. ред. А.М.Гродзинський.-К.: Издательство "Украинская энциклопедия" им. М.П.Бажана, украинская производственно-коммерческий центр "Олимп", 1992.-544с. ISBN 5-88500-055-7
53. Производство сахаристых веществ /В.В.Петрушевский, Е.Г.Бондарь, Е.В.Винокурова - К.: Урожай, 1989 - 168с. ISBN 5-337-00407-7
54. Nei j. Atrin. Sophia L. Cheng. Rukmal M. Abeysekera, Anthony W. Robards Localisation of Amylose and Amylopectin in Starch Granules Using Enzyme - Gold Labelling 11 Starch. - 1999. - Nr.5. - P.163-172.

55. Perry RA .. Donald A.M. The effects of low temperatures on starch granule structure ИИ РоИутег. -2000. - Nr. 21. - P.6361-6376.
56. Хранение и переработка сельхозсырья. - 1999. - Ns7. - С. 30-33.
57. Товстуха Е.С. Фитотерапия. - М.:, 1990.-304 с., Ил., 6,55 л. ил. ISBN 5-311-00418-5
58. Artikel Starch und Starch, Composition. In: Hans Zoebelein (Hrsg.): Dictionary of Renewable Ressources. 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim und New York 1996; Seiten 265-266, 267. ISBN 3-527-30114-3.
59. Сирохман И. В. Товароведение сахара, меда, кондитерских изделий: Учебник. - К.: ЦУЛ, 2008. - 616 с. - ISBN 978-966-364-694-7
60. В.П. Повар Биоресурсы - потенциальная сырье для промышленного органического синтеза - [www.nbuu.gov.ua/Portal/chem\\_biol/kin/07kvppos.pdf](http://www.nbuu.gov.ua/Portal/chem_biol/kin/07kvppos.pdf) /катализ и нефтехимия Сборник научных трудов.-[www.nbuu.gov.ua/Portal/chem\\_biol/kin/](http://www.nbuu.gov.ua/Portal/chem_biol/kin/) - 2007, № 15.
61. Серегин С.Н. Продукция из крахмалосодержащего сырья в балансе сахаристых веществ России // Пищевая промышленность. - 2004. - № 1 - С. 48-54
62. Sinnott M. L. Catalytic mechanism of enzymic glycosyl transfer//Chem. Rev. – 1990. – Vol. 90 (7). – P. 1171–1202;
63. Henrissat B. Bairoch A. Updating the sequence-based classification of glycosyl hydrolases// Biochem. J. – 1996. Vol. 316. – P. 695-696;
64. Naumoff D.G. Proceedings of the Fifth International Conference on Bioinformatics of Genome Regulation and Structure. Novosibirsk. – 2006. Vol. 1. – P. 294-298;
65. Кольман Я., Рем К.-Г. Наглядная биохимия. Пер. с нем. – М.: Мир. – 2000. – 469 с.
66. Бирюков В.В. Основы промышленной биотехнологии. – М.: КолосС. – 2004. – 296 с.

67. Биотехнология. В 8 кн./Под рек. Н.С. Егорова, В.Д. Самуилова. Кн. 8: Инженерная энзимология. Березин А.В., Клесов А.А. [и др.]. М.: Высшая школа. – 1987. – 143 с.
68. Амилаза. [Электронный ресурс]. – URL: <http://ru.wikipedia.org/wiki/Амилаза> (дата обращения: 10.04.10).
69. Род Аспергилл (*Aspergillus*). [Электронный ресурс]. – URL: [http://dic.academic.ru/dic.nsf/enc\\_biology/1845/Род](http://dic.academic.ru/dic.nsf/enc_biology/1845/Род) (дата обращения: 10.04.10);
70. Шлегель Г. Общая микробиология. Пер. с нем. - М.: Мир. - 1987. - 567 с.
71. Технические препараты ферментов. [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.hotreferats.ru/referats/10/231/1.html> (дата обращения: 17.04.10);
72. Глик Б., Пастернак Дж. Молекулярная биотехнология. Принципы и применения. Пер. с англ. -М.: Мир.-2002.-589с..
73. Просеков А.Ю. Научные основы производства продуктов питания. Кемерово: Кемеровский технологический институт пищевой промышленности. – 2005. – 234 с.
74. Гусаков А.В., Сеницын А.П. О механизме действия ферментов-целлюлаз на текстильные материалы: взгляд энзимологов// Текстильная химия [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.textileclub.ru/index.php?option=articles&task=viewarticle&artid=35&Itemid=3> (дата обращения: 24.04.10).
75. Классификация пектолитических ферментов - Превращения в винограде. [Электронный ресурс]. – URL: <http://vinograd.info/knigi/teoriya-i-praktika-vinodeliya/prevrascheniya-v-vinograde-12.html> (дата обращения: 24.04.10);
76. Технология ферментных препаратов. [Электронный ресурс]. – URL: [http://www.biotechnolog.ru/prombt/prombt8\\_1.htm](http://www.biotechnolog.ru/prombt/prombt8_1.htm) (дата обращения: 10.04.10)
77. Бейли Дж., Оллис Д. Основы биохимической инженерии. Пер. с англ. в 2-х частях. Ч. 1. – М.: Мир. – 1989. – 692 с.

78. Мосин О.В. Использование биотехнологии в пищевой и перерабатывающей промышленности. [Электронный ресурс]. – URL: <http://zhurnal.lib.ru/> (дата обращения: 10.04.10).

79. [www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz)

80. <http://ru.wikipedia.org/wiki/>

**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**

1. Тургунов Х., Каршиев Т.О. Получение кристаллическо глюкозы с помощью ферментов. Труды XXII - научно- технической конференции молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата «Умидли кимёгарлар-2013». Ташкент, 2013. т.: 2. -93-95 с.
2. Тургунов Х., Каршиев Т.О. Технология производства пищевой глюкозы с использованием ферментов для осахаривания крахмала. Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук. Республиканский межвузовский сборник. Ташкент, 2013,. ч.: II. -156-158 с.