



УДК 663.543

**IMPROVEMENT OF THE WATER-ENZYMATIC HYDROLISIS OF STARCH CORN****УДОСКОНАЛЕННЯ ПРОЦЕСІВ ГІДРОФЕРМЕНТАТИВНОГО РОЗВАРЮВАННЯ КРОХМАЛЮ КУКУРУДЗИ**

Protsan N.V./ Процан Н.В.,

с.т.с./к.т.н.

Tkachenko L.V./ Ткаченко Л.В.

с.т.с./к.т.н.

*State Scientific Institution Ukrainian Research Institute for Alcohol and Biotechnology of Food Products. Kyiv, 3, Babushkina lane, 03190**Державна наукова установа Український науково-дослідний інститут спирту та біотехнології продовольчих продуктів, м. Київ, пров. Бабушкіна, 3, 03190*

**Анотація.** У даній статті наведено дослідження щодо удосконалення технологічних параметрів процесів гідроферментативного розварювання крохмалю кукурудзи під час виробництва етилового спирту. Встановлено оптимальні параметри: на стадії приготування замісу температура 45-50 °С, тривалість 30 хв.; на стадії розварювання температура не вище 90 °С і тривалість 3 години.

**Ключові слова:** кукурудза, крохмаль, заміс, ферментні препарати, дозріла бражка.

**Вступ.** Сучасні умови ринкової економіки України ставлять перед науковцями новітні завдання, які направлено на розроблення та впровадження ефективних технологічних рішень, що змогу забезпечити підвищення рентабельності виробництва. Одним із резервів підвищення рентабельності спиртових заводів є біоконверсія зернової сировини у спирт на основі високоактивних ферментних препаратів за рахунок удосконалення технологічних процесів розрідження та оцукрювання крохмалю сировини. Тому удосконалення технологічних процесів гідроферментативного розварювання крохмалю кукурудзи, які сприяють підвищенню ефективності виробництва та збільшенню виходу спирту без додаткових капіталовкладень є актуальним завданням.

Одним з найбільш енергоємних процесів у переробних комплексу України є виробництво спирту з крохмалевмісної сировини та його складова частина – гідроферментативна обробка з метою гідролізу крохмалю сировини до зброджуваних цукрів [1]. На спиртових заводах впроваджено прогресивні технології низькотемпературного розварювання крохмалевмісної сировини з використанням концентрованих ферментних препаратів амілолітичної дії. Дослідження українських науковців (В.О. Маринченка, П.Л. Шияна, С.Т. Олійнічука, В.В. Сосницького, Р.П. Кириленка) було успішно реалізовано у виробництві [2].

Загальновідомо [1], що зернові культури відрізняються за вмістом крохмалю, розміром та формою крохмальних гранул, співвідношенням амілози та амілопектину, вмістом некрохмальних полімерів, і, кожна культура потребує індивідуальних технологічних прийомів ведення технологічного процесу біоконверсії у етиловий спирт для економічного використання сировинних та



енергетичних ресурсів. Крохмаль кукурудзи є найбільш складним з точки зору дії на нього розріджуючих ферментних препаратів, за рахунок значної кількості амілопектину, полісахариду розгалуженої структури [2]. Внаслідок складної структури крохмалю кукурудзи, під час її переробки у спиртовому виробництві на стадії розварювання температурні режими досягають 95 °С при тривалості від 4 до 5 годин. Крім того, на спиртових заводах України тривалість процесу приготування замісу знаходиться у межах від 20 до 40 хв., а температура коливається в досить широких межах від 40 до 70° С. З огляду на вищесказане, приготування замісу, гідроферментативного розварювання крохмалю кукурудзи потребує додаткових досліджень для уточнення технологічних параметрів даних процесів [3].

**Основний текст** Метою роботи було удосконалення процесів гідроферментативного оброблення кукурудзяного крохмалю на основі визначення оптимальних технологічних параметрів процесів приготування замісу і гідроферментативного розварювання для підвищення ефективності спиртового виробництва.

Для досліджень використовували зразок кукурудзи крохмалистістю 61,1%, вологістю 13,1% та засміченістю 1,2%. Показники кукурудзи визначали за методиками, прийнятими у практиці спиртового виробництва [ 4].

Використовували ферментні препарати (ФП) ТОВ «Даніско», розроблені та запропоновані для спиртових заводів голанською фірмою «DANISCO». ФП фірми «Даніско» дозволені МОЗ України для застосування в харчовій промисловості при виробництві спирту. Як розріджуючі (альфа-амілазної дії) ФП у досліді використовували Амілекс 3Т (бактеріальна термостабільна альфа-амілаза) і Діазим ФА (грибна альфа-амілаза). Як оцукрюючий ФП (глюкоамілазної дії) використовували Діазим Х4.

Для приготування замісу використовували помел з кукурудзи, що характеризувався 95-96% проходу через сито з діаметром отворів 1 мм. Гідромодуль (помел: вода) був на рівні 1:2,5. У заміс вносили необхідну кількість розріджуючого та оцукрюючого ФП із розрахунку 1 од., 6 од. на 1 грам крохмалю, відповідно. Під час досліджень, використовували метод «бродильної проби» [4] за умов: температура – 30...32 °С, тривалість процесу – 72 години. У дозрілий бражці визначали показники за методиками, прийнятими у спиртовій галузі [5,6].

Під час проведення досліджень з визначення оптимальної температури приготування замісу з помелу кукурудзи перед процесом розрідження та оцукрювання сусла було прийнято тривалість процесу 30 хв. Воду для кожного варіанта нагрівали до відповідної температури і, після перемішування з помелом, вносили розрахункову кількість розріджуючого ФП Амілекс 3Т. Результати досліджень порівнювали за показниками дозрілої бражки. Показники дозрілих бражок, одержаних під час досліджень при приготуванні замісу за температур від 40 до 70 °С, наведено у табл. 1.

Одержані результатами показують, що максимальне накопичення етилового спирту було у 2-му варіанті, при температурі нагрівання замісу на рівні 45-50 °С.



Таблиця 1

## Показники дозрілої бражки за різних температур приготування замісу

|   | Варіанти приготування замісу:<br>температура, ( $\pm 1$ ) °С |            |             |            |            |             |
|---|--|------------|-------------|------------|------------|-------------|
|   | 1<br>40-45   | 2<br>45-50 | 3<br>50-55  | 4<br>55-60 | 5<br>60-65 | 6<br>65 -70 |
| Кількість CO <sub>2</sub> , г/250 см <sup>3</sup>     | 17,8   | 17,9       | 17,8        | 17,7       | 17,7       | 17,6        |
| Концентрація спирту, % об.                            | <b>9,35</b>  | <b>9,4</b> | <b>9,35</b> | <b>9,3</b> | <b>9,3</b> | <b>9,25</b> |
| pH, од.   | 3,7  | 3,8        | 3,9         | 3,9        | 3,9        | 4,0         |
| Кислотність, град.                                    | 0,79   | 0,77       | 0,76        | 0,76       | 0,76       | 0,74        |
| Видима густина СР, %                                  | -1,0   | -1,2       | -1,1        | -1,0       | -1,0       | -0,9        |
| Незброджені вуглеводи загальні, г/100 см <sup>3</sup> | 0,36   | 0,35       | 0,37        | 0,39       | 0,41       | 0,42        |
| нерозчинений крохмаль, г/100 см <sup>3</sup>          | 0,06   | 0,05       | 0,09        | 0,1        | 0,1        | 0,11        |

Водночас, у 3,4,5,6-му варіантах спостерігали повільне зниження концентрації спирту від 0,05 до 0,15 % об., що підтверджують дані повільного збільшення нерозчиненого крохмалю до 0,11 г/100 см<sup>3</sup>. Враховуючи це, було вибрано оптимальну температуру приготування замісу на рівні 45-50°C. Зниження концентрації спирту за температур вище 55°C можна пояснити утворенням конгломератів крохмальних зерен кукурудзи з білковими речовини, які важкодоступні для дії ферментів, що підтверджується підвищенням кількості нерозчиненого крохмалю. Також, можливо, що температура 45-50 °С є сприятливою для дії власних амілолітичних та протеолітичних ферментів зерна кукурудзи, за якою відбувається незначний додатковий гідроліз полімерів зерна. Для більш економічного використання ферментних препаратів альфа-амілазної дії в процесі теплоферментативної обробки замісу було досліджено можливість на стадії приготування замісу часткового використання ферментного препарату альфа-амілази, який є не термостабільним.

Для цього на стадії приготування замісу використовували ФП Діазим ФА, який є грибною не термостабільною альфа-амілазою, при чому ефективність дії даного препарату знаходиться в діапазоні температур від 45 до 55°C та значенням рН від 4,0 до 6,5 од.

У дослідженнях на стадії приготування замісу кількість ФП Діазим ФА становила 10; 20; 25; 30; 35; 40 % від загальної кількості розріджуючого ферменту. Розрахункову кількість ферментного препарату Діазим ФА вносили безпосередньо у заміс за температури 50°C і витримували за цієї температури 30 хвилин. Залишкову відсоткову частину альфа-амілазної активності вносили у вигляді термостабільного ФП Амілекс 3Т на стадії розварювання за температури, яка є оптимальною для нього (90-95°C). Одержані дані щодо показників дозрілої бражки, одержаної за різними варіантами внесення двох ФП наведено у табл. 2.



Таблиця 2

**Показники дозрілої бражки при різному співвідношенні ферментних препаратів Діазим ФА і Амілекс 3Т**

| Показники   | Кількість Діазим ФА, внесеного у заміс, % до загальної кількості ФП альфа-амілазної дії |             |            |             |             |            |
|---|---|-------------|------------|-------------|-------------|------------|
|   | 10  | 20          | 25         | 30          | 35          | 40         |
| Кількість CO <sub>2</sub> , г/250 см <sup>3</sup> | 17,7  | 17,81       | 17,9       | 17,8        | 17,7        | 17,5       |
| Концентрація спирту, % об.                        | <b>9,4</b>  | <b>9,45</b> | <b>9,5</b> | <b>9,40</b> | <b>9,35</b> | <b>9,3</b> |
| pH, од.   | 3,8   | 3,82        | 3,82       | 3,81        | 3,8         | 3,78       |
| Кислотність, град.                                | 0,79  | 0,78        | 0,76       | 0,78        | 0,78        | 0,81       |
| СР істинні, %                                     | 1,9   | 1,8         | 1,8        | 1,8         | 1,8         | 1,9        |
| Видима густина СР, %                              | -1,0  | -1,1        | -1,2       | -1,1        | -1,1        | -1,0       |
| Незбродржені вуглеводи, г/100 см <sup>3</sup> :   |   |             |            |             |             |            |
| - загальні  | 0,38  | 0,34        | 0,31       | 0,36        | 0,39        | 0,41       |
| - розчинні  | 0,31  | 0,29        | 0,26       | 0,30        | 0,31        | 0,31       |
| - нерозчинений крохмаль                           | 0,06  | 0,04        | 0,04       | 0,05        | 0,07        | 0,09       |

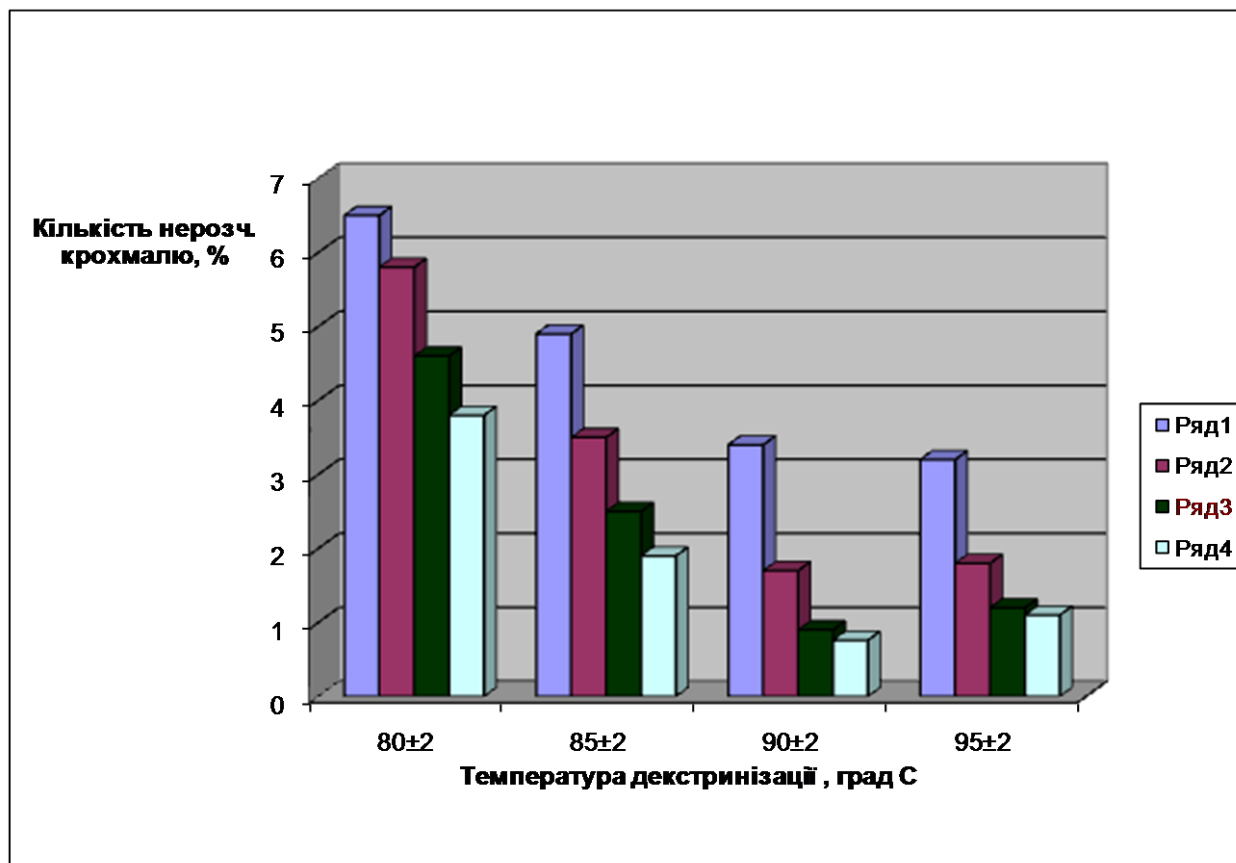
Дані табл. 2 показують, що часткова заміна термостабільного ФП Амілекс 3Т на не термостабільний Діазим ФА на стадії приготування замісу у кількості 25% є позитивним технологічним прийомом, що дає змогу при досягненні нормативних показників дозрілої бражки, а саме кількість загальних незбродржених вуглеводів, нерозчиненого крохмалю, досягнути концентрації етилового спирту в бражці на рівні 9,5% об. Під час проведення досліджень спостерігали, що при внесенні у заміс не термостабільного ФП Діазим ФА як на рівні 10% так і 30%, від загальної кількості альфа-амілази, дають можливість знизити в'язкість кукурудзяного замісу під час нагріву до температури клейстеризації кукурудзяного крохмалю. Одержані дані дають змогу зробити висновок, що збільшення долі не термостабільної альфа-амілази більше, ніж 30% недоцільно, тому що приводить до зниження концентрації спирту в дозрілій бражці на 0,1-0,2% об., що підтверджує збільшення кількості нерозчиненого крохмалю. Це можна пояснити тим, що зниження кількості термостабільної альфа-амілази за умов оптимальної підвищеної температури не дає можливості повною мірою провести декстринізацію кількості крохмалю, що залишився, після дії термостабільної альфа-амілази.

Таким чином, за результатами проведених досліджень встановлено, що заміна 25% термостабільної альфа-амілази на не термостабільний ФП грибного походження, який діє на стадії приготування замісу за оптимальної температури є доцільним і дає змогу ефективно і найбільш економічно використовувати ФП.

Подальші дослідження проводили щодо визначення оптимальних параметрів на стадії розварювання замісу. Для цього досліджували динаміку нерозчиненого крохмалю за різних температур та тривалості процесу. У дослідженнях, заміс, приготовлений за визначеними режимами, тобто температури 45-50°C, тривалість 30 хв при внесенні 25 % не термостабільної



альфа-амілази від загальної кількості, що становить 0,04 дм<sup>3</sup>/ на 1 т крохмалю ФП Діазим ФА, та після закінчення процесу колби переносили у водяні бані нагріті до визначених температур 80, 85, 90, 95°C, вносили у колби залишкову частину термостабільного ФП Амілекс 3Т і витримували за цих температур впродовж 1,2,3 і 4- х годин і визначали як змінюється кількість нерозчиненого крохмалю у різних варіантах досліджень. Ці зміни наведено на рис. 1.



**Рис. 1. Динаміка нерозчиненого крохмалю кукурудзяного замісу за різних температур та тривалості процесу**

З рис. 1 видно, що найнижчий показник нерозчиненого крохмалю досягається за температури 90° С та тривалості витримки 3 години.

За температурним режимом 1-го варіанту (температура 80°C) декстринізація крохмалю кукурудзи відбувається досить повільно і на 4-ту годину кількість нерозчиненого крохмалю становила лише 3,82 г/100см<sup>3</sup>, тобто в замісі ще залишалося 37,3% крохмалю, по відношенню до початкової його кількості, при цьому кількість декстринів збільшується пропорційно зменшенню кількості нерозчиненого крохмалю. Температурний режим 2-го варіанту (температура 85°C) є більш придатним для декстринізації крохмалю кукурудзи, тому що на 3-ту годину кількість нерозчиненого крохмалю становила 2,51 г/100см<sup>3</sup>, тобто в замісі ще залишається 24,4% крохмалю. Водночас за температурними режимами 3-го та 4-го варіантів вже після двох годин витримки у замісі залишається 20,5 та 18,6 % нерозчиненого крохмалю. При порівнянні результатів динаміки нерозчиненого крохмалю у процесі подальшої витримки впродовж 3- та 4-х годин спостерігали, що кількість





крохмалю більш динамічно змінюється у 3-му варіанті при витримуванні за температури  $(90\pm 2)^\circ\text{C}$  і становить 0,91 та 0,76 г/100см<sup>3</sup>, відповідно. У 4-му варіанті витримки замісу за температури  $(95\pm 2)^\circ\text{C}$  кількість нерозчиненого крохмалю на 3-ю та 4-ту години залишається майже на одному рівні - 1,2-1,23 г/100см<sup>3</sup>. Це можна пояснити тим, що ФП під час витримування за умов максимальних температур  $(95\pm 2)^\circ\text{C}$  швидше втрачає свої властивості (головним чином альфа-амілазну активність), тобто при зниженні температурного рівня навіть на  $5^\circ\text{C}$  фермент проявляє більшу стабільність дії.

Одержані результати показують, що у спиртовому виробництві на стадії розварювання кукурудзяного замісу найбільш оптимальними параметрами є температурний режим  $90^\circ\text{C}$  і тривалість 3 години.

#### **Заклучення і висновки.**

На основі проведених досліджень удосконалено технологічні параметри процесів гідроферментативного розварювання крохмалю кукурудзи під час виробництва етилового спирту:

- приготування замісу за температури  $45-50^\circ\text{C}$  та тривалості 30 хв.
- розварювання замісу за температури не вище  $90^\circ\text{C}$  і тривалості 3 години.

Підібрано оптимальний комплекс ФП для досягнення максимального ступеню розщеплення крохмалю: на стадії приготування замісу не термостабільна альфа-амілаза Діазим ФА, а на стадії розварювання термостабільний Амілекс 3Т. Доведено, що заміна 25% термостабільної альфа-амілази на не термостабільний ФП грибного походження, який діє на стадії приготування замісу за оптимальної температури є доцільним і дає змогу оптимально і найбільш економічно використовувати ферментні препарати альфа-амілазної дії.

#### **Література**

1. Технологія спирту / за ред. В.О. Марінченка. Вінниця: Поділля-2000, 2003. 496 с.
2. Шиян П. Л., Сосницький В. В., Олійнічук С. Т. Інноваційні технології спиртової промисловості. Теорія і практика: моногр. К.: ВД «Асканія», 2009. 424 с.
3. Технологічний регламент виробництва етилового спирту з крохмалевмісної сировини. Київ: УкрНДІспиртбіопрод, 2000. 144 с.
4. ГСТУ 46.045.2003 Зерно. Методи визначення умовної крохмалистості. Київ: Міністерство аграрної політики України. Чинний від 01.01.2004, 23 с. (Галузевий стандарт України).
5. СОУ 15.9-37-243:2005 Сировина крохмалевмісна зброджена для виробництва етилового спирту. Методи визначання незброджених вуглеводів. Київ: Міністерство аграрної політики України, 2006. 20 с. (Стандарт організацій Мінагрополітики України).
6. СОУ 15.9-37-242:2005 Сировина крохмалевмісна зброджена для виробництва етилового спирту. Методи визначання об'ємної частки етилового спирту. Київ: Міністерство аграрної політики України, 2006. 21 с. (Стандарт організацій Мінагрополітики України).

*References:*

1. Marinchenko V.O. (Ed.) (2003) *Tekhnolohiya spyrtu [Technology of alcohol]*. Vinnytsya: Podillya-2000 [in Ukrainian].
2. Shyian P. L., Sosnytskyi V. V., Oliinychuk S. T.(2009) *Inovatsiini tekhnolohii spyrtovoi promyslovosti. Teoriia i praktyka. [Innovative technologies of the alcohol industry. Theory and Practice]*. Kyiv: Vyd. dim. «Askaniia»[in Ukrainian].
3. *Tekhnolohichnyy rehlement vyrobnytstva etylovoho spyrtu z krokhmalevmisnoyi syrovyny. [Technological regulation of production of ethyl alcohol from starch-based raw materials]* (2000). Kyiv: UkrNDIspirtbioprod [in Ukrainian].
4. HSTU 46.045.2003 (2004) *Zerno. Metody vyznachennya umovnoyi krokhmalystosti [Grain. Methods for determining conditional starch]*. Kyiv: Ministerstvo ahrarynoyi polityky Ukrainy. 23[in Ukrainian].
5. SOU 15.9-37-243:2005 (2006) *Syrovyna krokhmalevmisna zbrodzheni dlya vyrobnytstva etylovoho spyrtu. Metody vyznachennya nezbrodzhennykh vuhlevodiv [Raw starch fused to produce ethyl alcohol. Methods for the determination of non-fermented carbohydrates]*. Kyiv: Standart orhanizatsii Minahropolityky Ukrainy, 20 [in Ukrainian].
6. SOU 15.9-37-242: 2005 (2006) *Syrovyna krokhmalevmisna zbrodzheni dlya vyrobnytstva etylovoho spyrtu. Metody vyznachennya ob'yemnoyi chastky etylovoho spyrtu [ Raw starch fused to produce ethyl alcohol. Methods for determining the volume fraction of ethyl alcohol]*. Kyiv: Standart orhanizatsii Minahropolityky Ukrainy, 21[in Ukrainian].

**Abstract:** *The article focuses on technological improvement of enzyme corn starch hydrolysis procedure in ethanol fermentation. Research outputs are the following optimal parameters: 30 min mashing stage at 45-50 °C, 3 h cooking stage at 90 °C or less.*

**Key words:** *corn, starch, mash, industrial enzymes, mature wort.*