ГЛАВА XVII

ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ

Е. Р. КУИ И Ф. К. АРМБРАСТЕР

I. ВВЕДЕНИЕ

Глюкоза — название, принятое для α-D-глюкопиранозы. Следует учитывать, что глюкозой часто называют патоки, получаемые из крахмала. Так как крахмал состоит из D-глюкозных единиц, глюкоза является конечным продуктом недеструктивного гидролиза крахмала.

Глюкоза в неполимеризованном состоянии содержится в меде, фруктах и ягодах. Первая до некоторой степени успешная попытка промышленного получения кристаллической глюкозы из винограда была предпринята Дж. Л. Прустом [1]. Однако современная промышленность гидролизатов крахмала ведет свое начало, без сомнения, с работы Кирхгоффа, т. е. с 1811 г. [2].

Кирхгофф, подвергнув картофельный крахмал гидролизу под действием серной кислоты, получил три вида продуктов — патоку, твердый гидролизат и кристаллы глюкозы, выделенные из патоки, которые и сейчас являются товарными продуктами типа крахмальной патоки, неочищенного кукурузного сахара и кристаллической глюкозы.

До 1922 г. в промышленном производстве кристаллической глюкозы были достигнуты незначительные успехи. Предпринималось большое число попыток, но эти попытки, включая кристаллизацию ангидридной формы сахара, перекристаллизацию и кристаллизацию из неводных растворов, требовали проведения соответствующей очистки.

Кристаллическое вещество, полученное в значительном количестве, представляло собой твердый продукт, содержащий и кристаллы, и маточный раствор.

Такое положение сохранялось до тех пор, пока в 1922 г. не был открыт метод, по которому значительные количества кристаллической глюкозы можно было получать кристаллизацией моногидратной формы. Этот метод, разработанный В. Б. Ньюкирком [3], основан на проведении кристаллизации с контролируемой скоростью в присутствии значительных количеств затравочных кристаллов.

Производство кристаллической глюкозы было налажено в промышленном масштабе.

II. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

D-глюкоза существует в трех кристаллических формах: α-D-глюкопиранозы, α-D-глюкопиранозы моногидрата и β-D-глюкопиранозы (табл. 38).

Таблица 38

Физические свойства D-глюкозы

Показатели	α-D-глюкоза	α-D-глюкоза (гидрат)	β-D-глюкоза
Формула	$C_6H_{12}O_6$	$C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$	$C_6H_{12}O_6$
Точка плавления, °С	146	83	150
Растворимость при 25 °С, % масс	62	30,2*	72
$[\alpha]_D^{20}$	112,2° → 52,7°	112,2° → 52,7°	18,7° → 52,7°
Теплота растворения при 25 °С, кал/г	—14,2	—25,2	—6,2

* По СВ.

D-глюкоза в растворах в виде стеклообразной массы и расплава обнаруживает мутаротацию до равновесной смеси, содержащей около 62% β-D-формы. Растворимость равновесной смеси при температуре 25° С составляет 51,2% масс. Таким образом, растворимость кристаллических форм зависит от первоначальной растворимости, а также от скорости мутаротации и устойчивости удельной кристаллической фазы.

При температуре 25° С ангидридная α-D-глюкоза быстро растворяется до концентрации 62%. Однако, так как моногидрат является устойчивой кристаллической фазой при этой температуре, немедленно происходит его кристаллизация и концентрация растворимой фазы падает до 30%. Если происходит мутаротация, концентрация раствора медленно достигает 51% — показателя растворимости равновесной смеси. Моногидрат растворяется при температуре 25° С до концентрации 30%, затем по мере протекания мутаротации концентрация медленно увеличивается до 51%. Таким образом, скорость достижения равновесного насыщения растворов α-D-формы кристаллической глюкозы зависит от температуры не только из-за возрастания растворимости с температурой, но также из-за роста скорости мутаротации с температурой. β-D-глюкоза, с другой стороны, сразу же растворяется с образованием относительно прозрачного 50%-ного раствора при температуре 25° С. Но кристаллизация α-D-гидрата будет происходить, если количество добавленной β-D-глюкозы превысит 51,2%. Данные по растворимости трех кристаллических форм до мутаротации и в метастабильных зонах даны Джексоном и Силсби [4] и Йонгом [5].

Различные кристаллические формы глюкозы различаются по гигроскопичности. β-D-форма, в частности, чувствительна к воздействию влажности воздуха, и присутствие по меньшей мере нескольких десятых долей процента влаги приводит к превращению ее в α-D-форму. При температуре 25° С ангидридная α-D-глюкоза остается в безводном состоянии вплоть до относительной влажности (ОВ) около 80%, но переходит в моногидрат при 85—89% ОВ и адсорбирует влагу больше, чем это соответствует моногидрату при ОВ свыше 90% [6].

III. ПРОИЗВОДСТВО МЕТОДОМ КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА

Всю производимую в настоящее время товарную глюкозу получают гидролизом крахмала. В США кукурузный крахмал является основным источником глюкозы, хотя значительное ее количество производят также из крахмала сорго. В Европе используют кукурузный и картофельный крахмал. В Японии применяют крахмал белого сладкого картофеля. До 1960 г. всю товарную глюкозу получали кислотным гидролизом крахмала.

Процесс кислотного гидролиза достаточно подробно описан Ньюкирком [7], Рождем [8], Керром [9] и Дином и Готтфридом [10].

В период с 1960 г., когда было обнаружено, что высокий выход глюкозы может быть получен при промышленных концентрациях крахмала ферментативным гидролизом при условии удаления трансглюкозилазной активности из ферментного препарата [11], в основном все глюкозные заводы были переведены на ферментативный гидролиз как способ превращения крахмала в глюкозу.

Так как основное различие между кислотным и ферментативным процессами производства глюкозы заключается только в применении ферментного препарата вместо кислоты для гидролиза крахмала, то в следующем разделе описаны общие стадии процесса для обоих случаев.

IV. ПРОИЗВОДСТВО МЕТОДОМ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА

Процесс превращения крахмала в глюкозу может быть подразделен на стадии: гидролиз, очистка, концентрирование и кристаллизация. Только стадия гидролиза претерпела существенные изменения по сравнению с ранее описанным методом [7—10].

Поэтому в дальнейшем мы подробно описываем природу, источники и методы получения ферментов и процесс гидролиза.

1. Способ действия глюкогенных ферментов

Еще в 1881 г. [12] было известно, что глюкоза может быть получена в значительных количествах в результате действия на крахмал грибной амилазы. Ранние исследователи, сравнивая

грибные ферменты с диастатическими ферментами зерен злаков, показали, что глюкоза была получена в результате гидролиза мальтозы, и что количество образовавшейся глюкозы является функцией мальтазной активности. Кита в 1913 г. [13] первым установил, что мальтоза не является необходимым промежуточным продуктом гидролиза крахмала в глюкозу и что определенные препараты грибных амилаз могут гидролизовать крахмал прямо в глюкозу. Кроме того, отнесенный в литературе к мальтазе фермент, обеспечивающий прямой гидролиз крахмала в глюкозу, называли глюкогенным [14], γ-амилазой [15], глюкоамилазой [16] амилоглюкозидазой [17]; предпочитают название глюкоамилаза (см. «Номенклатуру ферментов», 3.2. 1.3) [18]. Недавний процесс, достигнутый в технологии глюкоамилазы, отражает тот факт, что практически вся товарная глюкоза производится ферментативным гидролизом крахмала, в то время как до 1960 г. применялся исключительно кислотный гидролиз.

Глюкоамилаза способствует гидролизу крахмала, отщепляя последовательно отдельные декстрозные остатки от нередуцирующих концов крахмальных молекул [6, 17, 19]. Так как глюкоамилаза способна гидролизовать α-D-(1→6)-связи в дополнение к основным α-D-(1→4), достигается значительно более полный гидролиз крахмала и декстроза может быть получена с почти полным выходом.

Подробные исследования, касающиеся очистки глюкоамилазы, способа ее действия и свойств субстрата, были проведены группой Пазура [19—22] и другими исследователями [23, 25].

Декстрозу можно также получать в крахмальных гидролизатах путем комбинированного действия мальтазы и α-амилазы или β-амилазы. В гидролизах этого типа мальтоза является обязательным промежуточным продуктом, производимым действием α- или β-амилазы, и в дальнейшем она гидролизуется в глюкозу при наличии мальтазной активности.

Таким методом можно производить гидролизаты, содержащие значительные количества глюкозы. Однако в промышленном производстве глюкозы обычно используют ферменты, обладающие по преимуществу глюкоамилазной активностью.

Тот факт, что глюкоамилаза может гидролизовать мальтозу, хотя и с меньшей скоростью, чем высшие сахариды [25], часто затрудняет разграничение в литературе между глюкоамилазой, которая способна эффективно гидролизовать крахмал и высшие сахариды, и мальтазой, которая такой способностью не обладает.

Одна из причин этого состоит в том, что глюкоамилазная активность обычно измеряется по гидролизу мальтозы. Следовательно, термины «глюкоамилаза» и «мальтаза» часто относят в литературе к одному и тому же ферменту [14].

2. Промышленные источники глюкоамилазы

Микроорганизмы, которые вырабатывают глюкоамилазу или ферменты типа глюкоамилазы, включают много видов Rhizopus (R. delemar, R. javanicus, R. niveus); несколько штаммов группы Aspergillus niger, Aspergillus oryzae, Mucor sp., Endomyces sp. [26], Endomycopsis fibuliger [27], Saccharomyces diastaticus [28] и Clostridium acetobutylicum [29].

Ле Менс и сотр. [30] исследовали более 350 видов плесеней, выращивавшихся в условиях глубинного культивирования, для получения фермента, гидролизующего крахмал.

Таблица 39

Характеристика товарных препаратов глюкоамилазы

Источники фермента	Оптимальные условия		Сопутствующие карбогидразы*	
	температура, °С	pH	α-амилаза	трансглюкозилаза
Aspergillus niger	55—60	3,5—5,0	+	+
Rhizopus sp. [31]	50—55	4,5—5,5	+	0
Endomyces sp. [32]	50	4,8—5,0	0 [33]	0
Aspergillus oryzae	50—55	4,5—5,5	++	+

* + — присутствие в легко обнаруживаемых количествах; ++ — присутствие в качестве главной составляющей активности; О — трудно обнаруживаемые.

Селекционированные виды A. niger, Rhizopus, Endomyces и A. oryzae применяют в промышленном производстве глюкоамилазы. Плесени Rhizopus и Aspergillus oryzae обычно культивируют на полутвердой среде путем выращивания на отрубях, в то время как Aspergillus niger и Endomyces — в условиях глубинного культивирования.

Ферменты накапливаются внеклеточно в культуральной среде непосредственно во время роста организмов. Обладая одинаковым характером воздействия, промышленные глюкоамилазы имеют также сходный оптимум температуры и pH (табл. 39); однако глюкоамилаза из A. niger несколько более термо- и кислотостойкая, а из Endomyces несколько менее термостойкая, чем другие. В то время как небольшие различия в оптимальном pH в ферментативном производстве глюкозы не имеют существенного значения, границы температуры, в которых происходит осахаривание, ограничены четко. Рост микроорганизмов и загрязнение осахаренных растворов представляют нерешенную проблему, когда осахаривание происходит при температуре ниже 55° С, следовательно, целесообразно проводить процесс при температуре выше 55° С, если это осуществимо. Препараты глюко-

амилазы, полученные из видов Asp. niger, обычно широко применяют для ферментативного производства глюкозы в США, в то время как глюкоамилазы из Rhizopus обычно используют в Японии [34]. Фермент из Endomyces был выделен лишь в последнее время Хаттори [26, 33]. Ферменты из Asp. oryzae не используют в производстве глюкозы, но широко применяют в производстве патоки с высоким содержанием мальтозы и декстрозы.

Товарные препараты глюкоамилазы обычно включают несколько ферментов в добавление к основной глюкоамилазе. Кроме таких ферментов, как протеиназы, целлюлазы и им подобных, которые не имеют существенного значения при гидролизе крахмала, часто присутствуют другие ферменты, такие, как α-амилаза и трансглюкозилаза, в достаточных количествах, чтобы оказать влияние на гидролиз крахмала. Трансглюкозилаза [35, 36], которую часто называют трансгликозидазой или трансглюкозидазой, частично катализирует синтез мальтозы из несбраживаемых олигосахаридов, содержащих связи α-D-(1→6). Эти несбраживаемые сахара уже не гидролизуются глюкоамилазой до глюкозы, что приводит к существенному снижению ее выхода, если препараты глюкоамилазы, которые используют для гидролиза крахмала, загрязнены значительным количеством трансглюкозилазы. Следовательно, для максимального выхода глюкозы необходимо применять препараты глюкоамилазы, из которых удалена трансглюкозилаза. Считается, что присутствие α-амилазы в препаратах глюкоамилазы помогает превращению крахмала в глюкозу [37] путем гидролиза крупных декстрозных полимеров в меньшие молекулы, при этом снабжая глюкоамилазу уже готовым субстратом. Хотя вид культуры, используемой для производства фермента, является важным определяющим фактором, трансглюкозилаза обычно присутствует в препаратах глюкоамилазы, произведенных из Aspergillus, но ее нет в препаратах из Rhizopus и Endomyces (табл. 39); α-амилаза присутствует во всех препаратах, исключая, как видно, препараты Endomyces.

Для полного представления о строении фермента следует сказать, что глюкоамилаза по меньшей мере нескольких препаратов по природе является гетерогенной. Пазур и Эндо [19] показали, что глюкоамилаза из Asp. niger включает два отличающихся изофермента, которые обладают различной способностью к электрофорезу на бумаге и различной устойчивостью к повышенным температурам. Пазур и сотр. [38] показали, что глюкоамилаза из Asp. niger является глюкопротеидом и что углеводная часть каждого изофермента отличается по составу. Это предложено в качестве возможного объяснения для наблюдаемых различий между двумя изоферментами. Вероятно, действие изоферментов в процессе превращения крахмала в глюкозу различно.

3. Производство глюкоамилазы

Глюкоамилаза продуцируется глубинным культивированием по способу, аналогичному тому, который описан в 1948 г. Ле Менсом и Вэн Лэйненом [39]. По этому методу ферментер, содержащий стерильную культуральную среду, асептически засевается активно растущей жидкой культурой нужного вида организма, производящего фермент. Засеянная микроорганизмами среда энергично аэрируется, встряхивается и выдерживается при требуемой температуре для того, чтобы происходил рост микробов и выработка ими фермента. Инкубация продолжается до тех пор, пока не будет достигнут максимальный выход фермента; микроорганизмы и другие нерастворимые вещества, присутствующие в среде, удаляются фильтрацией или центрифугированием, а глюкогенные ферменты остаются в фильтрате. Для превращения крахмала в глюкозу можно использовать ферменты в виде культурального фильтрата или, если нужно, их можно сконцентрировать и очистить. Культуральную жидкость, содержащую значительное количество трансглюкозилазы, часто очищают для того, чтобы уменьшить это количество трансглюкозилазы. Ферментативная среда Ле Менса и Вэн Лэйнена [39] для культивирования штаммов Aspergillus содержала разбавленную барду, дробленую кукурузу и карбонат кальция. Путем устранения карбоната кальция и уменьшения количества дробленого зерна был получен больший выход осахаривающего фермента [40].

В настоящее время для производства глюкоамилазы применяют штаммы Aspergillus, растущие на среде, содержащей 14—20% дробленого зерна [11, 41, 42]. Были исследованы среда и условия ферментации для производства глюкоамилазы штаммами Aspergillus [43—45]. Ямамото, Хаттори и Такацу сообщили о результатах аналогичных исследований с Endomyces sp. [46].

Для производства определенного фермента с наибольшим выходом используется специальный штамм микроорганизмов.

В своей ранее описанной программе Ле Менс и сотр. [30] нашли, что Asp. niger NRRZ330 является наиболее активным продуцентом осахаривающего фермента из более 350 плесеней, включающих 278 Aspergilli. Селекционированы штаммы группы Asp. niger, которые при одинаковых условиях роста культуры производят в 2—4 раза больше глюкоамилазы, чем Asp. niger NRRZ330 или NRRZ337 [41, 42]. Если эти культуры, производящие фермент, или по меньшей мере одну из них подвергнуть действию ультрафиолетовых лучей, они приобретают дополнительное преимущество производить значительно меньше трансглюкозилазы на единицу глюкоамилазы, чем предыдущие культуры Aspergillus. Способ, аналогичный этому и описанный Андеркофлером и сотр. [47], применяют для производства грибных амилаз на полутвердой среде путем выращивания плесени на

отрубях. Селективную среду, которая обычно состоит из влажных сваренных и стерилизованных пшеничных или рисовых отрубей, засевают спорами производящей фермент культуры (вида Rhizopus или A. oryzae) и выдерживают в мелких подносах в проветриваемой камере в условиях тщательного контроля температуры и влажности. После завершения роста и производства фермента влажные отруби высушивают, измельчают, после чего они готовы для дальнейшего использования. Концентраты фермента приготавливают экстрагированием водой культуры из отрубей и далее выпариванием экстракта или осаждением содержащихся в нем ферментов. Использование препаратов глюкоамилазы, неочищенной от трансглюкозилазы, снижает выход глюкозы на 5—10% за счет анзимолиза крахмала. Это снижение выхода при получении чистой кристаллической глюкозы объясняется присутствием в конвертируемом гидролизате неглюкозного углевода; при этом количество глюкозы также уменьшается в процессе кристаллизации. Итак, снижение выхода глюкозы в гидролизате на 5—10% приводит к потерям от 10 до 20% глюкозы при кристаллизации.

В результате было доказано, что экономически выгодный способ удаления трансглюкозилазы из препаратов глюкоамилазы имеет большое значение в производстве декстрозы.

По методу Куи и сотр. [11] трансглюкозилаза культуральной жидкости эффективно адсорбируется бентонитом и просто удаляется фильтрацией. Запатентованы также способы удаления трансглюкозилазы с помощью синтетических силикатов магния [48], лигнина или дубильной кислоты [49], поверхностно-активных веществ [50] и окиси магния [51].

4. Ферментативный способ гидролиза крахмала

Проблема производства глюкозы кислотным гидролизом состоит в том, что во время осахаривания образуются значительные количества побочного продукта из-за недостатка специфичности гидролизующего агента. Этих побочных продуктов, которые уменьшают выход глюкозы и увеличивают количество очищающих средств, необходимых для получения из гидролизатов глюкозы хорошего качества, образуется значительно меньше во время ферментативного гидролиза. Хотя стоимость соответствующих ферментов оставалась относительно высокой до недавнего времени, преимущества ферментативного способа были выявлены еще Ланглуа [52], который разработал процесс производства затвердевающих ферментативных гидролизатов, содержащих до 90% глюкозы (по СВ) и Валерштейном [53], который описал процесс производства кристаллической глюкозы. В других патентах [54—56] показано, что производство декстрозы ферментативным гидролизом целесообразно с экономической точки зрения. На основании этих патентов и других работ

[31, 34, 57—59] можно составить ясную картину процесса ферментативного гидролиза в промышленном получении глюкозы.

Прежде чем крахмал подвергают действию глюкоамилазы, его клейстеризуют и разжижают, что достигается путем нагрева крахмала в водной суспензии выше температуры клейстеризации крахмала и затем частичным гидролизом растворенного крахмала под действием кислоты или α-амилазы. Цель этой предварительной обработки — превратить крахмал в легко управляемую, полностью растворимую неретроградирующую форму. В зависимости от того, применяют ли на стадии разжижения кислоту или α-амилазу, различают кислотно-ферментативный и двойной ферментативный способ производства глюкозы.

К факторам, от которых зависит эффект ферментативного осахаривания крахмала, относятся концентрация крахмала, вид и степень разжижения, температура, pH, время осахаривания, количество используемого осахаривающего фермента.

Как правило, субстрат низкой концентрации осахаривается более эффективно, чем субстрат высокой концентрации, в частности выше 40% СВ. Чем дольше крахмал разжижается перед осахариванием глюкоамилазой или в крайнем случае кислотой, тем менее полно он превращается в глюкозу. Что касается эффективного использования фермента, необходимо проводить гидролиз в пределах оптимальной температуры и pH для применяемого фермента; при этом, чем больше используется фермента, тем меньше времени требуется для достижения максимального выхода глюкозы. На практике гидролиз обычно проводят при температуре 55—60° С при концентрации крахмала 30—40% масс. с достаточным количеством глюкоамилазы для получения максимального выхода декстрозы в течение 24—96 *ч*.

При кислотно-ферментативном способе крахмал разжижают при нагревании и давлении для достижения значения декстрозного эквивалента ДЕ (содержание редуцирующих сахаров в пересчете на глюкозу по СВ) 15—20. Разжиженный крахмал охлаждают и нейтрализуют до pH 4,0—5,5 в зависимости от применяющегося препарата глюкоамилазы и перекачивают в ферментер, который представляет собой большой танк с терморегулятором и перемешивателем.

Добавляют требуемое количество глюкоамилазы и осахаривание продолжают до завершения гидролиза, после чего осахаренный гидролизат фильтруют и передают на дальнейшую обработку. Максимальная степень гидролиза, достигаемая при кислотно-ферментативном способе, характеризуется величиной ДЕ обычно 95—96, что соответствует содержанию глюкозы 92—94%.

Как показано в табл. 40, этот метод значительно повышает эффективность гидролиза по сравнению с классическим кислотным способом с точки зрения как выхода глюкозы, так и отсут-

Таблица 40

Анализ образцов глюкозных сиропов, полученных разными способами в лабораторных условиях

Показатели	Кислотный способ	Кислотно-ферментативный способ	Двойной ферментативный способ
Профильтрованный гидролизат			
ДЕ	91	95	98
Глюкоза, % по СВ	86	93	97
Зола, % по СВ	1,6	0,4	0,1
Протеин, % по СВ	0,08	0,08	0,10
5-оксиметилфурфурол, % по СВ	0,30	0,008	0,003
Цветность при 2° Боме	10,0	0,3	0,2
Сахар			
ДЕ	99,7	99,9	99,9
Глюкоза, % по СВ	99,4	99,7	99,8
Зола, % по СВ	0,07	0,02	0,01
Цветность при 17,5° Боме	1,1	0,6	0,3

ствия вероятности образования красящих веществ и продуктов распада углеводов, таких, как 5-оксиметилфурфурол.

В литературе описывают различные способы ферментативного разжижения крахмала в процессе двойного ферментативного гидролиза [31, 58—62]. Обычно разжижение осуществляют с использованием препаратов бактериальной α-амилазы, извлекаемой из селективных видов Bacillus subtilis. Разжижение обычно эффективно при pH 5,5—7,0 и температуре 80—90° С, хотя можно применять повышенные температуры [60], если использовать соответствующий фермент или если хотят достичь меньшей степени гидролиза. Длительность составляет один или менее часа, так как фермент, несмотря на редкую термостабильность, инактивируется при длительном выдерживании при высокой температуре. Следовательно, количество используемого фермента определяется температурой и временем цикла разжижения, а также желаемой степенью гидролиза, которая обычно лежит в пределах ДЕ 10—20. Главная трудность экспериментирования с ферментативно разжиженными гидролизатами состоит в том, что они часто плохо фильтруются в значительной степени из-за присутствия относительно небольших количеств ретроградированного крахмала (1—2%). Считают, что проблему фильтрации можно свести к минимуму посредством введения небольших количеств солей кальция и натрия, которые повышают термостабильность фермента во время разжижения [61], а также автоклавированием разжиженного крахмала перед осахариванием для растворения нерастворенной части [31, 62].

После разжижения крахмал охлаждают и, если необходимо, изменяют pH. Разжиженный крахмал затем осахаривают и обрабатывают так же, как по кислотно-ферментативному способу. При двойном ферментативном способе достигается величина ДЕ 98—99 и содержание глюкозы около 97% (см. табл. 40).

При производстве ферментативной глюкозы в промышленных условиях обнаружено, что глюкоамилаза способна полимеризовать глюкозу [61, 63, 64]. В результате этого синтеза из глюкозы образуются преимущественно олигосахариды с α-D-(1→6)-связями, частично изомальтоза и изомальтотриоза. Этой реакцией полимеризации, скорость и степень которой зависят от концентрации глюкозы и глюкоамилазы, можно объяснить, почему крахмал не превращается полностью в глюкозу в двойном ферментативном процессе. С другой стороны, образование продуктов реверсии под действием кислоты во время кислотного разжижения, очевидно, является главной причиной низкого выхода глюкозы в кислотно-ферментативном процессе.

5. Очистка и кристаллизация

После завершения гидролиза глюкозный сироп фильтруют и обрабатывают порошком активного угля, гранулированным углем или ионообменными смолами для удаления красящих веществ, золы и других примесей. Обесцвеченный сироп выпаривают до содержания 50—55% СВ в трехкорпусной выпарной установке. Сироп можно подвергнуть вторичной обработке углем для удаления красящих веществ, образовавшихся на выпарке.

В производстве моногидратной α-D-глюкозы раствор выпаривают под вакуумом до содержания 70—78% СВ, охлаждают до температуры 46° С и направляют в кристаллизаторы вместимостью 38 м³. Обычная форма кристаллизатора — это горизонтальный цилиндрический танк, снабженный охлаждающей рубашкой и медленно вращающимися охлаждающими спиралями. Около 20—25% утфеля от предыдущей загрузки оставляют в кристаллизаторе для затравки. После смешивания температуру поддерживают около 43° С. Затем массу медленно охлаждают до температуры 20—30° С в течение 3—5 дней. К концу этого периода около 60% СВ выкристаллизовываются в виде моногидратной α-D-глюкозы. Температуру, время и концентрацию сухих веществ тщательно поддерживают в соответствии с количеством глюкозы в гидролизате и количеством имеющегося кристаллизационного оборудования. Утфель подают затем в большие центрифуги с перфорированными барабанами. Центрифугированием отделяют большую часть маточного раствора, который проходит через сетку. Еще во время центрифугирования продукт промывают струей воды для удаления остатков маточ-

ного раствора. Влажный сахар содержит около 14% влаги, включая гидратную. После удаления из центрифуги его высушивают в больших ротационных сушилках в потоке горячего воздуха до содержания влаги около 8,5%. Высушивание до влажности несколько меньше теоретической (9,1%) для моногидратной глюкозы понижает способность продукта к комкованию при неблагоприятных условиях хранения. Маточный раствор очищают и обесцвечивают описанным выше способом и затем или выпаривают и кристаллизуют для получения кристаллов второго продукта, или частично возвращают на стадию первоначальной кристаллизации для получения общего продукта. Выращивание кристаллов глюкозы хорошего качества требует, чтобы ее содержалось в утфеле более 85% по СВ. Выход кристаллической глюкозы требуемого качества зависит от содержания глюкозы в гидролизате и степени очистки. В промышленных условиях обычно принято кристаллизовать до содержания глюкозы в маточном растворе около 60% по СВ. Таким образом, выход глюкозы из гидролизата с данным содержанием глюкозы

$$B = 2{,}5Г - 150,$$

где B — выход глюкозы (безводная основа), % по СВ гидролизата;
$Г$ — содержание глюкозы в гидролизате, % по СВ.

Что касается гидролизатов с высоким содержанием глюкозы (больше 97%), то незначительные примеси, такие, как неорганические вещества, белки и красящие вещества, концентрируются в маточном растворе; для их удаления требуются специальные методы, например ионный обмен, чтобы сохранить качество глюкозы. Кроме глюкозы, конечный маточный раствор, полученный при ферментативном процессе, содержит в основном полимеры глюкозы с α-D-(1→6)-связями. Они образуются за счет действия трансглюкозилазы, при полимеризации глюкозы глюкоамилазой и из α-D-(1→6)-связей самого крахмала. Большую часть недекстрозного вещества представляет изомальтоза с мальтозой, панозой и высшими сахаридами, количества которых непостоянны.

Перекристаллизованная гидратная глюкоза, предназначенная для внутривенных инъекций, производится путем растворения сырой центрифужной массы и перекристаллизации описанным выше способом.

Ангидридную α-глюкозу производят в основном кристаллизацией при выпаривании в вакуум-аппарате растворенной гидратной глюкозы. Температуру кристаллизации поддерживают на уровне 60—65° С. Кристаллизация при выпаривании требует поддержания надлежащего пересыщения, чтобы избежать образования красящих веществ при высокой температуре и предотвратить образование гидрата при низкой температуре. Процесс кристаллизации периодический и обычно длится 5—6 ч; выход

составляет 50%. Маточный раствор возвращают в систему кристаллизации гидратной глюкозы.

Ангидридную β-глюкозу получают при кристаллизации из концентрированных растворов (>90%) или расплавов при высокой температуре. Из-за трудностей, связанных с образованием красящих веществ при высокой температуре и тенденции β-глюкозы превращаться в α-глюкозу в условиях низкой влажности, кристаллическая β-глюкоза никогда не представляла ценности для промышленности. Если раствор глюкозы быстро превратить в твердую форму, содержание β-глюкозы в равновесной смеси можно «заморозить» путем распыления горячих концентрированных растворов на поверхность сухого вещества. Если раствор содержит ощутимое количество D-глюкозных полимеров и имеет низкое содержание влаги, продукт будет устойчив к сохранению содержания β-глюкозы [65]. β-глюкоза может быть выкристаллизована из водных растворов при повышенных температурах [66].

V. ПРИМЕНЕНИЕ

В США ежегодно производят 454 тыс. т чистой кристаллической глюкозы. Моногидрат является наиболее распространенным продуктом, но для специальных целей производят значительные количества ангидридной α-глюкозы. Моногидрат грузят в мешки и насыпью в вагоны. Концентрированный раствор глюкозы перевозят в цистернах и хранят при температуре, достаточной для предотвращения кристаллизации.

Широкое применение глюкоза находит в пищевой промышленности. Глюкоза придает продуктам сладость, меняет консистенцию, осмотическое давление, способствует сохранению и усилению вкуса, стабилизирует влажность и питательную ценность пищевых продуктов. Глюкоза имеет самую низкую стоимость в сравнении с другими чистыми кристаллическими углеводами.

Самый крупный потребитель глюкозы — хлебопечение, в котором она служит главным образом сбраживаемым сахаром, а также применяется с целью образования вкуса, аромата и цветной корки. Значительные количества глюкозы используют в производстве напитков для регулирования сладости, консистенции и осмотического давления. Эти же самые свойства объясняют ее применение в консервной промышленности, где глюкозу используют для сохранения натурального цвета в некоторых продуктах. Глюкозу применяют с успехом в производстве конфет для придания им сладости и мягкости и для регулирования кристаллизации. В молочной промышленности ее используют в замороженных десертах для предотвращения переосахаривания и улучшения вкуса. Во многих случаях глюкозу используют в сочетании с сахарозой. Поскольку глюкоза обладает несколько меньшей сладостью, чем сахароза, можно добиться та-

кого сочетания двух видов сахара, чтобы сладость была такой же, какая достигается при использовании одной сахарозы [67].

В пищевой и фармацевтической промышленности глюкозу используют при выработке таблетированных продуктов.

Холодящий эффект, достигаемый при растворении гидратной глюкозы во рту, усиливает вкус. Глюкоза является сырьем для биохимического синтеза и источником энергии для микроорганизмов в ферментной промышленности. В химической промышленности она служит сырьем для производства сорбита, маннита и метилглюкозида.

В литейном производстве глюкозу применяют в качестве связующего вещества, поскольку она обладает способностью полимеризоваться при нагревании в присутствии катализаторов.

VI. СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wichelhaus H. Der Starkezucker, Leipzig, Akademische Verlagsgesellscha ft. 1913.
2. Kirchoff G. S. C. — «Acad. Imp. Sci St. Petersbourg, Mem.», 1811, **4**, 27.
3. Newkirk W. B. U. S. Patent 1 508 569 (1924); «Chem. Abstr.», 1924, **18**, 3736.
4. Jackson R. F., Silsbee C. G.—«Natl. Bur. Standards Sci., Paper», No 437, U. S. Govt. Printing Office, Washington, D. C. 1922.
5. Young F. E.—«J. Pnys. Chem.», 1957, **61**, 616.
6. Dittmar J. H.—«Ind. Eng. Chem.», 1935, **27**, 333.
7. Newkirk W. B.—«Ind. Eng. Chem.», 1939, **31**, 18.
8. Rogge R. H.—«Ing. Eng. Chem.», 1949, **41**, 2070.
9. Kerr R. W. In: «Chemistry and Industry of Starch». Под ред. R. W. Kerr, New York, Academic Press Inc., 2nd Ed., 1950, Chapt, 14.
10. Dean G. R., Gottfried J. B —«Advan. Carbohydrate Chem.», 1951, **5**, 127.
11. Kooi E. H., Harjes C. F., Gilkison J. S. U. S. Patent 3 042 584 (1962); «Chem. Abstr.», 1962, **57**, 8790.
12. Atkinson R. W.—«Proc. Roy Soc.», (London», 1881, **32**, 299.
13. Kita G.—«Ind. Eng. Chem.», 1913, **5**, 220.
14. Corman J. Langlykke A. F.—«Cereal Chem.», 1948, 25, 190.
15. Kitahara K., Kurushima M. — «Mem. Res. Inst. Food Sci., Kyoto Univ.», 1956, 1, 28; «Chem. Abstr.», 1952, **46**, 4589.
16. Phillips L. L., Caldwell M. L.,—«J. Am. Chem. Soc.», 1951, **73**, 3559.
17. Kerr R. W., Cleveland F. C., Katzbeck W. J.—«J. Am. Chem. Soc.», 1951, **73**. 3916.
18. :Report of the Commission on Enzymes», I. U. B. Symposium Series, Pergamon Press, Ltd., London, 1961, Volume 20, p. 109.
19. Pazur J. H., Ando T.—«J. Biol. Chem.», 1959, **234**, 1966.
20. Pazur J. H., Ando T.—«J. Biol. Chem.», 1960, **235**, 297.
21. Pazur J. H., Kleppe K.—«J. Biol. Chem.», 1962, **237**, 1002.
22. Pazur J. H., Kleppe K., Anderson J. S.—«Biochim. Biophys. Acta», 1962, **65**, 369.
23. Barker S. A., Fleetwood J. G.—«J. Chem. Soc.», 1957, 4857.
24. Fleetwood J. G., Weigel H.—«Nature», 1962, **196**, 984.
25. Abdullah M., Fleming I .D., Taylor P. M., Whelan W. J.—«Biochem. J.», 1963, **89**, 35P.
26. Hattori Y.—«Staerke», 1965, **17**, 82.
27. Hattori Y., Takeuchi I. — «Rika Gaku Kenkyusho Hokoku», 1961, **37**, 37; «Chem. Abstr.», 1961, **55**, 26 132.
28. Hopkins R. H., — «European Brewery Conv. 5th Congr., Baden-Baden, 1955», 1955, 52.

29. French D., Knapp D.—«J. Biol. Chem.», 1950, **187**, 463.
30. Le Mense E. H., Corman J., Van Lenen J. M., Langlykke A. F.—«J. Bacteriol», 1947, **54**, 149.
31. «DIASTASE 73». Tech. Bull. SP-254 (11/63), Rohm and Haas Co., Philadelphia, Pa.
32. «MATULASE Amyloglucosidase». Tech. Bull., Matsutani Kagaku Kogyo Co. Ltd., Japan.
33. Hattori Y.—«Agr. Biol. Chem.», 1961, **25**, 737.
34. Suzuki S.—«Staerke», 1964, **16**, 285.
35. Pan S. C., Andreasen A. A., Kolachov P. — «Science», 1950, **112**, 115.
36. Pazur J. H., French D.—«J. Biol. Chem.», 1952, **196**, 265.
37. Okazaki H.—«Arch. Biochem. Biophys.», 1956, **63**, 322.
38. Pazur J. H., Kleppe K., Ball E. M.—«Arch. Biochem. Biophys.», 1963, **103**, 515.
39. Le Mense E. H., van Lanen J. M. U. S. Patent 2 451 567 (1948); «Chem. Abstr». 1949. **43**. 1526.
40. Corman J., Tsuchiya H. M., Koepsell H. J. U. S. Patent 2 676 905 (1954); «Chem. Abstr.», 1954, **48**, 9618.
41. Armbruster F. C. U. S. Patent 3 012 944 (1961); «Chem. Abstr.», 1962, **56**, 5224.
42. Smiley K. L., Cadmus M. C., Hensley D. E., Lagoda A. A.—«Appl. Microbiol.», 1964, **12**, 455.
43. Tsuchiya H. M., Corman J., Koepsell H. J.—«Cereal Chem.», 1950, **27**, 322.
44. Liggett R. W., Mussulman W. C., Rentshler D. F., Ziffer J. U. S. Patent 2 881 115 (1959); «Chem. Abstr.», 1959, **53**, 16 479.
45. Langlois D. P., Turner W., U. S. Patent 2 893 921 (1959); «Chem. Abstr.», 1959, **53**, 19 294.
46. Yamamoto T., Hattori F., Takatsu M.—«Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.», 1964, **42**, 252.
47. Underkofler L. A.. Severson G. M., Goering K. J., Christensen L. M.,— «Cereal Chem.», 1947, **24**, 1.
48. Kerr R. W. U. S. Patent 2 970 086 (1961); Brit. Patent 849 509 (1960); «Chem. Abstr.», 1961, **55**, 5864.
49. Hurst T. L., Turner A. W. U. S. Patent 3 047 471 (1962); «Chem. Abstr.», 1962, **57**, 12 898.
50. Hurst T. L., Turner A. W. U. S. Patent 3 067 108 (1962).
51. Kathrein H. R. U. S. Patent 3 108 928 (1963); «Chem. Abstr.», 1964, **60**. 5834.
52. Langlois D. P. U. S. Patent 2 305 168 (1942); French Patent 851 470 (1940); «Chem. Abstr.», 1942, **36**, 2176.
53. Wallerstein L. U. S. Patent 2 531 999 (1950); «Chem. Abstr.», 1951, **45**, 2698.
54. Rentshler D. F., Langlois D. P., Larson R. F., Alverson L. H., Liggett R. W. U. S. Patent 3 039 935 (1962); «Chem. Abstr.», 1962, **57**, 10 085.
55. Lenney J. F., Shively L. R. U. S. Patent 3 039 936 (1962); «Chem. Abstr.», 1962, **57**, 7748.
56. Hurst T. L., Turner A. W., Gaudlitz R. T. U. S. Patent 3 197 338 (1965).
57. Komaki T.—«Denpun Kogyo Gakkaishi», 1960, 7, 161.
58. «DIAZYME», Tech. Bull. No 2-122 (1/62), Miles Chemical Co., Elkhart, Ind.
59. Denault L. J., Underkofler L. A.—«Cereal Chem.», 1963, **40**, 618.
60. Komaki T.—«Denpun Kogyo Gakkaishi», 1950, **6**, 91.
61. Underkofler L. A., Denault L. J., Hou E. F.—«Staerke», 1965, **17**, 179.
62. Iwazawa T., Yamashita K., Takahashi M. Japan. Patent 15 219 (1964).
63. Kuroiwa S., Nakamura M.—«Kogyo Kagaku Zasshi.», 1961, **64**, 942.
64. Nakamura M., Kuroiwa S.—«Kogyo Kagaku Zasshi.», 1963, **66**, 1466; «Internat. Chem. Eng.», 1964, 4, 530.
65. Wilson A. L., Frankel I. U. S. Patent 2 854 359 (1958); «Chem. Abstr.», 1959. **53**. 1798.
66. Whistler R. L., Buchanan B. F.—«J. Biol. Chem.», 1938, **125**, 557.
67. Nieman C.—«Mfg. Confectioner», 1960, **40**, No 8, 19.