

Дослідження адсорбційного очищення високомальтозних сиропів активним вугіллям

Н.І. Сабадаш, доцент кафедри фізичної і колоїдної хімії, кандидат технічних наук, Національний університет харчових технологій

О.В. Грабовська, професор кафедри технології цукру та підготовки води, доктор технічних наук, професор, Національний університет харчових технологій

Визначено оптимальні технологічні умови адсорбційного очищення гідролізатів крохмалю від розчинних домішок активним вугіллям у виробництві високомальтозних сиропів.

Ключові слова: гідролізат крохмалю, високомальтозний сироп, адсорбція, активне вугілля, УФ-спектри, ефект знебарвлення.

Определены оптимальные технологические условия адсорбционной очистки гидролизатов крахмала от растворимых примесей активным углем в производстве высокомальтозных сиропов.

Ключевые слова: гидролизат крахмала, высокомальтозный сироп, адсорбция, активный уголь, УФ-спектры, эффект обесцвечивания.

The optimum technological conditions of adsorption treatment starch hydrolysates of soluble impurities in the production of activated carbon vysokomaltoznych syrups.

Key words: starch hydrolyzate, highmaltose syrup, adsorption, active carbon, UV-spectra, bleaching effect.

Серед продуктів крохмале-патокового виробництва широкого застосування в різних галузях харчової промисловості набувають сиропи з високим вмістом мальтози (понад 65% до маси редукувальних речовин). Ці сиропи крім мальтози містять глюкозу (близько 10%) та олігосахариди, мають низьку в'язкість та високу гігроскопічність і придатні для заміни частини цукру в багатьох виробках кондитерської та хлібопекарської промисловості. При заміні цукру та крохмальної патоки високомальтозним сиропом термін зберігання хлібобулочних виробів зростає на 3...4 доби. Мальтозні сиропи мають велику кількість легкозброджуваних сахаридів та подібні за складом до пивного сусла (глюкози – 8...10%, фруктози – 1...3%, мальтози та мальтотриози – 38...52%, сахарози – 2...6%, олігосахаридів – не більше 20%, декстринів – 14...22%) [1, 4], що дозволяє широко використовувати їх у пивоварінні для заміни частини цукру і вартісного солоду з метою зниження собівартості пива. Також, високомальтозні сиропи з вмістом мальтози понад 90% є сировиною для отримання кристалічної мальтози, яка широко використовується у виробництві продуктів дієтичного харчування та медицині.

Технологія високомальтозних сиропів базується на таких основних операціях: гідроліз крохмалю, очищення гідролізатів та їх концентрування. Для отримання сиропів з високим вмістом маль-

този гідроліз крохмальної суспензії здійснюють у декілька етапів з використанням різних амілолітичних ферментних препаратів [4, 5]. Отримані після зцукрювання високомальтозні гідролізати містять крім сахаридів певну кількість розчинних та нерозчинних речовин, які надходять з сировиною, а також утворюються в процесі проведення технологічних операцій гідролізу [3, 6, 7]. Присутність розчинних домішок зумовлена наявністю їх в крохмалі, що надходить на гідроліз, ферментних препаратах, що використовуються як каталізатори біоконверсії крохмалю. Незначна кількість барвних речовин може бути утворена при окисленні ненасичених жирних кислот, що надходять у виробництво разом із сировиною. До розчинних речовин також належать зольні елементи та амінокислоти, що утворюються при гідролізі білків. При уварюванні гідролізатів крохмалю амінокислоти вступають у взаємодію з моносахаридами з подальшим утворенням забарвлених сполук, що надають опалесценцію готовій продукції, знижують тим самим її якість. Тому, для отримання високомальтозних сиропів високої якості важливо, щоб на концентрування надходили гідролізати очищені від розчинних домішок.

Очищення гідролізатів крохмалю включає фільтрування або сепарування для видалення завислих часток та адсорбційне очищення сиропів активним вугіллям від розчинних домішок. За

роки розвитку крохмале-патокової галузі процесу знебарвлення патокових гідролізатів активним вугіллям присвячено велику кількість наукових праць. За літературними даними витрати активного вугілля для очищення крохмальних гідролізатів коливаються в широких межах, а саме 0,3...2,5% до маси сухих речовин (СР) гідролізату [1, 2, 3].

За останні роки було опубліковано роботи, в яких досліджували процес очищення гідролізатів крохмалевмісної сировини (кукурудзи, пшениці) з використанням флокулянтів [1, 2]. Проте ці гідролізати містять значно більше жиру та білкових речовин ніж гідролізати, отримані шляхом ферментативного гідролізу крохмалю. З аналізу літератури було встановлено, що найбільш ефективним адсорбентом для гідролізатів крохмалю є активне вугілля. Враховуючи інший характер домішок високомальтозних гідролізатів, низьку в'язкість необхідно дослідити оптимальні умови проведення адсорбційного очищення. Витрати активного вугілля змінюються в залежності від ступеня попереднього видалення жиру-білкових домішок із гідролізатів, забарвленості сиропів, знебарвлюючої здатності вугілля, температури оброблення, тривалості адсорбції, рН середовища, доброякісності гідролізатів та інших чинників [3].

На сьогодні порошкоподібне активне вугілля в технологічній схемі використовується двічі. За двохстадійною схемою 80% свіжого вугілля дозується у густі сиропи після уварювання, а відпрацьоване із додаванням 20% свіжого – у рідкі гідролізати перед концентруванням, після чого сироп фільтрують, осад вугілля промивають та виводять з виробництва [3]. Внаслідок високої в'язкості після уварювання ускладнюється дифузійне переміщення барвних речовин до поверхні вугілля та знижується ефект знебарвлення. Тому, метою дослідження було встановити оптимальні технологічні параметри адсорбційного очищення активним вугіллям рідких високомальтозних сиропів після попереднього видалення жиру-білкових домішок [6, 7].

Для експериментальних досліджень використовували високомальтозні гідролізати, отримані за оптимальним технологічним режимом: розріджування проводили бактеріальною α -амілазою (4 одиниці амілолітичної активності на грам СР крохмалю) до глюкозного еквівалента 12...15%, процес зцукрювання розпочинали із одночасного додавання β -амілази (0,03 одиниці зцукрюючої активності на грам СР крохмалю) та пуллулази (0,0006 одиниць активності пуллулази на грам СР крохмалю), грибну α -амілазу (9 одиниць амілолітичної активності на грам СР крохмалю) вводили у гідролізат через 9 годин після початку процесу зцукрювання. Загалом ферментативне зцукрювання гідролізату проводили протягом 48 годин при температурі 57 °С та рН середовища 5,2...5,5 [4, 5]. Температурну інактивацію ферментних препаратів про-

водили при температурі 95 °С протягом 15 хв. одночасно з процесом очищення гідролізатів від жиру-білкового комплексу за допомогою природного мінералу сапоніту. Реакцію середовища доводили до значення рН 4,75, сапоніт дозували у кількості 1,5% до маси СР гідролізату [6, 7]. Після центрифугування на лабораторній центрифугі марки УЛС-3 та фільтрування на лабораторній вакуум-фільтраційній установці ВН-461М гідролізат мав такі технологічні характеристики: масова частка сухих речовин – 36%, глюкозний еквівалент – 52%, мальтози – 74% до маси редукувальних речовин, показник рН гідролізату 4,8 [6, 7].

Після видалення завислих часток високомальтозний гідролізат містить головним чином розчинні домішки, до яких відносяться і оксиметилфурфурол та продукти його конденсації. Ці речовини неможливо зафіксувати на спектрах в діапазоні довжин хвиль видимого світла, проте вони є основною причиною зростання забарвленості сиропів на випарній станції за умов високих температур. Тому, ефективність процесу очищення гідролізатів активним вугіллям контролювали за допомогою спектрів у області довжин хвиль ультрафіолетового світла 220...340 нм на спектрофотометрах СФ-26 та SHIMADZU UV-3100.

Для визначення оптимальних технологічних параметрів адсорбційного очищення високомальтозних сиропів було проведено три послідовних дослідження, в ході яких встановлювали оптимальні витрати активного вугілля, температуру процесу та тривалість оброблення. Показник рН гідролізату після механічного очищення доводили до значення 4,75 додаванням 1М розчину хлоридної кислоти.

Першу серію експериментальних досліджень проводили з метою встановлення оптимальних витрат активного вугілля. У проби гідролізату додавали порошкоподібне активне вугілля марки Norit CG1 (Нідерланди) у різних кількостях: 0; 0,1; 0,3; 0,6; 1; 1,25; 1,5; 1,75; 2; 2,5% до маси СР гідролізату. Температура адсорбції – 75 °С; тривалість контакту – 25 хв. при перемішуванні. УФ-спектри отриманих зразків сиропів представлені на **рис. 1**.

Для проведення процесу адсорбції барвних речовин важливе значення має правильний вибір температури. Внаслідок підвищення температури знижується в'язкість гідролізатів та зростає швидкість адсорбції. Проте, в умовах високих температур через розкладання сахаридів підвищується швидкість реакції утворення барвних речовин, що може призвести до зниження загального ефекту знебарвлення гідролізату. Для встановлення оптимальної температури проведення процесу адсорбційного очищення високомальтозних гідролізатів від розчинних домішок проведено другу серію досліджень. Високомальтозний гідролізат після механічного очищення з рН 4,75 обробляли порошкоподібним активним вугіллям марки Norit CG1 у

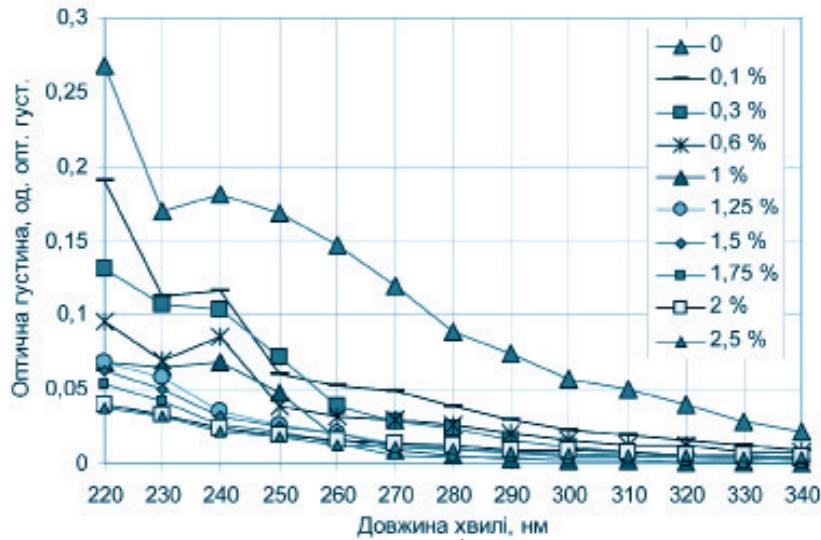


Рис. 1. Спектральні характеристики високомальтозних гідролізатів, очищених різною кількістю активного вугілля (рН 4,75; $\tau=25$ хв.; $t=75^\circ\text{C}$)

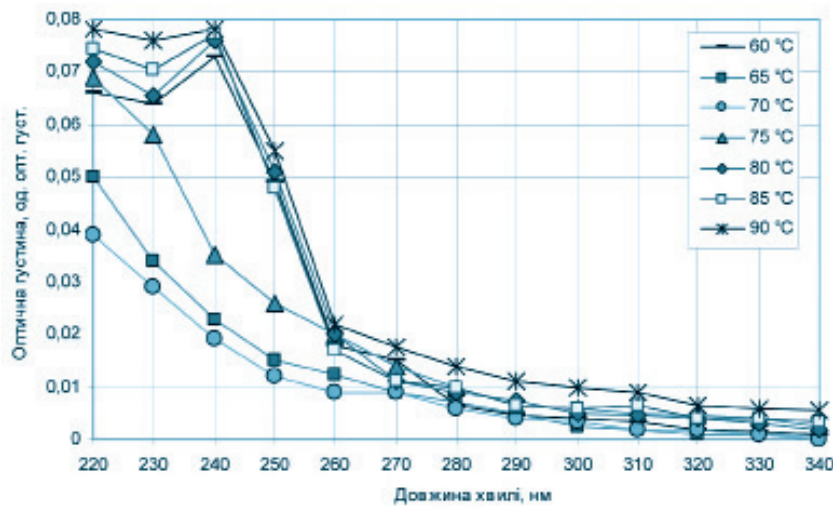


Рис. 2. Спектральні характеристики високомальтозних гідролізатів, очищених активним вугіллем за різної температури (рН 4,75; $\tau=25$ хв.; кількість вугілля -1,25%)

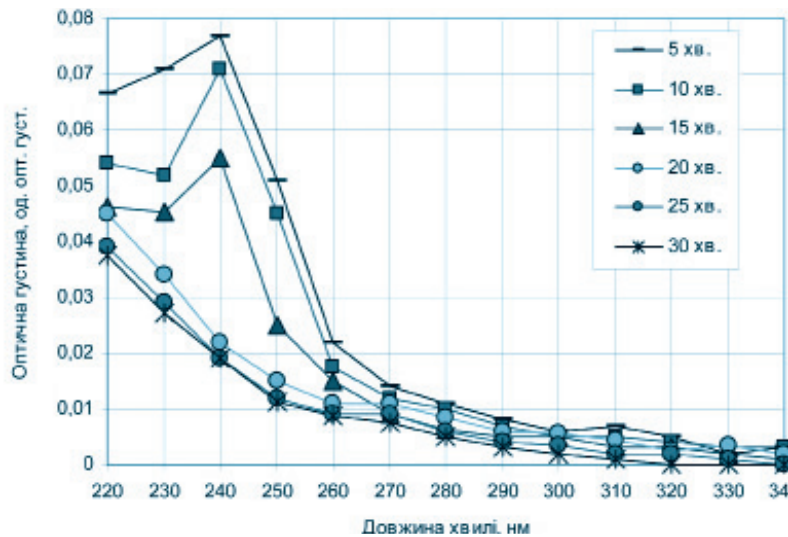


Рис. 3. Спектральні характеристики високомальтозних гідролізатів, очищених активним вугіллем за різної тривалості оброблення (рН 4,75; $t=70^\circ\text{C}$; кількість вугілля -1,25%)

кількості 1,25% до маси СР гідролізату і витримували при перемішуванні 25 хв. за різних температур: 60; 65; 70; 75; 80; 85; 90 °С. На рис. 2. представлені спектри зразків очищених сиропів.

Важливим є визначення оптимальної трива-

лості оброблення гідролізатів активним вугіллем. За недостатньої тривалості процесу адсорбції використання знебарвлюючої здатності активного вугілля є не повним, наслідком чого будуть переважати адсорбенту. Збільшення часу адсорбції

приведе до невиправданого збільшення ємності контактних збірників і прискорення реакції десорбції барвних речовин з поверхні вугілля. Для встановлення оптимальної тривалості контакту активного вугілля з високомальтозним сиропом було проведено третю серію лабораторних досліджень. Гідролізат після механічного очищення з рН 4,75 обробляли порошкоподібним активним вугіллям марки Norit CG1 у кількості 1,25% до маси СР гідролізату, при температурі 70 °С. Проби перемішували і відбирали порцію гідролізату через кожні 5 хв., фільтрували через шар перліту на вакуум-фільтраційній установці та розводили їх дистильованою водою у співвідношенні 1:25. УФ-спектри зразків сиропів представлені на **рис. 3**.

Результати спектрофотометричних досліджень усіх зразків наведено на рисунках 1, 2, 3. Спектральна крива гідролізату після механічного очищення не обробленого активним вугіллям (контрольна проба) представлена на рисунку 1.

Чітко виражений максимум, який спостерігається на спектральних кривих в діапазоні довжин хвиль 230...250 нм, пропорційний кількості оксиметилфурфуролу, який знаходиться в гідролізаті [3]. Оскільки вважається, що продуктів термічної карамелізації моносахаридів на цьому етапі немає, максимуми в діапазоні 250...280 нм можуть свідчити про поглинання сполук конденсації дегідратованих молекул сахаридів з різною кількістю послідовних спряжень. Слабкий максимум в області 310...330 нм свідчить про поглинання хромофорів з ненасиченими π-зв'язками.

Спектральна крива вихідного гідролізату (**рис. 1**) знаходиться вище кривих світлопоглинання гідролізатів, які були оброблені активним вугіллям, причому зменшення оптичної густини спостерігається зі збільшенням витрат вугілля. Гідролізати оброблені вугіллям у кількості 1,25% і більше мають маловиразну криву світлопоглинання з відсутністю максимумів, що свідчить про видалення барвних речовин різної природи. Збільшення дозування активного вугілля понад 2% до маси СР сиропу не призводить до суттєвих подальших змін кривих світлопоглинання. З отриманих даних оптимальним є додавання активного вугілля у кількості 1,25% до маси СР гідролізату.

На **рисунку 2** найнижче розташовані спектральні криві, отримані за температур 65...75 °С. Ці криві не мають помітних максимумів, що свідчить про відсутність барвних речовин. Збільшення та зменшення температури контакту призводить до появи чітких піків на кривих поглинання. За температур 80 °С і вище відбувається утворення барвних речовин і прискорюється процес десорбції, внаслідок чого зменшується адсорбційна ємність вугілля. Поява піків за низької температури (60 °С) свідчить про неповне видалення барвних речовин в умовах підвищеної в'язкості, а також зниження швидкості адсорбції внаслідок упо-

вільнення дифузії барвних речовин до поверхні адсорбенту.

За умов дотримання рекомендованих параметрів ($t = 70$ °С; кількість вугілля – 1,25%) оптимальною можна вважати тривалість адсорбційного очищення високомальтозного гідролізату активним вугіллям 20...25 хв. (**рис. 3**). За тривалості адсорбції понад 30 хв. характер кривих майже не змінюється. Це можна пояснити тим, що активне вугілля адсорбувало максимально можливу кількість домішок. Тривалість оброблення гідролізатів менше 20 хв. є недостатньою, оскільки цього часу замало для використання адсорбційної ємності вугілля повною мірою.

З метою визначення впливу технологічних параметрів на знебарвлення високомальтозних сиропів було розраховано ефект знебарвлення та представлено графічно залежності зміни ефекту знебарвлення високомальтозних гідролізатів від витрат активного вугілля (**рис. 4**), температури контакту (**рис. 5**) та тривалості процесу адсорбції (**рис. 6**). Для розрахунку ефекту знебарвлення використовували значення оптичної густини високомальтозних гідролізатів до і після адсорбційного очищення (1), виміряні на спектрофотометрі за довжини хвилі 240 нм.

$$E_{\text{ф.знеб.}} = \frac{3b_{\text{до}} - 3b_{\text{після}}}{3b_{\text{до}}} \cdot 100 \quad (1)$$

де: $3b_{\text{до}}$ – забарвленість високомальтозних гідролізатів до адсорбційного очищення (контрольна проба) визначена за довжини хвилі 240 нм;

$3b_{\text{після}}$ – забарвленість високомальтозних гідролізатів після адсорбційного очищення визначена за довжини хвилі 240 нм.

Як видно з **рисунку 4**, зі збільшенням витрат

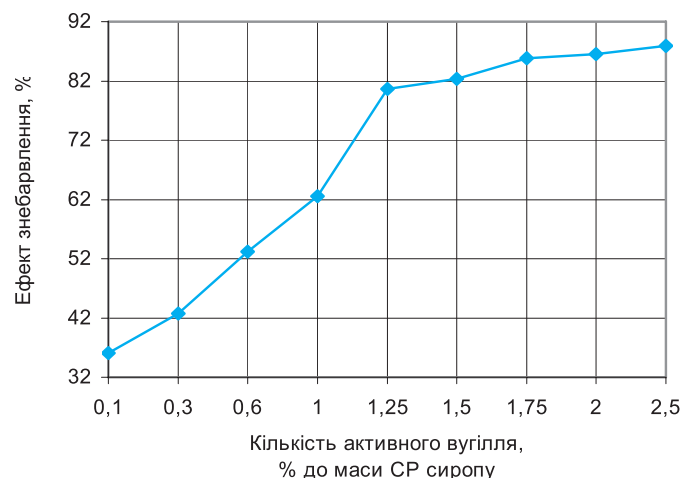


Рис. 4. Залежність ефекту знебарвлення гідролізату (при $\lambda = 240$ нм) від витрат активного вугілля (рН 4,75; $\tau = 25$ хв.; $t = 75$ °С)

вугілля до 1,25% до маси СР гідролізату, забезпечується помітне зростання ефекту знебарвлення до 80%. З подальшим збільшенням кількості активного вугілля цей показник зростає

ТЕХНОЛОГІЇ

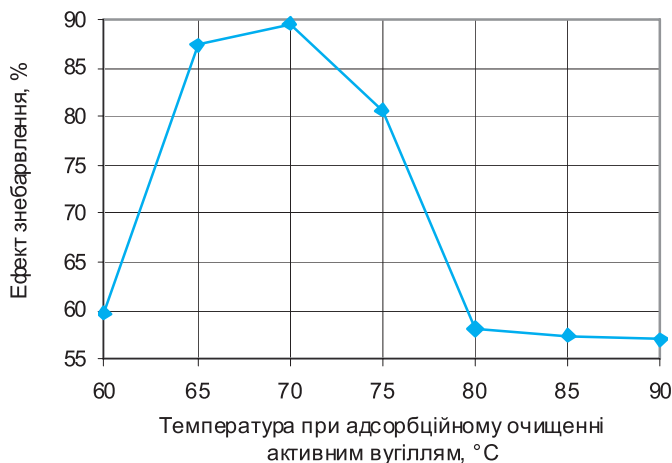


Рис. 5. Залежність ефекту знебарвлення гідролізату (при $\alpha=240$ нм) від температури контакту активного вугілля з гідролізатом (рН 4,75; $\tau=25$ хв.; витрати вугілля – 1,25%)

незначною мірою.

За однакових витрат активного вугілля 1,25% (рис. 5) максимальний ефект знебарвлення сиропу 90% спостерігається за температури 70 °C. Подальше підвищення температури сприяє зниженню ефекту знебарвлення за рахунок утворення за високих температур продуктів конденсації оксиметилфурфурулу та дегідратованих сахаридів, які є барвними речовинами. Зниження температури з 65 до 60 °C призводить до зменшення ефекту знебарвлення на 31%.

З рисунка 6 видно, що швидке збільшення ефекту знебарвлення до 88% відбувається за перші 20...25 хв. контакту високомальтозного гідролізату з активним вугіллям, за цей час встановлюється адсорбційна рівновага в системі. Процес адсорбції відбувається достатньо швидко, але необ-

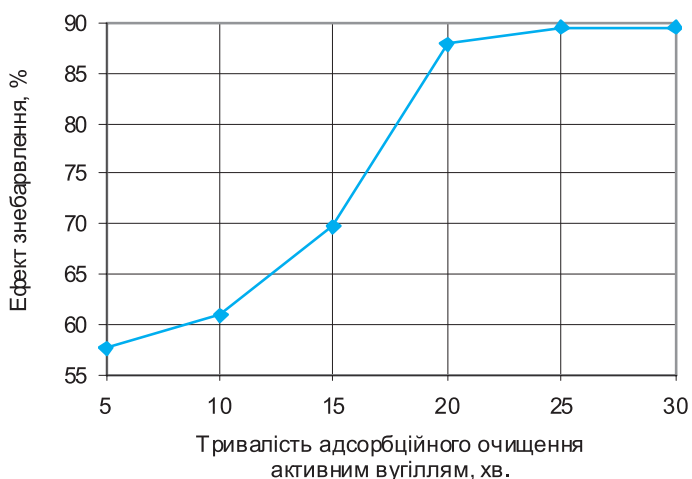


Рис. 6. Залежність ефекту знебарвлення гідролізату (при $\alpha=240$ нм) від тривалості оброблення високомальтозного гідролізату активним вугіллям (рН 4,75; $t=70$ °C; витрати вугілля – 1,25%)

хідною умовою, яка вимагає деякого часу, є рівномірне розподілення адсорбенту в об'ємі сиропу,

змочування гідролізатом часток активного вугілля та дифузія забарвлених речовин до його поверхні [3]. Подальше збільшення тривалості контакту не призводить до підвищення повноти адсорбції, суттєвих змін в системі не відбувається.

Висновок. Досліджено процес адсорбційного очищення високомальтозних сиропів активним вугіллям та визначено його оптимальні технологічні параметри.

Для максимального видалення розчинних домішок необхідно обробляти гідролізат активним вугіллям у кількості 1,25% до маси СР гідролізату при температурі 70 °C протягом 20 хв. За умови дотримання рекомендованих параметрів процесу спостерігається максимальний ефект знебарвлення високомальтозного гідролізату активним вугіллям – 90%.

Список використаних джерел

1. Башта А.О. Розроблення технології високоцукреної патоки із пшениці: дис. канд. техн. наук: 05.18.05 / А.О. Башта. – К., 2007. – 168 с.
2. Кузнєцова І.В. Удосконалення технології рідких цукропродуктів із кукурудзяної сировини: дис. канд. техн. наук: 05.18.05 / І.В. Кузнєцова. – К., 2006. – 152 с.
3. Грабовська О.В. Адсорбційне очищення гідролізатів крохмалю у крохмале-патоковому виробництві / О.В. Грабовська, Н.І. Штангєєва, А.І. Українець // Наукові записки НАУКМА, «Хімічні науки та технології». – 2003. т. 22. – С. 436-439.
4. Сабадаш Н.І. Вивчення кінетики зцукрювання крохмалю до мальтози шляхом застосування комбінацій ферментних препаратів / Н.І. Сабадаш, О.В. Грабовська, Н.І. Штангєєва, Є.В. Розборський // Цукор України. – 2006. – №6. – С. 26-29.
5. Сабадаш Н.І. Дослідження впливу ступеня розріджування крохмалю на кінетику зцукрювання гідролізатів до мальтози / Н.І. Сабадаш, О.В. Грабовська // Цукор України. – 2013. – № 7-8. – С. 47-50.
6. Сабадаш Н.І. Оптимізація технологічних параметрів очищення високомальтозних сиропів від завислих домішок сорбентом сапоніт / Н.І. Сабадаш, О.В. Грабовська, В.О. Мірошник, Є.В. Розборський // Наукові праці НУХТ. – 2009. – №28. – С. 38-41.
7. Сабадаш Н.І. Видалення нерозчинних домішок у виробництві високомальтозних сиропів з використанням флокулянтів / Н.І. Сабадаш, О.В. Грабовська, Є.В. Розборський // Наукові праці НУХТ. – 2009. – №29. – С. 20-22.