ГЛАВА I

ПРОИЗВОДСТВО КУКУРУЗНОГО И СОРГОВОГО КРАХМАЛА

С. А. УОТСОН

I. ВВЕДЕНИЕ

Развитию крахмало-паточной промышленности в значительной мере способствовали механизация и автоматизация производства [1]. За пятнадцать лет с момента опубликования Керром описания процесса мокрого помола [2], произошли многие изменения. Большинство заводов, работающих по принципу мокрого помола, были полностью реконструированы для непрерывных автоматических операций. Новые установки занимают меньше места, чем прежнее оборудование: значительно улучшились санитарные условия: благодаря непрерывному ведению процесса повысилось качество и степень однородности продукта.

Типовой современный процесс мокрого помола описан в конце этой главы. В основной части главы рассматриваются строение и состав кукурузного и соргового зерен, основы замачивания и факторы, имеющие место при физическом разделении составных частей зерен. Будущее производства крахмала зависит не только от механических усовершенствований, но в первую очередь от знаний о зерне, его строении и составе, механическом и коллоидном поведении компонентов зерна в водных системах, генетике и селекции сортов кукурузы и сорго специального назначения.

II. КУКУРУЗА. ПРОИСХОЖДЕНИЕ, СТРОЕНИЕ И СОСТАВ

1. Происхождение и культура

Родиной кукурузы является Америка, откуда она распространилась в другие части света. В Соединенных Штатах для обозначения члена семейства растений Gramineae, известного в ботанике как Zea mays L., а также зерна, получаемого из Zea mays L., используется слово corn (кукуруза). За пределами США используется в основном термин «маис». Род Zea имеет только один вид, но известен целый ряд типов, которые различаются главным образом строением зерна: папкорн, сладкая, зубовидная, кремнистая и мучнистая кукуруза. Кукуруза является продуктом цивилизации. Уэтервокс и Рандольф [3] предполагают, что кукуруза могла произойти в результате му-

тации от предка, который произвел также своих ближайших родственников Tripsacum и Euchlena.

Под влиянием климатических и почвенных условий образовались различные типы кукурузы. В США в областях наибольшей продуктивности длительность безморозного сезона свыше 140 дней, количество годовых осадков 610—1016 мм. Около половины необходимой для формирования воды растение кукурузы использует в течение 5 недель по достижении максимальной поверхности листа (состояние цветения). Наиболее благоприятной является средняя дневная температура 21—26 и средняя ночная 14,4° С [7]. Типичный гибрид кукурузы, выращенный в центральной части Соединенных Штатов, имеет высоту 1,4—3 м, 10—14 листьев и один початок примерно в центре стебля.

Благоприятный климат и хорошие почвы позволяют Соединенным Штатам оставаться крупным производителем кукурузы. Кукуруза, которая используется для производства крахмала, выращивается в зоне так называемого кукурузного пояса, охватывающего 12 северных и центральных штатов и включающего 725 районов. Урожай кукурузы в этой зоне составляет 6,3—9,4 т/га.

2. Применение

В США кукуруза классифицируется как продовольственное зерно. 55—60% получаемого зерна остается на фермах и идет на корм. Около 50% продаваемой кукурузы также используется в производстве кормов, около 25% — в промышленности, остальная часть экспортируется. Спиртовая промышленность потребляет 636—763 тыс. т кукурузы в год. Методом сухого помола ежегодно перерабатывается 3 млн. т кукурузы (производство кукурузной муки и питательных завтраков); методом мокрого помола — примерно 5 млн. т, или около 5% выращиваемой кукурузы (около 1,133 млн. т крахмала, 0,476 млн. т кукурузного сахара, 1,27 млн. т кукурузной патоки и 0,167 млн. т кукурузного масла). Производство кормов из побочных продуктов составляет 135 млн. т [6]. Заводы, работающие по принципу мокрого помола кукурузы, построены в каждой стране, производящей кукурузу. Кукурузный крахмал и кукурузная патока являются важными предметами торговли и необходимой составной частью многих видов производимых продуктов.

3. Развитие зерна

Каждый початок собирает на своем центральном стволе — стержне до 1000 отдельных одинаковых по виду зерен. Понимание роста кукурузных зерен и развития их структуры необходимо при рассмотрении проблемы качества кукурузы и мок-

рого помола. Следовательно, уместно привести краткое описание онтогенеза зерна.

Образуемая в мужском соцветии, обычно называемым метелкой, пыльца разносится ветром и попадает на концы удлиненных колосков (шелка) женских цветков. Прорастая, пыльца посылает через шелк тонкую трубку для отложения трех ядер спермы в семяпочке. Одно ядро сливается с ядром семяпочки для образования эмбриона, который позже развивается в зародыш зерна. Другие два ядра сливаются со вторым ядром в семяпочке, и начинает развиваться эндоспермная часть зерна [8]. Из стенки семяпочки развивается перикарпий (оболочка), который продолжает расширяться до тех пор, пока зерно увеличивается в размере во время созревания [8, 9].

На развитие растения до опыления требуется 50—80 дней в зависимости от сорта и климатических условий, особенно температуры и влаги в почве [10]. Спустя примерно 16—24 ч после опыления ядро начинает делиться и образует новые ткани. Эмбрион изменяется на 8-й день, быстро увеличивается в размере в течение 25 дней и достигает полного развития за 45—55 дней [9, 11—13]. Гроссман и Спрэгве [12] заметили, что масса зародыша и содержание в нем масла непрерывно увеличиваются до момента полного созревания зерна. Уонг показал, что развитие зародыша в гибридной кукурузе происходит значительно быстрее, чем в чистой линии [13]. Дифференциация эндосперма начинается через 6—8 дней после опыления [9]. Эндосперм быстро растет в первые 30 дней, а сухое вещество продолжает отлагаться в течение 50 дней после опыления [12]. Первыми образуются в верхней части центрального слоя эндосперма клетки, в которых отлагаются крахмальные зерна [14]. Крахмал появляется в этой области через 10—12 дней после опыления [14, 15] и постепенно распространяется вниз и в стороны. Новые клетки эндосперма образуются в периферийном его слое. По мере образования новых слоев крахмал синтезируется волнообразно от вершины к основанию зерна. Давик [14] визуально наблюдал в живых клетках эндосперма образование крахмальных зерен в дольках, похожих на нити, митохондрии. Эти дольки проявляют фосфорилазную активность еще до появления в них крахмала [16]. Наблюдения под электронным микроскопом доказали, что крахмальные зерна образуются в пропластидах, а не в митохондриях [17].

Примерно через неделю после первого появления крахмальных зерен в центральных клетках эндосперма некоторые мельчайшие зерна цитоплазмы начинают превращаться в белковые частицы [18]. Развитие белковых гранул продвигается в эндосперме волнообразно вслед за образованием крахмала. В созревшем зерне центральный слой эндосперма содержит самые крупные (10—30 мкм) крахмальные и самые мелкие (<1,0 мкм) белковые гранулы. Крахмальные зерна занимают

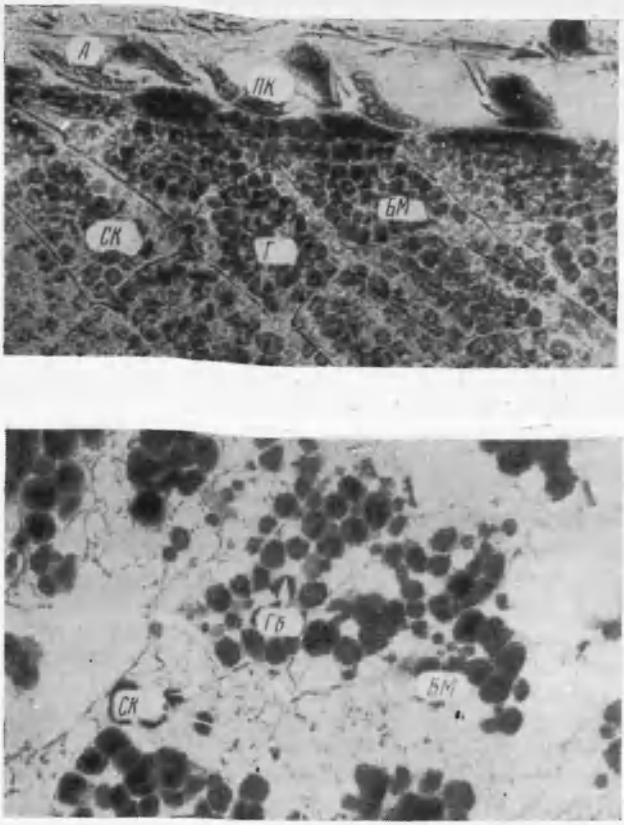


Рис. 1. Часть кукурузного роговидного эндосперма толщиной 10 мкм перед замачиванием (*а*) и после (*б*) (увеличение в 720 раз; окрашивание йодом): *А* — алейроновый слой; *ПК* — плотные клетки периферийного эндосперма; *СК* — стенки клеток; *Г* — крахмальные гранулы; *БМ* — белковая матрица.

значительно больший объем этих центральных клеток, чем белковые. Клетки, постепенно приближающиеся к периферии, соответственно уменьшаются и содержат более мелкие (1—10 мкм) крахмальные и более крупные (1—3 мкм) белковые зерна. Давик [14] описал расположение компонентов в созревших клетках эндосперма: «...сечение по клеткам роговидного эндосперма имело вид коробки из белых кирпичиков (крахмальные зерна), между которыми были упакованы дробинки (белковые гранулы). Вся коробка была заполнена прозрачным клеем (вязкой цитоплазмой), который окружал кирпичики и дробинки и образовывал единый прочный конгломерат». Белковые зерна содержат спирторастворимый белок зеин [18], а прозрачная матрица — незначительное количество щелочерастворимого белка глютелина, а также глобулинов и других остатков цитоплазмы.

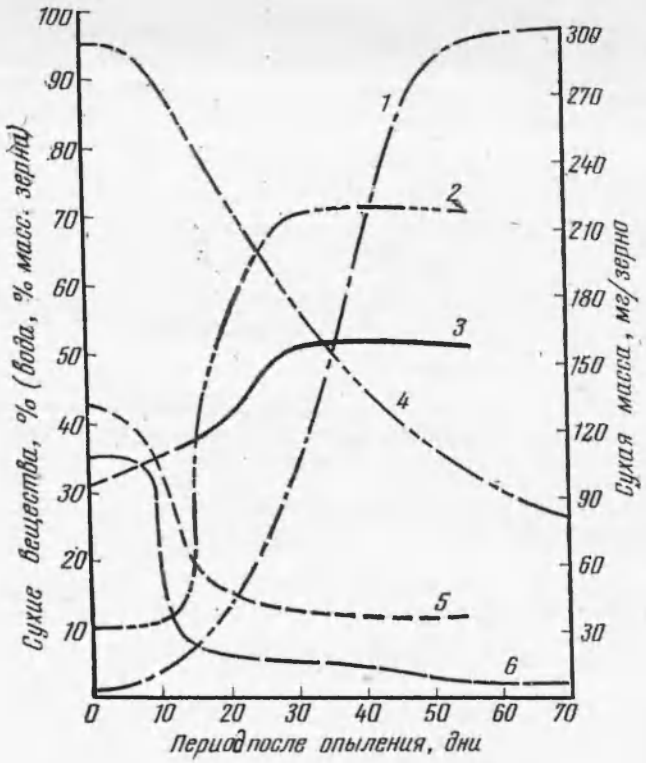


Рис. 2. Изменение сухой массы и химических компонентов кукурузного зерна в период роста после опыления [19—26]:
1 — масса зерна; *2* — крахмал; *3* — жир (шкала 1 : 10); *4* — вода; *5* — общий белок; *6* — общий сахар.

Клетки зрелого эндосперма изображены на рис. 1 (верхняя часть).

Результаты экстрагирования белка из созревающего зерна показывают, что процентное содержание зеина и глютелина увеличивается по мере созревания зерна, а содержание глобулина уменьшается, вероятно, в результате растворения.

Химические изменения в созревающем кукурузном зерне явились предметом многих исследований [19—26], которые интересны тем, что отражают различия в составе и степени зрелости кукурузы, выращиваемой на зерно. Наиболее показательные данные сведены на рис. 2, который представляет собой график нормальных изменений массы и состава целых кукурузных зерен во время их развития. Очевидно, что показатели содержания крахмала, жира, белка и сахара не точно характеризуют степень зрелости кукурузы, поскольку общий синтез продолжается еще 20—25 дней после достижения относительно постоянного соотношения этих компонентов. Применяемые в

литературе термины — молочное, восковое и твердое состояния — только качественно определяют содержание влаги в зерне и пригодны лишь для полевых наблюдений. Содержание влаги является важным критерием зрелости [27], но в то же время очевидно, что потеря влаги зависит и от процесса созревания, и является просто функцией сушки. Это хорошо распознается, когда влажность зерна падает до 35—30%. Итак, большинство авторов согласны с тем, что зрелость достигается, когда зерна не обнаруживают больше увеличения сухой массы. У ранних, средних и поздних сортов в Айове наблюдается примерно одинаковая длительность периода от шелкообразования до созревания — 49—52 дня. [27]. С другой стороны, этот показатель недостаточен для определения зрелости. Он пригоден только в полевых исследованиях. Таким образом, обнаружить несозревшую кукурузу в товарной массе трудно. Полностью созревшие кукурузные зерна обладают характерным блеском и здоровым видом, что могут установить эксперты, но вид зерна может изменяться во время уборки урожая и хранения. Практические методы определения зрелости рассматриваются в разд. I.6.

4. Строение зрелого зерна

Масса одного зерна обычной зубовидной кукурузы 150—600 мг (в среднем 350 мг). Зерно из середины початка имеет плоскую форму, толщину около 4, ширину 8 и длину 12 мм. На концах початка зерна округлые вследствие отсутствия давления со стороны соседних зерен. Около 75% зерен партии обычной зубовидной кукурузы классифицируют как плоские и 20% — как круглые. Остальные 5% составляют очень мелкие зерна из верхушки початка. Кукурузные зерна обычно разделяют по размеру на механических установках примерно на 8 фракций [28].

Созревшее кукурузное зерно состоит из четырех основных частей: чехлика, перикарпия, зародыша и эндосперма (рис. 3). Относительные количества этих компонентов одинаковы для большинства стандартных гибридов кукурузного пояса [29], но для специальных типов, таких, как высоко- и низкомасличные, они могут значительно отклоняться от средних значений [30, 31]. Состав зерен типичной зубовидной кукурузы, определенный разделением вручную, приведен в табл. 1 [29]. Средний состав (табл. 1) очень точно соответствует составу средней товарной зубовидной кукурузы. Способ мокрого помола кукурузы для получения крахмала предназначен для достижения практически полного разделения компонентов зерна. Вычисления на основе этих данных показали, что на зародыш приходится 84,3% жира, 83,5 золы, 65,3 сахара и 22,2% белка, содержащихся во всем зерне; в эндосперме — 98,5% крахмала и 73,6% белка.

Рис. 3. Продольный срез толщиной 10 мкм созревшего зерна зубовидной кукурузы (увеличение в 10 раз; окрашивание йодом. Заметно, что крахмал удален из клеток мучнистого эндосперма под размягчающим действием двуокиси серы):

1 — гилярный слой; *2* — роговидный эндосперм; *3* — мучнистый эндосперм; *4* — зуб; *5* — алейроновый слой; *6* — оболочка; *7* — щиток; *8* — первый стебелек; *9* — зародышевая почка; *10* — первый корешок; *11* — чехлик.

Созревший эндосперм средней зубовидной кукурузы состоит из двух главных областей: мучнистого, или мягкого, эндосперма (34% по массе) и роговидного, или твердого, эндосперма (66% по массе) [30]. Однако это сотношение значительно изменяется в зависимости от содержания белка в зерне и разновидности кукурузы. Мучнистые сорта кукурузы содержат мало или совсем не содержат роговидного эндосперма. Разделяющая линия между роговидным и мучнистым эндоспермом морфологически неразличима.

Мучнистая область характеризуется крупными клетками, крупными круглыми крахмальными зернами и относительно тонкой белковой матрицей, которая прорывается во время сушки и образует пустоты [35]. Эти пустоты придают мягкой части эндосперма белый мучнистый вид [14]. В роговидном эндосперме неповрежденная белковая матрица толще и не прорывается при сушке. Давление на крахмальные зерна, возникающее при созревании кукурузы, придает их поверхности угловатый вид, характерный для плотно упакованных твердых частиц. Роговидный эндосперм содержит белка лишь на 1,5—2,0% больше, чем мучнистый эндосперм [30, 34]; но сразу же под алейроновым слоем здесь имеется плотный ряд клеток, известных как субалейрон, или плотный периферийный эндосперм [36], содержащий до 28% белка [34]. Эти клетки имеют очень мелкие крахмальные зерна и очень толстую белковую матрицу, но составляют

Таблица 1

Химический состав частей зрелых зерен зубовидной кукурузы [29]

Часть	Процент по массе целого зерна	Состав частей зерна, % по СВ*				
		крахмал	жир	белок	зола	сахар
Зародыш						
от—до	10,5—13,1	5,1—10,0	31,1—38,9	17,3—20,0	9,38—11,3	10,0—12,5
в среднем	11,5	8,3	34,4	18,5	10,3	11,0
Эндосперм						
от—до	80,3—83,5	83,9—88,9	0,7—1,1	6,7—11,1	0,22—0,46	0,47—0,82
в среднем	82,3	86,6	0,86	8,6	0,31	0,61
Чехлик						
от—до	0,8—1,1	—	3,7—3,9	9,1—10,7	1,4—2,0	—
в среднем	0,8	5,3**	3,8	9,7	1,7	1,5
Перикарпий						
от—до	4,4—6,2	3,5—10,4	0,7—1,2	2,9—3,9	0,29—1,0	0,19—0,52
в среднем	5,3	7,3	0,98	3,5	0,67	0,34
Целые зерна						
от—до	—	67,8—74,0	3,9—5,8	8,1—11,5	1,27—1,52	1,61—2,22
в среднем	100	72,4	4,7	9,6	1,43	1,94

* СВ — сухое вещество.
** Составлен из девяти различных гибридов, выращиваемых в кукурузном поясе.

меньше 5% эндосперма. Субалейроновая область эндосперма может вызывать значительные трудности при очистке крахмала [36]. Роговидный эндосперм в кремнистой кукурузе распространяется по всей поверхности. Невозможность синтеза крахмала в поверхностных областях зубовидной кукурузы объясняют отмиранием клеток и усушкой [14]. Крахмал легко можно извлечь из мучнистого эндосперма измельчением кукурузы после простого замачивания в воде. Для максимального извлечения крахмала из роговидного эндосперма требуется применить размягчающие агенты, которые рассматриваются в разд. IV.2. Зародыш зубовидной кукурузы в среднем составляет 11,5% массы зерна (см. табл. 1); в высокомасличных сортах кукурузы этот процент выше [31, 37]. В сорте с наибольшим содержанием масла Illinois High Oil Line (13—14%) зародыш составляет 22,3% массы зерна [38]. Содержание масла в зародыше также несколько возрастает с увеличением зародыша [37]. Зародыш состоит из двух основных частей — щитка и зародышевой почки (рис. 3). Зародышевая почка образует росток при прорастании и составляет около 10% зародыша [39]. Большой щиток хранит питательные вещества, которые быстро мобилизуются в начале прорастания. Поверхность щитка, прочно связанного с эндоспермом, покрыта секретериальным эпителием, слоем, глубоко прорезанным каналами или железами, образованными продолговатыми секретериальными клетками [40].

Назначение клеток — выделять ферменты, в основном α-амилазу [41], которая, проникая в эндосперм, разлагает крахмал и другие компоненты для обеспечения зародыша питательными веществами.

Щитковый эпителий прикреплен к эндосперму с помощью нерастворимого цементирующего вещества, очевидно, состоящего из продуктов распада раздробленных клеток и содержащего в основном пентоглюканы и белок [42]. Этот слой обеспечивает прочную связь, которая устойчива ко многим химическим и физическим способам разделения зародыша и эндосперма, и для эффективного отделения целого зародыша от эндосперма при мокром помоле требуется продолжительное замачивание. Главная часть щитка состоит из толстостенных изодиаметрических клеток, плотно упакованных в цитоплазме. В разрезах таких клеток можно увидеть капли масла, а новейшее исследование липопротеидов в семядоле хлопкового семени [43] наводит на мысль, что нужно исследовать состав масла в щитке. Целью процесса мокрого помола кукурузы является достижение полного отделения эндосперма и оболочки от зародыша при одновременном сохранении клеток зародыша неповрежденными.

Все клетки зародыша, которые разрезаются в процессе измельчения, теряют масло в окружающую среду, из которой его практически невозможно извлечь.

5. Химический состав кукурузы

Опубликовано много данных, касающихся анализа различных гибридов и сортов, выращенных при различных режимах культивирования [21, 25, 44, 45]. Средние значения, приводимые в табл. 2, получены для кукурузы, перерабатывавшейся методом мокрого помола на двух больших заводах в Иллинойсе в течение 5 лет в период 1958—1962 гг.

Таблица 2

Анализ кукурузного зерна [45]

Показатели	Пределы значений	В среднем
Влажность, %	7—23	16,7
Крахмал, % по СВ	64—78	71,5
Белок (N×6,25), % по СВ	8—14	9,91
Жир, % по СВ	3,1—5,7	4,78
Зола (окисленная), % по СВ	1,1—3,9	1,42
Клетчатка (сырая), % по СВ	1,8—3,5	2,66
Сахара (общие), % по СВ	1,0—3,0	2,58
Каротиноиды (общие), мг/кг	5—40	30

Хотя результаты анализа широко известны, они не раскрывают химического состава кукурузы с молекулярной и биологической точки зрения. Увеличивающийся поток знаний по химии составных частей кукурузы помогает промышленности открывать новые и специфические сферы применения продуктов, производимых при использовании мокрого помола кукурузы.

а) Крахмал. Крахмал обычной зубовидной кукурузы содержит 27% амилозы и 73% амилопектина. Селекционеры выращивают сорта кукурузы с крахмалом, состоящим на 100% из амилопектина (восковидная кукуруза) и на 70—80% из амилозы. Для промышленного производства крахмала в настоящее время используют оба типа.

б) Клетчатка. Перикарпий кукурузного зерна содержит около 40% целлюлозы и 40% пентозанов [46]. Оба вещества входят в состав клеточных стенок оболочки и других волокнистых тканей. Пентоглюканы экстрагируются из кукурузного перикарпия (или из мезги, полученной при мокром помоле) раствором гидроокиси натрия и могут быть извлечены обезвоживанием в спирте. Называемые иногда клеем кукурузных волокон, они растворяются в воде с образованием вязкой пасты 3—10%-ной концентрации [46, 47]. Пентоглюканы состоят из сильно разветвленных молекул, построенных из 65% D-кси-

лозы, 35% L-арабинозы, 8% DL-галактозы, 8% D-глюкозы и 7% остатков глюкуроновой кислоты [46, 48].

в) Сахара. Главный сахар в кукурузе — сахароза. Ее концентрация в целом зерне составляет 0,9—1,9% [26, 49]; приблизительно $^3/_4$ общего количества сахарозы находится в зародыше и только $^1/_4$ — в эндосперме. Содержание D-глюкозы в целом зерне составляет 0,2—0,5%, D-фруктозы — 0,1—0,4%. Лишь около $^1/_5$ каждого из этих сахаров содержится в зародыше; остальная часть — в эндосперме. Зародыш содержит около $^2/_3$ общего сахара, а эндосперм — около $^1/_3$. Небольшое количество раффинозы (0,1—0,3% целого зерна) полностью сосредоточено в зародыше. Раффиноза исчезает в течение двух дней после начала прорастания зерна. Спустя 2—4 дня после начала прорастания появляется мальтоза, но она обнаруживается в эндосперме только после начала действия амилазы [49].

г) Жир. На зародыш приходится 84% жира, содержащегося во всем зерне. Приблизительно 98% жира находится в виде глицеридов нескольких жирных кислот. В кукурузном масле, производимом промышленностью США, содержатся следующие жирные кислоты: линолевая — 56%, олеиновая — 30, линоленовая — 0,7, насыщенные кислоты — 14% [50]. Йодное число в среднем для кукурузного масла составляет 124. Однако отдельные промышленные гибриды кукурузы дают масло с йодным числом, колеблющимся между 114 и 130. Йодное число масла для чистых сортовых линий кукурузного пояса колеблется между 111—151 [51]. Масло из кукурузы экваториальных районов в среднем имеет йодное число 110—115 [50]. Эти изменения йодного числа объясняются в основном различием в соотношении линолевой, олеиновой и стеариновой кислот в глицеридах [52]. Йодное число масла для каждого сорта кукурузы в США относительно постоянно из года в год.

Незначительные примеси сырого кукурузного масла включают ситостерол — 1,0%, фосфатиды — 1,0—1,5, и токоферолы — 0,1%. Хотя содержание общего жира в промышленных гибридах кукурузы изменяется от 3,5 до 5,7%, были получены гибриды, содержащие до 9% [52], и один специальный сорт, содержащий до 14% масла [53]. Состав жира, выделенного из эндосперма, подробно не изучался. Жир, выделенный из глютеновой фракции в процессе мокрого помола, сходен с маслом зародыша, но имеет более высокое содержание неомыляемых жиров [54]. Незначительный компонент жира эндосперма — каротиноидная группа пигментов — имеет важное экономическое значение. Эти пигменты, обусловливающие желтый цвет кукурузы, связаны с белками эндосперма. Следовательно, их концентрация наибольшая в роговом эндосперме [55] и они полностью концентрируются в глютеновой фракции в процессе мокрого помола кукурузы [56]. Свежая товарная желтая зубовидная кукуруза содержит 20—35 мг/кг общего количества каротиноидов. Квекенбуш

и сотр. [51] обнаружили колебания от 5,7 до 57,9 мг/кг каротиноидов в свежем зерне 125 чистых линий, широко используемых для выведения гибридов кукурузного пояса. Большинство каротиноидных пигментов эндосперма желтой кукурузы являются β-каротином (провитамином А), лютеином и зеаксантином. Два последних пигмента, относящиеся к классу ксантофиллов, имеют неизвестную метаболическую активность в организме животных, но абсорбируются и отлагаются в жире птиц и в желтке яиц. Корм из желтой кукурузы или кукурузного глютена придает приятный желтый цвет мясу птиц и скорлупе яиц [56]. Каротиноидные пигменты в кукурузе постепенно разрушаются при окислении, особенно если кукуруза выдерживается на свету при высокой температуре или сказывается совместное действие этих факторов [57]. Таким образом, товарная кукуруза теряет от $^1/_4$ до $^1/_2$ содержания каротиноидов каждый год между февралем и сентябрем [56], что делает невозможным производство кукурузного глютенового корма с постоянным содержанием ксантофилла.

д) Белки. Белки кукурузы привлекают большое внимание ученых вследствие их значения для рациона человека и животных. Во многих исследованиях использовался классический метод Осборна и Менделя [58], включающий последовательное экстрагирование белка из кукурузного зерна водой, 5%-ным раствором сульфата натрия, 70%-ным водным раствором этанола и 0,5 н. раствором гидроокиси натрия [19, 20, 38]. Позднее Мерц и сотр. применили щелочной сульфит меди — реактив Свана [62] для обеспечения почти полного растворения белков кукурузы с последующим улучшением фракционирования и определения.

Белок кукурузы является смесью нескольких белков: солерастворимых глобулинов, спирторастворимого проламина—зеина и щелочерастворимого глютелина. Эти белки по-разному распределяются между зародышем и эндоспермом. В табл. 3 представлены показатели, пересчитанные Брессани и Мерцем [63]

Таблица 3

Наиболее характерное распределение белков по составным частям кукурузного зерна [63]

Составная часть зерна	Масса, % от массы зерна по СВ	Распределение белков, % по СВ				
		общий белок	глобулин (соле- и кислоторастворимый)	зеин (спирторастворимый)	глютелин (щелочерастворимый)	нерастворимые белки
Целое зерно . . .	100	11,4	25	48	25	2
Зародыш	11	18,4	37	5	51	7
Эндосперм	82	12,0	20	52	17	11
Оболочка	7	4,2	—	—	—	—

для сортовой кукурузы с относительно высоким содержанием белка.

Количество различных белков в зародыше почти такое же, что и в зародыше других типов кукурузы, но в эндосперме содержание зеина увеличивается с увеличением содержания белка в зерне [38, 63, 64] до максимального значения 60% от белка в эндосперме. Спирто- и щелочерастворимая фракции являются, по существу, однородными белками, а фракция глобулинов содержит ряд компонентов, многие из которых являются, вероятно, ферментами [60]. Большинство глобулинов растворяется в процессе замачивания (мокрого помола). Белки, находящиеся в зародыше и эндосперме, хотя и одинаковы по растворимости, но могут различаться по строению [61]. Зеин в промышленном масштабе готовят экстрагированием из глютена 70%-ным изопропиловым спиртом [65] с выходом около 2% по СВ кукурузы. Мерц и сотр. [65a, 65b] недавно нашли, что два мутантных сорта кукурузы Opaque-2 и Floury-2 имеют эндосперм, в котором глютелин является преобладающим белком. Один образец эндосперма Opaque-2 содержал 26% зеина и 39% глютелина по сравнению с 34% зеина и 29% глютелина в обычной кукурузе, содержащей 8,7% белка в зерне. Содержание лизина составляло 3,4% (по белку) для эндосперма Opaque-2 по сравнению с 2,0% для обычной кукурузы; содержание триптофана также было соответственно выше в мутантах Opaque-2 и Floury-2 [65b]. Когда ими кормили крыс в качестве единственного источника белка, кукуруза Opaque-2 увеличивала, так же, как казеин, рост крыс, который был почти в 3 раза больше, чем при кормлении обычной кукурузой [65b]. Ял и Уотсон [65] сообщили, что при мокром помоле кукуруза Opaque-2 дала более высокий выход замочной воды и более низкий выход крахмала и глютена, чем обычная кукуруза. Замочная вода имела одинаковое содержание лизина, но глютен из Opaque-2 содержал в 2—3 раза больше лизина и триптофана, чем рабочий глютен.

е) Минеральные компоненты. Кукурузное зерно содержит все элементы, необходимые для роста растения, в легко мобилизуемой форме. Фитин (гексафосфоинозитол), вероятно, играет главную роль в мобилизации катионов и является основной формой хранения фосфора. Фосфор фитина находится в кукурузном зародыше в концентрации около 1,7%. Почти весь фитин в кукурузе сосредоточен в зародыше [66], вероятно, в виде смеси калиевой и магниевой солей. Он быстро гидролизуется во время прорастания. Минеральный состав кукурузы [44, 45] следующий (в % масс.): калий — 0,35, магний — 0,12, кальций — 0,02, фосфор — 0,28, сера — 0,17. Примерно 80% общего содержания золы сосредоточено в зародыше [29]. Минеральные вещества почти полностью выщелачиваются из зерен во время замачивания в процессе мокрого помола.

ж) Органические вещества. Кукуруза содержит все известные водорастворимые витамины [45, 67]. Ниацин присутствует в виде связанного комплекса, из которого может быть освобожден щелочным разложением [68]. Глютеновая фракция кукурузы при мокром помоле содержит это вещество в большой концентрации. Четыре гетероциклических азотистых соединения — ниацин, тригонеллин (*н*-метилникотинамид), триптофан и ростовое вещество индолуксусная кислота — химически и физиологически взаимосвязаны в кукурузе [69]. Индолуксусная кислота содержится в сравнительно высокой концентрации в кукурузе и фракциях мокрого помола [70], особенно в замочной воде, в которой ее концентрация составляет 200 мкг на грамм сухого вещества. Небелковые азотистые вещества (НАВ) составляют 0,03% общего азота в зародыше и 0,01% эндосперма [70а]. Около 50% небелкового азота состоят из свободных аминокислот. Зародыш содержит больше $^1/_4$ азотистых соединений: бетаина, тригонеллина и холина, а также пурина, пиримидиновых оснований и их нуклеотидов.

6. Качество кукурузы

Взаимосвязь между качеством кукурузы и различием в составе, имеющая большое значение для качества мокрого помола, обсуждалась многократно. Также важны при мокром помоле кукурузы ее физические и биологические свойства. Для производства крахмала предпочтительны здоровые, полностью созревшие зерна, имеющие высокую всхожесть. Физические и биологические нарушения разной степени могут повлиять на состояние кукурузного зерна во время созревания, уборки урожая и хранения. Ранние морозы могут задержать созревание и привести к низкой плотности зерна, низкому содержанию масла и малому выходу крахмала при мокром помоле.

Так называемая «мягкая кукуруза», которая обычно получается при ранних морозах, редко поступает в товарооборот, так как плохо хранится. Лабораторные опыты показали, что мягкая кукуруза также дает плохие результаты при мокром помоле [71]. До недавнего времени большую часть кукурузы убирали при влажности 18—22%. До обмолота початки хранили в сапетках в течение нескольких месяцев при влажности 14—20%. При машинной уборке початки срывают и обмолачивают в поле. Оптимальная влажность во время комбайновой уборки составляет 22—28%, после этого кукурузу подвергают искусственной сушке [72]. Такая кукуруза может быть непригодной для мокрого помола, так как сушильщики стремятся использовать повышенную температуру для ускорения высушивания. Неправильно высушенное зерно обнаруживает растрескивание эндосперма, что вызывает его разрушение при обработ-

ке [73]. Нагрев зерна выше 60° С приводит к снижению выхода крахмала в процессе мокрого помола и ухудшению его качества [74, 75]. Кроме этого, кукуруза, высушенная при повышенной температуре, поражается плесенью при более низкой влажности, чем здоровое зерно. Перегревание вызывает существенное физическое изменение эндосперма и в результате отклонение от нормальной равновесной относительной влажности [76]. Если кукуруза была повреждена при обмолоте, то при хранении в условиях высокой влажности она плесневеет. Для предотвращения развития плесени в зернах кукурузу, которая должна храниться летом, следует сушить до влажности 13% [77].

Рост грибков на кукурузе снижает качество продуктов в процессе мокрого помола во всех случаях, будь то организмы, вызывающие гниение початков, такие, как Diplodia Zeae, которые инфицируют кукурузу в поле в период сырой погоды, или более ксерофитичные организмы, такие, как Aspergillus sp. и Penicillium sp., которые поражают кукурузу, хранящуюся насыпью [78]. Первоначальным действием их является гидролиз жира до свободных жирных кислот [78, 79]. Большинство других инфекций приводит к потемнению зародыша, потере сухого вещества, полному загниванию зародыша и наконец к бактериальному поражению эндосперма. Вторичным действием грибковой инфекции на зерновую массу является нагрев, который может быть таким интенсивным, что вызывает потемнение внутри зерна, а в некоторых случаях может вызвать самовозгорание [80].

Лабораторные опыты показали, что если мокрому помолу подвергается кукуруза, пораженная плесенью, выход масла снижается. Эта зависимость объясняется потерей жира при дыхании, размельчением некоторых поврежденных зародышей при помоле и потерей свободных жирных кислот при очистке масла. На выделение крахмала вредно влияет рост грибков в результате перегрева. Пораженное микроорганизмами зерно использовать для мокрого помола нежелательно из-за значительной потери сухого вещества, загрязнения частей зерна микроорганизмами и разрушения плесенью. Из-за сильного разрушающего действия плесени и насекомых кукуруза, подвергшаяся их действию, оказывается непригодной для мокрого помола и полностью бракуется всей промышленностью мокрого помола.

Определение качества кукурузы для мокрого помола важно для покупки, контроля и исследования. Определение сортности обычно является начальным пунктом и прежде всего учитывается в торговле. Требования к качеству кукурузы в Соединенных Штатах приведены в табл. 4 [81]. Промышленность мокрого помола использует в основном кукурузу 2-го и 3-го сорта. Несортовая кукуруза не годится для использования в крахмальном производстве. Здоровую кукурузу влажностью свыше 20%

Таблица 4

Стандарты качества кукурузы США [81]

Сорт*	Минимальная масса одного бушеля [24, 35], кг	Максимальное значение, %			
		влажность	дробленая кукуруза и посторонние примеси	поврежденное зерно	
				общее количество	зерно, поврежденное перегревом
1	25,4	14,0	2,0	3,0	0,1
2	24,5	15,5	3,0	5,0	0,2
3	23,6	17,5	4,0	7,0	0,5
4	22,2	20,0	5,0	10,0	1,0
5	20,9	23,0	7,0	15,0	3,0
Несортовая кукуруза**	—	—	—	—	—

* Сортность и требования к классам желтой, белой и смешанной кукурузы.

** Несортовая кукуруза — это кукуруза, не отвечающая требованиям, предъявляемым к сортам от 1-го до 5-го включительно; или содержащая камни; или заплесневевшая, закисшая, перегретая; или имеющая какой-нибудь посторонний запах; или отличающаяся еще чем-нибудь, снижающим ее качество.

можно использовать в сезон уборки, если ее быстро собрать и переработать.

О значении контроля влажности в связи с хранением кукурузы уже упоминалось. Кемпф [82] не нашел никакого различия в выходе продуктов мокрого помола из кукурузы влажностью 10, 15 и 19%.

Поражение плесенью определяется на маркированной кукурузе визуально подсчетом числа зерен с потерявшим цвет зародышем [81]. Перегретая кукуруза определяется наличием потерявших цвет зерен. В каждом случае, однако, значительное нарушение свойств, важных для мокрого помола, может происходить прежде, чем зерна теряют нормальный цвет. Такое невидимое изменение можно установить различными способами. Один из наиболее чувствительных испытательных методов заключается в подсчете всхожести, определенной прорастанием. Этот метод обнаруживает множество пораженных зерен, но для определения требуется 3—5 дней. Более быстрый метод определения всхожести основан на использовании хлорид-2,3,5-трифенилтетразола. В живых зернах появляется красное окрашивание. Этот метод обеспечивает точное определение всхожести в течение 1 ч [74, 83, 84]. Хотя он довольно трудоемкий, так как перед фиксированием каждое зерно должно быть разрезано по зародышевой почке, он особенно удобен для диагноза причин и степени порчи [84]. Такой же быстрый метод, который более удобен для массовых проб, основан на простом манометрическом вычислении количества фермента L-глютаминовой кислоты — декарбоксилазы в образце измельченной кукурузы [85].

Этот фермент, очевидно, очень легко разрушается, когда кукуруза сушится или хранится при неблагоприятных условиях.

Результаты этого метода более сопоставимы с результатами определения всхожести, чем с результатами издавна применявшегося метода определения кислотности свободного жира [86].

Никакого достоверного способа быстрого измерения степени поражения, причиненного чрезмерным нагревом в процессе искусственной сушки, не было известно до исследований Тьюта и Фостера [76]. Полученные ими результаты указывают на то, что отклонения от предполагаемых значений равновесной относительной влажности зерна согласуются с тепловым разрушением и отрицательным влиянием на качество мокрого помола [87]. Описан похожий, но еще более быстрый метод определения перегретого зерна [88]. Отношение электрического сопротивления к проводимости образца кукурузы отклоняется от нормальных значений в соответствии с температурой, при которой была высушена кукуруза.

Были разработаны несколько лабораторных методов по проведению оценки кукурузного зерна в условиях «завода на столе» [36, 89—91], которые хорошо согласовываются с производственной практикой. Эти методы длительны, но удобны для сопоставления свойств зерна для мокрого помола с другими характеристиками зерна. Кемпф и Тегге [92] применили метод мокрого помола, разработанный Пельшенке и Линдеманом [91], чтобы показать, как влияет содержание крахмала и белка различных типов кукурузы на выход крахмала и глютена. Разработка новых и быстрых методов определения качества кукурузы может способствовать усовершенствованию технологии мокрого помола.

III. СОРГО: КУЛЬТУРА, СТРОЕНИЕ И СОСТАВ

1. Происхождение и культура

Злак, получивший научное название Sorghum vulgare (семейство Gramineae) охватывает многие виды растений: сорго, используемое для получения фуража, силоса и сиропа; суданское сорго, выращиваемое для пастбищ и получения сена и силоса; щеточное сорго, используемое для изготовления щеток, и зерновое сорго [93]. Сорта зернового сорго, первоначально завезенные в Соединенные Штаты из Африки и Индии, включали кафир, мило, дурра, шалу и др. Выращиваемые в настоящее время сорта и гибриды произошли в основном от скрещивания мило и кафира [7]. Тем не менее, местные термины, такие, как «мило маис», или «мило», «кафир корн» и «джип корн», все еще применяются для какого-либо сорта зернового

сорго, выращиваемого в отдельной местности . Название «мило» в основном применяется для товарного и промышленного зерна и пищевых продуктов, полученных из него. Сорго в большом количестве выращивается в Пакистане, Центральной Индии, Северной и Центральной Африке, Китае или почти везде, где ограничено возделывание кукурузы или риса.

Главными зонами Соединенных Штатов, производящими сорго, являются Южная Дакота, Небраска, восточное Колорадо, Нью-Мексико, западный Техас, Оклахома, Канзас, Миссури, Аризона и Калифорния. Продукция зернового сорго в Соединенных Штатах возросла с 1,3 млн. т в 1930 г. до 13—15 млн. т в 50—60-х гг. Увеличение производства стимулировалось выведением ранних сортов и заводских типов и гибридов, приспособленных к механической уборке. Гибриды получили путем выведения мужских стерильных типов, которые подвергли перекрестному опылению в больших масштабах [93]. Использование гибрида зернового сорго увеличило выход зерна на 25%, давая возможность получать при благоприятных условиях 6,27—9,1 т зерна с 1 га. Гибрид зернового сорго сейчас занимает практически всю площадь в промышленных зонах сорго. Около 95% общего сбора используется на корм животным, а 200—250 тыс. т перерабатывается ежегодно методом сухого и мокрого помола.

По виду растение сорго напоминает кукурузу. Высота созревших растений американского зернового сорго 60—400 см; на стебле у них 10—16 крупных листьев. Стебли созревших растений могут быть сочными или почти сухими; сок слегка сладкий. Семена и метелки зернового сорго крупнее, чем сладкого. Количество зерен в метелке 800—3000. Цветы несут мужские и женские органы и самоопыляются. Оплодотворение происходит спустя 50—75 дней после прорастания в зависимости от наследственного созревания. Зерно созревает через 40 дней после опыления. Созревшие семена обмолачивают, освобождая от оболочек. Урожай собирают при влажности зерна 14—18% стандартными уборочными машинами.

Зерновое сорго может произрастать при средней летней температуре 18,3° С и выше с безморозным периодом 120 дней и больше. Сорго возделывают более широко в полузасушливых районах, так как оно выдерживает чрезмерное нагревание лучше, чем другие растения. Оно хорошо приспособилось к районам, которые имеют ежегодно 430—635 мм осадков, но при орошении в засушливых районах дает повышенный выход зерна. В отличие от кукурузы растение сорго находится в покое в период засухи и продолжает нормальный рост, когда влажность повышается [7]. Сорго устойчиво к механической уборке и порче кукурузным корневым червем. Некоторые сорта устойчивы к насекомым и вредителям. Сорго подвержено заплесневению метелки и листьев и порче зерен вследствие непогоды, если оно выращивается в районах с большим количеством осадков.

2. Строение и состав

Зерна сорго имеют длину 4, ширину 8,5 и толщину 2,5 мм. Масса отдельных зерен сорго колеблется от 8 до 50 мг и в среднем составляет 28 мг. На 1 кг приходится 26 400—40 000 зерен. Цвет оболочки зерен нескрещенных сортов изменяется от белой через бледно-оранжевую, рыжевато-коричневую и красную к темно-красной и коричневой [96]. Большинство современных товарных сортов имеют коричневато-красный цвет, так как одна или обе родительские линии большинства гибридов имеют такой цвет. Опыление происходит так же, как у кукурузы [97], но развитие зерна происходит несколько быстрее. Крахмальные зерна начинают развиваться в центре верхней части эндосперма в течение 7—9 дней после опыления, и синтез жира в зародыше начинается в то же самое время. Увеличение зерна происходит за счет производства клеток эндосперма из периферийного слоя клеток меристемы. Меристемная ткань в конечном счете созревает с образованием алейронового слоя. Отложение сухого вещества в зерне сорго прекращается спустя 30—40 дней после опыления [98]. Клетки эндосперма, образованные во время конечной волны деления клеток, обычно не увеличиваются, как это происходит с другими клетками эндосперма. Таким образом, созревшее зерно сорго содержит субалейроновый слой периферийных клеток, которые отличаются малой величиной, мелкими крахмальными зернами и толстой белковой матрицей [36]. Зерно сорго имеет значительно больше роговидного эндосперма, чем найдено в зубовидной кукурузе. Несмотря на то что

Рис. 4. Продольный срез толщиной 10 мкм созревшего зерна сорго (окрашивание йодом. Заметно, что практически весь мучнистый эндосперм удален при приготовлении среза вследствие размягчающего действия двуокиси серы): *1* — цветоножка; *2* — гилярный слой; *3* — перикарпий; *4* — крахмальный слой; *5* — алейроновый слой; *6* — слой поперечных клеток; *7* — роговидный эндосперм; *8* — область мучнистого эндосперма; *9* — скутеллум; *10* — первый стебелек; *11* — зародышевая почка; *12* — первый корешок.

некоторые виды имеют большую область мучнистого эндосперма, истинно мучнистый и зубовидный типы нелегко различить; зубовидные типы встречаются редко. Известен крахмал эндосперма восковидного и сладкого сорго [93], но до сих пор еще не найдены высокоамилозные типы.

Перикарпий сорго по строению похож на кукурузный, но покрыт толстым слоем воска и включает много очень мелких крахмальных зерен [97, 98]. Эти крошечные крахмальные зерна не извлекаются с крахмалом эндосперма при мокром помоле. Основные части зерна сорго изображены на рис. 4. Относительная масса частей и состав приведены в табл. 5 [99]. Сорго, как и кукуруза, содержит в эндосперме около 94% общего крахмала вместе с 81% белков. Зародыш содержит 76% общего жира. Морфологическое строение зародыша и эндосперма сорго напоминает строение кукурузного.

Таблица 5

Химический состав* частей зрелого зерна сорго [99]

Часть зерна	Содержание СВ, % целого зерна	Химический состав частей зерна, % по СВ			
		крахмал	белок	жир	зола
Зародыш					
от — до	7,8—12,1	—	18,0—19,2	26,9—30,0	—
в среднем	9,8	13,4**	18,9	28,1	10,36*
Эндосперм					
от—до	80,0—84,6	81,3—83,0	11,2—13,0	0,4—0,8	0,30—0,44
в среднем	82,3	82,5	12,3	0,6	0,37
Оболочка					
от—до	7,3—9,3	—	5,2—7,6	3,7—6,0**	—
в среднем	7,9	34,6***	6,7	4,9	2,02***
Целое зерно					
от—до	—	72,3—75,1	11,5—13,2	3,2—3,9	1,57—1,68
в среднем	—	73,8	12,3	3,6	1,65

* Включая 5 сортов.
** Включая воск. Содержание воска в целом зерне 0,29—0,44, в среднем 0,32% по СВ.
*** Смешанный сорт.

Сравнительный анализ сорго приведен в табл. 6. Колебания величин [45] в отдельных случаях очень велики. Большое количество клетчатки несомненно объясняется присутствием оболочки зерна, которая удаляется с трудом при обмолоте некоторых сортов. Средние значения влажности, содержания крахмала, белка, жира, золы и клетчатки приведены для сорго, полученного в Корпус Кристи (Техас) для крахмального производства в 1950—1962 г. Большая часть этого зерна произведена из гибридов, которые дают более крупные зерна с повышенным

Таблица 6

Химический состав зерна сорго

Показатели	Пределы, % по СВ [45]	В среднем, % по СВ
Вода	8—20	15,5
Крахмал	60—77	74,1
Белок (N×6,25)	6,6—16	11,2
Жир (CCl_4 экстрагир.)*	1,4—6,1	3,7
Зола	1,2—7,1	1,5
Клетчатка (сырая)	0,4—13,4	2,6
Пентозаны	1,8—4,9	2,5
Сахара (в пересчете на глюкозу)	0,5—2,5	1,8
Танин	0,003—0,17	0,1
Воск	0,2—0,5	0,3

* Включая воск.

содержанием крахмала и более низким содержанием белка, чем обычные сорта. Сорго отличается от кукурузы тем, что имеет пониженное содержание жира, но несколько повышенное содержание белка и крахмала. Содержание белка в нем колеблется в более широких пределах, чем в кукурузе, что затрудняет приготовление смешанных кормов [100]. Одной из причин такого непостоянства может быть то, что товарное сорго выращивается в более разнообразных условиях удобрения почвы и влажности, чем быстросозревающая товарная кукуруза. Содержание воска определялось экстракцией из целых зерен горячим бензолом [99, 101]. Воск сорго похож на пальмовый воск. Все сорта сорго, и особенно темно-коричневые, содержат танин.

Большинство сортов имеют только следы каротиноидных пигментов, но африканские сорта с желтым эндоспермом, используемые для селекционирования, содержат до 15 мг/кг каротиноидов [102]. Однако в передержанных в поле семенах часть каротиноидов теряется [103].

Масло зародыша сорго по химическим и физическим свойствам похоже на кукурузное масло [54]. Среднее йодное число составляет 122, содержание жирных кислот: пальмитиновая — 10%, стеариновая — 4, олеиновая — 32, линолевая — 56%. Масло, экстрагируемое из глютена сорго гексаном (7% по СВ), более насыщенное, чем зародышевое масло, и имеет йодное число 98.

Белкам эндосперма и зародыша сорго уделялось очень мало внимания. Похожий на зеин белок, известный как кафирин, экстрагируется из эндосперма или из глютеновой фракции мокрого помола 60%-ным водным раствором этанола или изо-

пропанола при 40—60° С. Кафирин составляет 83% белка эндосперма и содержит большое количество глютаминовой кислоты [104]. О составе аминокислот в зерновом сорго сообщили Бресани и Риоз [105].

В золе сорго содержатся следующие минеральные компоненты (в %): калий 18, магний 8, кальций 0,9, железо 0,02, фосфор 16, сера 0,3. Основное количество фосфора присутствует в зародыше в виде фитина.

Сахара зерна сорго также очень сходны с кукурузными [106]. Обычный и восковидный типы в среднем содержат 1,20% общих сахаров: 0,85 сахарозы, 0,09 D-глюкозы, 0,09 D-фруктозы и 0,11% раффинозы. Сахаристые сорта содержат 2,8% общего сахара с таким же распределением составных сахаров, что и обычные сорта.

3. Качество сорго

В товарных партиях сорго выделяются сорта от 1-го до 4-го и несортовое сорго (табл. 7) [81]. Основой для сортировки являются содержание влаги, масса, примеси, повреждения и процент других зерен. Большой допустимый процент поврежден-

Таблица 7

Стандарты качества зернового сорго США [81]*

Сорт	Минимальная масса одного бушеля, кг	Влажность, %	Максимальные пределы, %		
			поврежденные зерна		разрушенные и посторонние зерна, инородные вещества
			общее содержание	поврежденные при нагреве	
1	25,9	13,0	2,0	0,2	4,0
2	24,9	14,0	5,0	0,5	8,0
3**	24,0	15,0	10,0	1,0	12,0
4	23,1	18,0	15,0	3,0	15,0
Несортовое сорго***	—	—	—	—	—

* Сорт и требования приведены для классов желтого зернового сорго, белого, коричневого и смешанного зернового сорго.

** Зерновое сорго, которое заметно потеряло цвет, не может иметь сорт выше 3-го.

*** Несортовое — сорго, которое не соответствует требованиям, предъявляемым к сортам от 1-го до 4-го включительно, или содержит камни; заплесневелое; закисшее; перегретое; имеющее посторонний запах, исключая запах головни; или отличается другим низким качеством.

ных зерен и примесей основан на том, что сорго в Соединенных Штатах является кормовым злаком и что примеси могут иметь кормовую ценность. Но зерно должно быть полностью очищено, если используется для производства крахмала. Оболочка зерна

часто темнеет вследствие роста Alternaria sp., если перед сбором урожая сорго содержало много влаги. Однако влияние погоды не учитывается при мокром помоле, если не имеется других повреждений. Хранение зерна сорго насыпью при влажности 14% может привести к росту плесени и некоторым повреждениям [107]. Сорго, закладываемое на длительное хранение, должно быть искусственно высушено до 12%-ной влажности. Так как в поле сорго сушится быстро [98], влажность его во время уборки составляет обычно 14—18%. По этой причине партии сорго редко повреждаются сушкой при высокой температуре. Однако сушка при чрезмерно высоких температурах может оказать вредное влияние на свойства сорго при мокром помоле [108].

В основном свойства сорго аналогичны свойствам кукурузы при мокром помоле. Из более твердых зерен сорго извлечение крахмала затрудняется, что приводит к несколько пониженному выходу крахмала по сравнению с кукурузой [109]. Промышленный метод извлечения крахмала из сорго почти идентичен методу извлечения крахмала из кукурузы, следовательно, метод, описываемый ниже (гл. I, разд. IV), применим к обоим крахмалоносам.

Изучение свойств зерна при мокром помоле пяти восковидных сортов и семи обычных сортов зернового сорго [110] показало отдельные различия в технологических свойствах зерна.

Обычные сорта сорго дают выход крахмала 60,7—65,4%, а восковидные — 56,2—59,3% (по СВ). Содержание белка в крахмале составляет в среднем 0,47% для обычных и 0,26% для восковидных сортов. Несмотря на то что цвет крахмала почти белый, на него влияет содержание пигментов в перикарпии или остатков пигментированного ядерного слоя. Сорта, имеющие полностью пигментированный ядерный слой, дают крахмал такого насыщенного цвета, что он непригоден для использования [96].

Под микроскопом крахмал обычного и восковидного сорта почти идентичен кукурузному крахмалу [111], но среднечисленный и среднемассовый диаметр зерен соргового крахмала несколько больше: соответственно 15,0 и 17,4 мкм по сравнению с соответствующими значениями 9,2 и 14,1 мкм для кукурузного крахмала [112]. Более значительные различия между этими двумя видами крахмала состоят в том, что крахмал сорго имеет температуру клейстеризации 67—75° С, что на 3° С выше температуры клейстеризации кукурузного крахмала [112]. Крахмал восковидного сорго клейстеризуется при температуре на 5° С выше, чем крахмал невосковидного, что характерно для всех восковидных крахмалов по отношению к их невосковидным двойникам. Свойства клейстеров крахмала сорго сходны со свойствами клейстеров кукурузного крахмала [111, 113].

IV. МЕТОД МОКРОГО ПОМОЛА

Мокрый помол кукурузы и сорго для производства крахмала — это более чем простое измельчение зерна, вымоченного в воде. Образуется в высшей степени специфическая единая система, из которой большинство компонентов выделяются довольно полно. Ниже приводится упрощенная схема процесса:

В табл. 8 представлен состав основных продуктов, полученных из кукурузы при мокром помоле. Состав фракций сорго такой же, за исключением того, что глютен сорго не содержит каротиноидных пигментов. Кукурузный белковый корм пред-

Таблица 8

Средний процентный состав основных продуктов, полученных из кукурузы при мокром помоле*

Крахмал	%	Глютен	%
Влажность	10—11	Влажность	10
Белок	0,25—0,30	Белок	65
Зола	0,08	Крахмал	20
Жир (гидролизный)	0,65	Жир	7
Масло (экстрагированное CCl_4)	0,02	Клетчатка	2
Крахмал	99,0	Зола	1
		Каротиноиды, ч/млн	100—300

Замочная вода	%	Кукурузный глютеновый корм	%
Влажность	50	Влажность	10—12
Белковый азот (N)	7,5	Белок	24
Пептиды и аминный азот	35,0	Клетчатка	8
Аммиак и амидный азот	7,5	Крахмал	4
Молочная кислота	26,0	Зола	8
Углеводы (в пересчете на глюкозу)	2,5	Жир	2
Фитиновая кислота	7,5	Пентозаны	18
Зола (общая)	18	—	
Калий (включены в общую золу)	4,5	—	—
Магний (включены в общую золу)	2,0	—	—
Фосфор** (включены в общую золу)	3,3	—	—

Экстрагированный жмых зародыша	%	Сырое масло	%
Влажность	7	Глицериды***	96,1
Белок	24	Свободные жирные кислоты	1,5
Жир	1—2	Ситостерол	1,0
Крахмал	16	Токоферолы	0,1
Клетчатка	10	Фосфолипиды	1,0
Пентозаны	22	—	—

* Все данные, кроме влажности, рассчитаны по СВ.
** Около 75% составляет фосфор фитина.
*** Основные жирные кислоты: линолевая — 56%, олеиновая — 30, насыщенные жирные кислоты — 13%.

ставляет собой смесь замочной воды, клетчатки и обезжиренной зародышевой муки (жмыха). Он обычно не содержит глютена.

Ниже в этом разделе кратко описывается каждая стадия производства, обеспечивающая получение указанных продуктов.

1. Очистка зерна

Зерно поступает на завод насыпью и просеивается с целью удаления посторонних тел. Пыль и легкая солома удаляются аспирацией. Очистка зерна является важной первой стадией процесса мокрого помола.

2. Замачивание

а) **Основы.** Перед мокрым помолом кукуруза размягчается путем замачивания, проводимого специально для создания оптимальных условий измельчения и отделения составных частей зерна. Замачивание — это не только простое вымачивание кукурузы в воде. Оно подразумевает поддержание точного баланса потока воды, температуры, концентрации двуокиси серы и соответственного количества молочнокислых бактерий.

Кукуруза обычно замачивается в течение 30—50 ч при температуре 48—52° С. К концу периода замачивания кукуруза поглощает около 45% воды, теряет около 6,0—6,5% сухих веществ, которые растворяются в замочной воде, абсорбирует около 0,2—0,4 г двуокиси серы на килограмм, становится значительно мягче и раздавливается между пальцами.

Исследование мокрого помола показывает, что зародыш легко освобождается неповрежденным и не прилипает к эндосперму или оболочке. Крахмал легко освобождается от клетчатки при тонком измельчении и ситовании и отделяется от белка осаждением из суспензии концентрацией (8—12° Боме).

б) **Техника замачивания** зерна. Замачивание осуществляется в больших чанах, которые могут быть изготовлены из любого материала, устойчивого к коррозионному действию растворов двуокиси серы и молочной кислоты при pH 3—4. Обычно используется деревянная конструкция. Замочные чаны вмещают 51—89 т зерна. Чаны наполняют зерном с помощью конвейера, расположенного наверху, и опорожняют через отверстие в коническом дне. Внутренняя поверхность дна обычно покрыта сеткой (деревянной или из нержавеющей стали) для дренажа. Каждый чан оборудован насосом для перекачивания замочной воды из одного чана в другой, для подачи воды в теплообменник или отвода ее из системы. Движение воды может происходить полностью под действием силы тяжести из головного чана; в этом случае все чаны, кроме загружаемого или вырабатывае-

мого, должны быть закрыты. Обычно вода движется либо с помощью небольших насосов у каждого чана, либо одного большого насоса для всей батареи.

Во избежание потерь ценного органического вещества и трудностей очистки сточных вод применяют повторное использование воды. Поэтому все измельчающее и замачивающее оборудование работает с противоточным использованием воды при промывании и замачивании. Свежая вода, обычно смесь конденсата пара и умягченной водопроводной воды, вводится на этапе последнего промывания крахмала перед высушиванием или гидролизом. Вода пониженной жесткости используется для предотвращения образования осадка сульфата кальция в гидролизатах крахмала. Фильтрат с последнего промывания крахмала используется для разведения крахмальной суспензии перед предпоследним промыванием. Воду после промывания крахмала направляют в замочные чаны, постепенно увеличивая в ней содержание растворимых веществ во время прохождения через ряд этапов разбавления и повторного концентрирования и доводя уровень растворимых веществ до 0,10—0,20%.

Замачивание проводится в противоточной батарее, включающей от 8 до 12 чанов. Применяются батареи с большим количеством чанов. Замочная вода, содержащая 0,1—0,2% двуокиси серы, поступает на кукурузу, которая дольше выдерживалась в замочном чане и, следовательно, имеет пониженное содержание растворимых веществ. По мере того, как замочная вода проходит через кукурузные зерна в последующие чаны, зерно постепенно абсорбирует двуокись серы и вода выщелачивает из зерна растворимые вещества. Изменения состава воды и кукурузы в последующих замочных чанах батареи показаны на рис. 5. Время пребывания кукурузы в чанах 30—50 ч. Кукуруза поступает в чаны с содержанием 12—20% влаги и покидает их с содержанием 45% влаги. Замочная вода выводится из системы с общим содержанием 40—80 г СВ в 1 л в зависимости от соотношения воды и кукурузы. Замочная вода концентрируется до 35—55% СВ и с добавлением оставшейся после измельчения клетчатки применяется для приготовления побочного продукта — корма для животных. Если замочная вода реализуется как питательная среда для ферментации или используется в производстве смешанных кормов, ее выпаривают до содержания 50—55% СВ (состав замочной воды см. в табл. 8). Если замачивание проведено правильно, замочная вода будет иметь pH 3,9—4,1. Замоченное зерно должно содержать не более 2% растворимых веществ.

в) Абсорбция воды. Максимальная абсорбция воды зернами кукурузы или сорго обычно достигается в начале замачивания. Вода входит в зерно через поры чехлика и быстро продвигается внутрь оболочки в результате капиллярного действия [32, 114]. Проникновение воды в эндосперм и зародыш

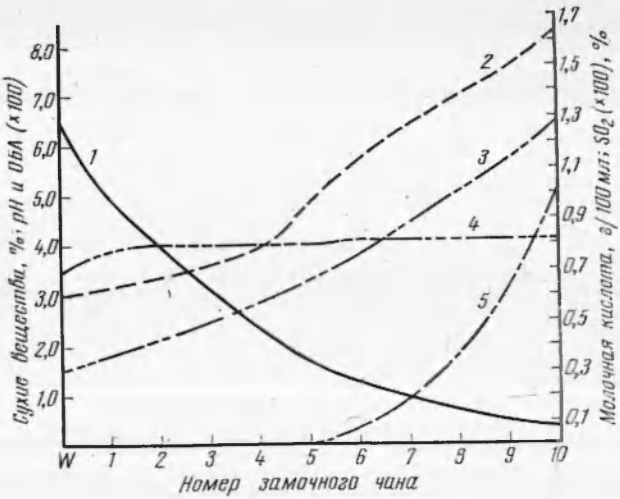


Рис. 5. Изменения состава замочной воды, поступающей в чаны батареи при противоточном процессе замачивания кукурузы. Пробы замочной воды отбирались для анализа одновременно из каждого чана батареи. В первом чане содержится полностью замоченная кукуруза, в десятом — свежая. Вода движется слева направо, кукуруза — справа налево:

1 — SO_2; *2* — молочная кислота; *3* — сухие вещества; *4* — pH; *5* — относительная бактериальная активность.

происходит по законам диффузии, которые одинаково применимы и для кукурузы, и для сорго [114]. Скорость диффузии возрастает с увеличением температуры, но не зависит от действия двуокиси серы [115]. Максимальное содержание влаги наблюдается через 6 ч при 60° С [114]. Очевидно, никто не изучал влияние выделения газа из зерна на абсорбцию воды. Зерна, погруженные в воду или кислоту, продолжают выделять газ, вероятно воздух, и двуокись углерода, образующуюся в результате окисления глютаминовой кислоты [85], в течение многих часов после погружения. Кукуруза, которая подвергалась искусственной сушке при повышенной температуре, показывает более низкую конечную влажность в процессе замачивания по сравнению с неперегретой [75].

Предполагают, что входу воды и выходу растворенных веществ препятствуют гилярный и алейроновый слой, но наиболее препятствующим поступлению влаги слоем является семенная оболочка [116]. Внутри эндосперма или зародыша вода быстро продвигается в места поврежденных клеток и межклеточное пространство [40, 83]. Сначала зародыш может абсорбировать больше влаги, чем эндосперм [117]. Однако в процессе замачивания интенсивное выщелачивание растворимых веществ и поддерживаемая выше физиологической температура 50—60° С,

вероятно, заставляют клетки зародыша отмирать и терять полупроницаемость. Зародыш стремится стать гладким и эластичным. Эти условия способствуют извлечению неповрежденного зародыша в начальной стадии измельчения. Целые замоченные зерна обычно набухают, и зерно в общем остается полупроницаемым. Небольшие органические молекулы, такие, как сахара, фитаты и аминокислоты, свободно проходят через перегородки в воду, а некоторые растворимые белки остаются внутри неповрежденного зерна.

Увеличение свободного объема зерен кукурузы и сорго в воде находится в прямой зависимости от абсорбции воды [118]. Однако расширение объема зерен двух злаков в большой массе различно вследствие различия в форме зерен. Кукуруза в большом чане не обнаруживает увеличения объема, так как вес зерна вынуждает набухшие зерна переориентироваться для заполнения неправильных промежутков между зернами. Сферические зерна сорго, будучи вначале плотно закрытыми, увеличивают объем в процессе замачивания на стадии абсорбции воды.

г) Влияние двуокиси серы. Двуокись серы впервые была использована при замачивании кукурузы для предотвращения роста гнилостных организмов. Найдено, что она не безразлична для максимального выхода крахмала. Кокс, Макмастерс и Гилберт [119] впервые изучили влияние замачивающих агентов путем микроскопических наблюдений тонких срезов кукурузных зерен. Они показали, что в период замачивания с двуокисью серы свыше 24 ч при 50° С белковая матрица постепенно набухает, становится глобулярной и наконец диспергируется, а также, что от степени глобулирования белка находится в прямой зависимости легкость извлечения крахмала при измельчении замоченных зерен. Диспергируемость белка возрастает по мере увеличения концентрации двуокиси серы до 0,4%. Присутствие молочной кислоты производит размягчающее действие, а другие кислоты имеют малый эффект. Двуокись серы можно заменить другими восстановителями [119].

Скорость набухания белка больше и диспергируемость более полная у новой, свежей кукурузы по сравнению со старой, высушенной [120].

Двуокись серы, растворенная в воде, образует равновесную смесь:

$$H_2SO_3 \rightleftarrows H^+ + HSO_3^-.$$

Ион бисульфита является активным агентом при замачивании.

Взаимодействие иона бисульфита с белком эндосперма происходит в течение 4—6 ч, когда диффузия бисульфита в зерно не является лимитирующим фактором. Таким образом, срезы незамоченного роговидного эндосперма толщиной 10 мкм, по-

мещенные в раствор с постоянной концентрацией иона бисульфита, быстро теряют крахмальные гранулы из белковой матрицы при легком перемешивании. В этих условиях количество и степень освобождения крахмала увеличивались с увеличением концентрации бисульфита (от 0,05 до 0,2%) и температуры (от 52 до 60° С). pH среды при значениях ниже 9 не оказывает существенного влияния на освобождение крахмала при замачивании тонких срезов эндосперма. Другие кислоты, включая молочную, не влияют на освобождение крахмала из тонких срезов эндосперма даже при перемешивании в течение 24 ч при 52—60° С, что подчеркивает уникальную роль двуокиси серы в процессе освобождения крахмала. На рис. 1 (внизу) показан белок роговидного эндосперма, из которого крахмал был удален под действием двуокиси серы.

Подобный эффект наблюдался при замачивании изолированного кукурузного эндосперма (обезжиренной кукурузной муки) в растворах бисульфита, забуференного при pH 4 молочной кислотой и лактатом натрия [106]. В течение первых 2 ч контакта с раствором бисульфита при 50° С эндосперм теряет больше азотистых веществ, чем контрольный эндосперм, замоченный в одном только лактатном буфере. Растворенный азот был осажден путем доведения pH замочной воды до 7 и нагревания до кипения. Это указывает на то, что белок с относительно высокой молекулярной массой растворяется и выводится из эндосперма под действием бисульфита. Появление белка в растворе совпадает с выходом крахмала из клеток эндосперма.

Вероятное объяснение действия иона бисульфита на кукурузный белок доказывается изучением других белков [62, 122]. Взаимодействуя с сульфгидрильным радикалом, ион бисульфита ослабляет дисульфидные связи, которые поперечно связывают белок:

$$RS - SR + SO_3^{--} \rightarrow RSSO_3^{-} + RS^{-} .$$

Образованный тиосульфат белка более растворим в воде. Скорость реакции наибольшая при pH 5,0. Белок, освобожденный действием бисульфита на кукурузный эндосперм, по природе является зеином. Экстрагирование этанолом из эндосперма, замоченного в растворе бисульфита, дает зеина меньше, чем из незамоченного эндосперма [106]. Однако незамоченный эндосперм, обработанный сначала этанолом, до, а затем после поглощения воды для растворения белка, дает меньший выход крахмала при измельчении, чем эндосперм, замоченный с бисульфитом при pH 4,0. Это доказывает, что зеин как таковой не является основным цементирующим веществом. С тех пор как Давик [18] показал, что гранулы зеина внедрены в цитоплазмическую белковую матрицу, состоящую в основном из глютелина и глобулина, было обнаружено, что бисульфит может

взаимодействовать с глютелином. Глобулины не играют роли, так как обработка эндосперма растворами солей не освобождает крахмал [106]. Изучение взаимодействия бисульфита с пшеничным глютенином (молекулярная масса $2—3 \cdot 10^6$) с помощью электрофореза показало, что освобождается белковая фракция (молекулярная масса 25 000), идентичная глиадину [123]. Войчик утверждает, что глютенин является полимером глиадина и что молекулы глиадина связаны дисульфидными связями. При изучении кукурузы в целом Тернер и сотр. [124] заметили, что нативный белок, растворенный в 8 *М* растворе мочевины, при электрофорезе обнаруживает несколько подвижных компонентов и некое вещество, которое не мигрирует. Последняя фракция становится подвижной при расщеплении дисульфидных связей под действием сульфита меди или меркаптана. Кукуруза, искусственно высушенная при повышенной температуре, дает пониженные количества растворимого белка при бисульфитном замачивании [75, 125]. По-видимому, водородные связи, образованные во время нагревания, ограничивают растворимость тиосульфатов белка.

д) Роль молочнокислых бактерий. Кукуруза достаточно хорошо замачивается в чистых водных растворах двуокиси серы в лабораторных условиях. Однако при промышленном замачивании проявляется неизбежно действие микроорганизмов. Сырая кукуруза несет на себе естественную популяцию бактерий, дрожжи и плесени. В нормальных условиях их мало, но они способны быстро размножаться в водных системах. На практике уже давно замечено, что кукуруза, замоченная при температуре 45—55° С, «сладкая» и что гниение и образование масляной кислоты и спирта происходит при пониженной температуре. В настоящее время установлено, что замачивание при 45—55° С благоприятно для развития молочнокислых бактерий. Получаемая молочная кислота снижает pH среды и ограничивает рост большинства других организмов. Субстратом для бактерий является сахар, который извлекается из кукурузы. Сахароза быстро превращается в D-глюкозу и D-фруктозу, каждая из которых превращается почти полностью в 2 молекулы молочной кислоты с потерей энергии, необходимой для развития бактерий. Почти половина образованной молочной кислоты нейтрализуется основаниями, экстрагированными из кукурузы. Система является буферной при pH 3,9—4,1. Аминокислоты, необходимые этим бактериям для синтеза белка, также поставляются кукурузой.

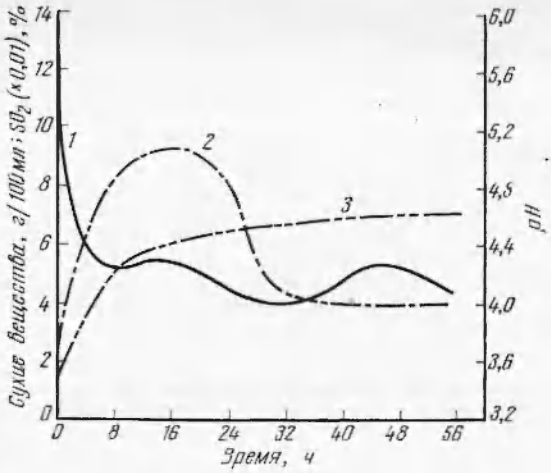
Наряду с этим в процессе образования молочной кислоты в замочной воде происходит частичный гидролиз белков и пептидов. Около 85% азота в хорошо сохраняемой замочной воде находится в форме аминокислот или простых пептидов (табл. 8). Микробиология процесса замачивания подробно не изучалась, однако установлено, что большинство организмов является

термофильными лактобациллами, включая виды, напоминающие Lactobacillus bulgaricus. Спорообразователи, относящиеся к поверхностным культурам, также являются активными компонентами системы [126, 127].

Хотя зерно — первый источник внесения молочнокислых бактерий, в промышленном замачивании основным источником внесения бактерий является возвратная процессовая вода. При замачивании кукурузы в свежей процессовой воде (температура 50° С) образуется активная культура молочнокислых бактерий в течение 32 ч. При погружении кукурузы в стерилизованную процессовую или чистую воду, требуется около 3 дней для развития ферментации [128]. Результаты, полученные в производственных условиях при замачивании в чане 76 т кукурузы свежей процессовой водой, насыщенной до 0,125% двуокисью серы, представлены на рис. 6. Концентрация двуокиси серы в воде быстро падает до очень низкого уровня, так как ион бисульфита абсорбируется кукурузой. Увеличение pH замочной воды является результатом как абсорбции сернистой кислоты, так и высолаживания содержимого кукурузы (рис. 6, вверху). Концентрация сахара увеличивается до максимума, и относительная бактериальная активность (ОБА) начинает быстро нарастать через 16 ч замачивания (рис. 6, внизу). По мере снижения концентрации сахара соответственно возрастает концентрация молочной кислоты. При истощении запаса сахара бактериальная активность быстро падает. Общее содержание сухих веществ и белка (не показано) постепенно возрастает в течение всего периода замачивания.

Хотя все эти процессы происходят в производственных противоточных замочных батареях, их последовательность различна и часто замаскирована непрерывным потоком воды. Полная абсорбция иона бисульфита происходит в 3—4 чанах батареи от того конца, где осуществляется выгрузка зерна, а полная ферментация — в 3—4 чанах от конца, где откачивается замочная вода. Изменения показателей процесса в противоточной батарее ограничены следующими условиями, которые способствуют росту молочнокислых бактерий: а) температура 47—55° С; б) концентрацию двуокиси серы в кислоте при замачивании регулируют так, чтобы на стадии ферментации (на конце выгрузки зерна) она составляла не более 0,01%; в) скорость откачки воды должна быть достаточно низкой для обеспечения необходимого времени для развития бактерий.

Не имеется точных данных о характере действия молочной кислоты при замачивании кукурузы или сорго, за исключением указаний на возможное размягчающее действие на стенки клеток [119, 121]. Однако личные наблюдения показывают, что кукуруза, замоченная при протекании ферментативного процесса, мягче, чем кукуруза, замоченная в чистых растворах двуокиси серы и молочной кислоты.



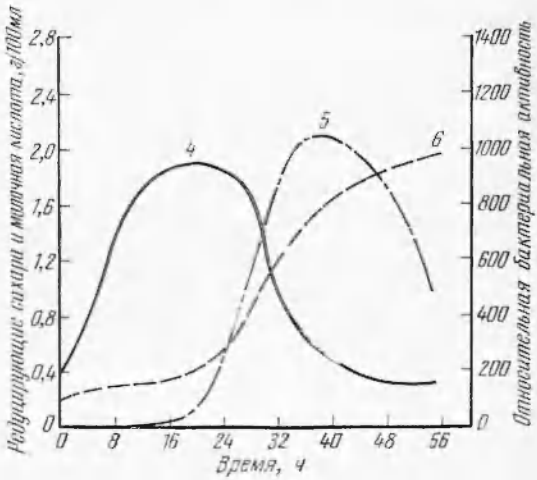


Рис. 6. Изменения состава замочной воды, непрерывно циркулирующей при температуре 49° С в одном чане с сырой кукурузой более 56 ч (кукурузу и сернистую воду вводили в 0 ч):

1 — SO_2; *2* — pH; *3* — сухие вещества; *4* — редуцирующие сахара; *5* — *ОБА*; *6* — молочная кислота.

3. Измельчение зерна и разделение фракций

Целью процесса измельчения зерна является обеспечение полного разделения составных частей кукурузного зерна, насколько это возможно и так, как это диктуется практической необходимостью. Данных по промышленному выходу пока не имеется, но описан лабораторный метод [129], с помощью которого получены результаты, близкие к достигнутым при промышленном процессе мокрого помола (табл. 9). Результаты даются для обычного зубовидного и специального высокомасличного гибридов кукурузы и обычного красного сорго. Зерно всех трех злаков замачивали в течение 48 ч при температуре

Таблица 9

Результаты лабораторных опытов, полученные при технологической оценке обычной зубовидной кукурузы, зубовидной кукурузы с повышенным содержанием жира и обычного красного сорго*

Фракция	Обычная зубовидная кукуруза, %	Зубовидная кукуруза с повышенным содержанием жира, %	Красное сорго, %
Анализ целого зерна			
Влажность	14,3	13,6	14,9
Крахмал	71,5	67,0	73,1
Белок	10,5	10,4	13,0
Жир	5,10	7,96	3,6
Воск	Следы	Следы	0,32
Растворимые вещества			
Выход**	7,6	10,8	7,20
Белок***	46,1	46,9	41,5
Крахмал			
Выход	63,7	59,7	60,17
Белок	0,30	0,26	0,32
Жир	0,02	0,03	0,03
Зародыш			
Выход	7,3	10,9	6,17
Крахмал	7,6	7,2	19,1
Белок	10,7	7,2	11,9
Жир	58,9	65,5	39,6
Выход масла**	4,30	7,14	2,44
Клетчатка			
Выход	9,5	9,8	9,30
Крахмал	11,4	12,3	36,7
Белок	11,3	11,0	19,7
Жир	1,8	2,7	3,8
Глютен			
Выход	7,4	6,3	9,57
Крахмал	25,8	32,0	39,9
Белок	50,7	42,3	47,2
Жир	3,7	4,4	5,4
Счистки			
Выход	3,9	3,6	5,57
Крахмал	91,7	93,8	74,8
Белок	6,1	3,6	20,7
Жир	0,3	0,4	1,6
Общие сухие вещества	99,4	101,0	98,0

2018857739

Фракция	Обычная зубовидная кукуруза, %	Зубовидная кукуруза с повышенным содержанием жира, %	Красное сорго, %
Пересчет на ожидаемые результаты			
Крахмал			
Выход	68,5	65,7	67,2
Глютен			
Выход	5,76	4,0	8,1
Белок	70,0	70,0	70,0

* Все проценты, кроме влажности, выражены по сухому веществу.
** Процент отдельного сорта зерна.
*** Аналитические значения, выраженные в процентах фракций.

52° С в 0,1%-ном растворе двуокиси серы при pH 4. Отделение крахмала проводили осаждением на желобе. При осаждении тяжелый крахмал оседал на желобе, а легкий глютен, содержащий много мелких зерен крахмала, уносился в конец желоба. Для удаления следов глютена поверхность крахмала можно легко счистить. Продукт с высоким содержанием крахмала, смытый с желоба, называется счистками. Глютен, полученный при осаждении на желобах, редко содержит более 50% белка. Для максимального приближения к результатам, достигнутым при промышленном центрифугировании, значения глютена и счисток были пересчитаны на 70%-ный белок, что увеличивает выход крахмала (см. табл. 9). Результаты, соответствующие мокрому помолу высокомасличной кукурузы, показывают, что дополнительный жир в зерне отлагается в зародыше, и выход крахмала и глютена соответственно понижается. Повышенное содержание белка и пониженное содержание жира в зерне сорго отражаются в повышенном выходе глютена и пониженном выходе масла в зародыше.

После замачивания зерно грубо измельчают с водой в дробилке. Наиболее часто используемая дробилка имеет одну неподвижную и одну вращающуюся измельчающую поверхность, как показано на рис. 7. При использовании для отделения зародыша диски оснащают зубьями в виде усеченных пирамидок. Кольцо неподвижных пальцев отсутствует. Основная часть зародыша освобождается при первом измельчении, второе дробление осуществляют после первого отделения свободного зародыша.

Зазор между дисками дробилок регулируют для получения более чистого зародыша с минимальным повреждением. Жир,

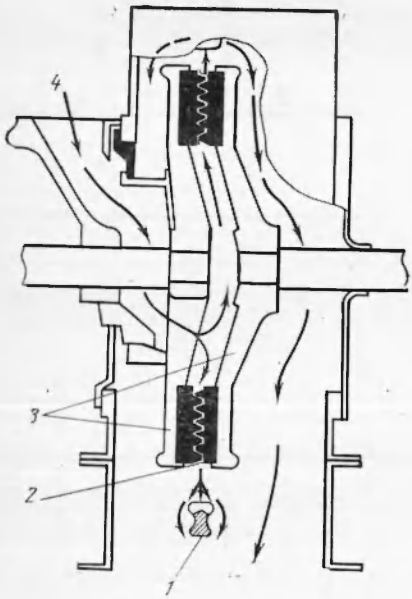


Рис. 7. Истирающая мельница с ударным кольцом («Bauer Brothers Company», Спрингфилд, Огайо):

1 — кольцо; *2* — измельчающие поверхности; *3* — диски, вращающиеся в противоположном направлении; *4* — загрузка.

освобожденный на этой стадии, абсорбируется глютеном и не извлекается. Свыше половины крахмала и глютена также освобождается на этой первой стадии измельчения. Легкому разделению способствует большая разница в плотности богатого жиром зародыша и других компонентов зерна.

Прежде разделение осуществлялось в больших U-образных аппаратах, в которых зародыш непрерывно выводится из верхней части аппарата в результате флотации из крахмальной суспензии плотностью 7° Боме, а крахмал, эндосперм и оболочка непрерывно удаляются через днище. В настоящее время на большинстве заводов мокрого помола зародыш выделяют с помощью гидроциклона. Последний представляет собой коническую трубу с диаметром большего корпуса около 150 мм при длине 90 см (рис. 8). Кукурузную кашку при плотности 7—8° Боме с взвешенным крахмалом подают в трубу под давлением. Угол и диаметр отверстия выбирают так, чтобы получить частоту вращения, достаточную для проведения разделения частиц различной плотности [130]. Более тяжелые частицы эндосперма и клетчатки выходят через дно трубы, в то время как более легкий зародыш поднимается вихреобразно вверх. Выделенный зародыш промывают для отделения свободного крахмала, сушат и извлекают из него масло прессованием или экстрагированием.

Оборудование для выделения зародыша типа циклона занимает меньше места и легче в эксплуатации, чем флотационное оборудование вследствие более короткого времени пребывания в нем суспензии.

После выделения зародыша свободный крахмал и глютен отделяют ситованием от крупных частиц для уменьшения нагрузки на аппараты последующей стадии измельчения. Крахмал, остающийся в частицах эндосперма (роговидный эндосперм), освобождается при проведении более тщательного измельчения. Обычно эта стадия измельчения осуществлялась на жерновах [2]. Новые типы измельчителей значительно большей

производительности и экономически выгодные, постепенно заменяют жернова. В одном типе мельницы применяются вертикально расположенные вращающиеся в противоположные стороны нарезные диски, изготовленные из прочной стали [131] (рис. 7). Внешнее кольцо ударных пальцев [132] увеличивает эффективность измельчения. Производительность одной из этих мельниц равна производительности нескольких жерновов, а капитальные затраты ниже.

Ударный тип мельниц, известный как Entoleter, предпочитается многими заводчиками [133] (рис. 9). Суспензия эндосперма, попадающая на вращающийся горизонтальный диск, отбрасывается с большой силой на вращающиеся и неподвижные пальцы ротора и статора. Быстрое и полное освобождение крахмала достигается с минимальным раздроблением клетчатки. Получение крупных частиц клетчатки облегчает отмывание от клетчатки свободного крахмала. Высокая производительность, низкая стоимость затрат, улучшенное качество и выход крахмала являются преимуществами этих машин.

Эти машины ликвидируют профессию мельника, так как не требуется регулирования мельничного зазора и контроля скорости.

Крахмал, высвобожденный при измельчении, должен быть отделен от клетчатки. Это разделение раньше проводили пропусканием смеси через сита с шелковой или найлоновой тканью, натянутой на открытые дере-

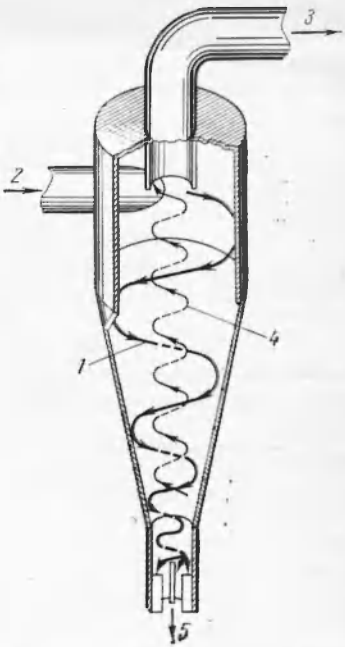


Рис. 8. Гидроциклон («Dorr-Oiiver Incorporated», Стамфорд, Коннектикут):

1 — путь тяжелых частиц; *2* — загрузка под давлением; *3* — верхний сход (зародыши или глютен); *4* — путь легких частиц; *5* — нижний сход (крахмал).

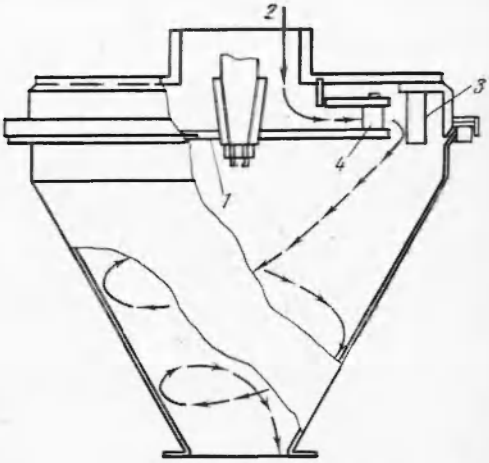


Рис. 9. Мельница Entoleter:

1 — ротор; *2* — загрузка; *3* — пальцы статора; *4* — пальцы ротора.

вянные сотрясательные и барабанные сита [2]. Все еще широко применяют для отмывания клетчатки закрытые барабанные сита из нержавеющей стали. Измельченная кукуруза поступает в центр вращающегося слегка наклонного барабана, покрытого перфорированными металлическими листами с отверстиями диаметром 0,7 мм. Крупную мезгу, выходящую в конце барабана, повторно промывают и прессуют для обезвоживания перед высушиванием. Мелкую мезгу, проходящую через сито, отделяют от крахмала и глютена ситованием через найлоновое сито (размер ячеек около 75 мкм). Мелкая мезга размывается и ситуется 3—4 раза для выделения свободного крахмала. Закрытые центробежные сита из нержавеющей стали (Rotex) в основном заменили открытые барабанные и сотрясательные сита; эффективность вымывания при этом увеличилась незначительно, но заметно улучшились условия производства и повысилась чистота. Вода, используемая для промывания мезги, обычно обрабатывается двуокисью серы для предотвращения роста микроорганизмов на ситах. Закрытые сотрясательные и барабанные сита имеют выходы наружу.

Разработано новое оборудование для промывания мезги, которое должно значительно улучшить эффективность ситования и уменьшить занимаемую площадь. Одна такая машина, известная под названием «ситовой насос», недавно была введена в эксплуатацию [134, 135]. Суспензию мезги и свободного крахмала, полученную после измельчения, подают на дуговое колосниковое сито; крахмальные зерна и вода проходят через отверстия, а мезга непрерывно выходит из аппарата. Несколько аппаратов работают в блоке, после каждого сита осуществляется повторное разведение мезги в воде. После отмывания мезгу прессуют или фильтруют для снижения содержания свободной влаги, затем смешивают с концентрированной замочной водой, высушивают и используют как корм. Сейчас широко применяется несколько типов непрерывных прессов большого объема для обезвоживания мезги.

Освобожденную от мезги водную суспензию крахмала и белка называют «крахмальным молоком». Содержание белка колеблется между 5 и 8% в зависимости от содержания белка в эндосперме кукурузы или сорго. Крахмальное молоко из обоих измельчителей и станции промывания мезги объединяют и фильтруют или концентрируют на центрифуге для удаления растворимых веществ. Концентрацию сухих веществ регулируют перед окончательной ступенью выделения крахмала. Низкая относительная плотность частиц глютена (1,1) по сравнению с относительной плотностью крахмала (1,5) позволяет их легкое разделение при оседании или центрифугировании. В сборнике крахмального молока, полученного из замоченной кукурузы, за 10 мин откладывается слой белого крахмала на дне и слой желтого глютена сверху. В течение 1 ч глютен

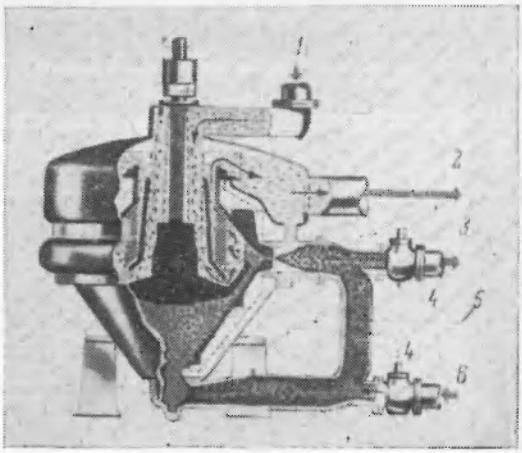


Рис. 10. Сепаратор Мерко для крахмала («Dorr-Oliver Incorporated» Стамфорд, Коннектикут): *1* — загрузка; *2* — жидкий сход (глютен); *3* — густой сход (крахмал); *4* — контрольный клапан; *5* — возврат; *6* — вода.

продолжает оседать. Метод осаждения крахмала на длинных наклонных желобах [2] ушел в прошлое. На большинстве крахмальных заводов желоба заменены непрерывно действующими центрифугами. Эти машины работают по принципу действия молочного сепаратора (рис. 10). Тяжелые крахмальные зерна отбрасываются к периферии центробежного аппарата и продавливаются через дюзы, в то время как легкие глютеновые частицы подхватываются противотоком воды, проходят между наклонными тарелками сепаратора и выводятся вдоль центральной оси [136].

Глютен удаляют при концентрации 60—70% по СВ, но при очень низкой концентрации СВ. В дальнейшем его сгущают в центробежной машине, которая обеспечивает вывод с жидким сходом только воды. Сгущенный глютен затем отфильтровывают и сушат в барабанной или пневматической сушилке.

Поток крахмала, выходящий из центрифуги, должен в дальнейшем очищаться, проходя через вторую центрифугу или гидроциклоны для снижения содержания белка до минимального значения 0,3%. Конструкция гидроциклонов для отделения крахмала и принцип их действия идентичны конструкции и принципу действия больших гидроциклонов для отделения зародыша (рис. 8). Гидроциклоны, используемые для разделения крахмала и белка, составляют многочисленные цилиндро-конические элементы длиной 150 и диаметром 19 мм, изготовленные из пластмассы. Несколько сот этих маленьких гидроциклонных элементов размещают в расчлененной камере (рис. 11). Крахмалобелковая смесь поступает в центральную часть аппарата и под действием гидростатической силы проходит через каждый элемент. Крахмальные зерна выгружаются через насадку

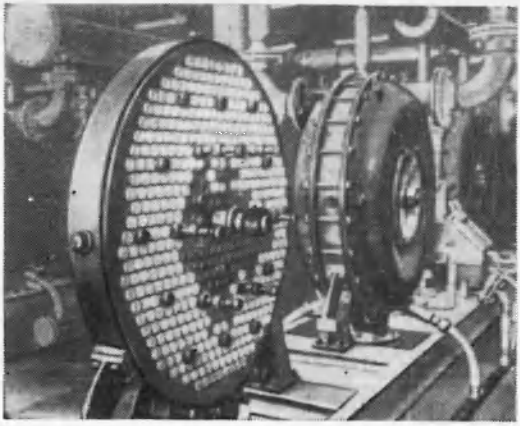


Рис. 11. Внутренний (на переднем плане) и внешний (на заднем плане) вид гидроциклонной установки для выделения крахмала. (Белые кружки в открытом аппарате — гидроциклонные элементы; «Dorr-Oliver Incorporated», Стамфорд, Коннектикут).

для тяжелых частиц (сгущенный сход) в одну сторону камеры; частицы глютена удаляются вихреобразно через отверстие в верхней части камеры [137]. Поток крахмала разбавляется осветленной водой из последующих гидроциклонов и проходит во вторую ступень гидроциклонов. 6—10 ступеней гидроциклонов, установленные в противоточно работающей батарее, обеспечивают окончательное удаление нерастворимого белка и выполняют полную отмывку, что заменяет два или три барабанных фильтра [134]. Как отмечалось, свежая вода вступает в контакт с крахмалом только на последней стадии гидроциклонов. Отсюда она подается к началу процесса, появляясь, наконец, на стадии замачивания и выводя растворимые вещества кукурузы. Крахмальный продукт выходит из гидроциклонов с концентрацией, пригодной для гидролиза в производстве глюкозы или патоки.

Исследования в области сушки крахмала были направлены на непрерывное сокращение времени сушки. Новые, ускоренные методы сушки способствуют улучшению качества продукта. Рафинированную крахмальную суспензию перед сушкой обезвоживают на движущемся ленточном фильтре или в барабане центрифуги. Распространенная сушилка для крахмала оснащена подвижной металлической лентой, которая проносит крахмальную лепешку через камеры с циркулирующим воздухом, нагретым до нужной температуры, и в конце через охлаждающую камеру [138]. Весь цикл требует 20—60 мин в зависимости от природы высушиваемого продукта. При получении огромного

числа модифицированных крахмалов необходимо регулировать время и температуру сушки. Такое регулирование осуществляется в сушилке с движущейся лентой и невозможно в старых полочных сушилках [2]. Наиболее быстрое высушивание крахмала достигается в пневматических сушилках. Крахмальная лепешка после фильтрации вводится в поток быстро движущегося горячего воздуха. Крахмальные частицы мгновенно высушиваются и собираются в пылевых циклонах. Бонак [139] описал несколько пневматических сушильных установок. Он сообщает, что условия сушки можно изменять для контроля размера частиц и плотности массы крахмала, глютена и мезги, высушиваемых в пневматических сушилках.

Непрерывные методы, применяемые на современных крахмальных заводах, частично используют дистанционный контроль управления операциями. Центральные панели регистрируют уровень в сборниках, скорость потока, температуру, плотность суспензий и обеспечивают мгновенный и точный контроль посредством методов дистанционного управления и других [140]. Сочетание непрерывного потока продуктов в закрытом оборудовании и дистанционного контроля процессов позволило превратить заводы по производству кукурузного крахмала в современные предприятия.

V. СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jeffries F. L. Corn Grinding as I Have Seen It. New York, Corn Products Co., 1942.
2. Kerr R. W. Chemistry and Industry of Starch. 2nd Ed. Academic Press Inc., New York, 1950.
3. Weatherwax P., Randolph L. F. Corn and Corn Improvement, New York, Academic Press Inc., 1955, p. 1—61.
4. Manglesdorf P. C., MacNeish R. S., Galinat W. C., — «Science», 1964, **143**, 538.
5. Sprague G. F. Corn and Corn Improvement. New York, Academic Press Inc., 1955, p. 221—292.
6. U. S. Dept. Agr., Agr. Stat. 1965, p. 30—57.
7. Martin J. H., Leonard W. H. Principles of Field Production. New York, The MacMillan Co., 1949, p. 331—436.
8. Miller E. C. — «J. Agr. Res », 1919, **18**, 255.
9. Randolph L. F. «J. Agr. Res.», 1936, **53**, 881.
10. Shaw R. H., Thom H. C. S. — «Agron. J.», 1951, **43**, 9.
11. Brimhall B., Sprague G. F. — «Cereal Chem.», 1951, **28**, 225.
12. Groszmann A., Sprague G. F. — «J. Am. Soc. Agron.», 1948, **40**, 88.
13. Wang F. H. — «Am. J. Botany», 1947, **34**, 113.
14. Duvick D. N. — «Am. J. Botany», 1955, **42**, 717.
15. Bernstein L. «Am. J. Botany», 1943, **30**, 517.
16. Duvick D. — «Botan. Gaz.», 1953, **115**, 82.
17. Buttrose M. S. — «J. Ultrastruct. Res.», 1960, **4**, 231.
18. Duvick D. — «Cereal Chem.», 1961, **38**, 374.
19. Zeleny L., — «Cereal Chem.», 1935, **12**, 536.
20. Watson S. A., Ph. D. Thesis. University of Illinois, Urbana, Ill., 1948.
21. Bressani R., Conde R.—«Gereal Chem.», 1961, **38**, 76.
22. Earley E. B., DeTurk E. E., — «J. Am. Soc. Agron.», 1944, **36**, 803.
23. Earley E. B. — «Plant Physiol.», 1952, **27**, 184.

24. Evans J. W. — «Cereal Chem.», 1941, **18**, 468.
25. Wolf M. J., MacMasters M. M., Hubbard J. E., Rist C. E. — «Cereal Chem.», 1948, **25**, 312.
26. Whistler R. L., Kramer H. H., Smith R. D. — «Arch. Biochem. Biophys.», 1957, **66**, 374.
27. Shaw R. H. Thom H. C. S.—«Agron. J.», 1951, **43**, 542.
28. Airy J. M. Corn and Corn Improvement, New York, Academic Press Inc., 1955, p. 405.
29. Earle F. R., Curtis J. J., Hubbard J. E. — «Cereal Chem.», 1946, **23**, 504.
30. Hopkins C. G., Smith L. H., East E. M. — «Illinois, Univ., Agr. Expt. Sta. Bull.», 1903, No. **87**.
31. Brunson A. M., Earle F. R., Curtis J. J. — «J. Am. Soc. Agron.», 1949, **41**, 30.
32. Wolf M. J., Buzan C. L., MacMasters M. M., Rist C. E. — «Cereal Chem.», 1952. **29**, 334.
33. Bradbury D., Wolf M. J., Dimler R. J. — «Cereal Chem.», 1962, **39**, 72.
34. Hinton J. J. C. — «Cereal Chem.», 1953, **30**, 441.
35. Wolf M. J., Buzan C. L., MacMasters M. M., Rist C. E. — «Cereal Chem.», 1952. **29**, 349.
36. Watson S. A., Sanders E. H., Wakely R. D., Williams C. B. — «Cereal Chem.», 1955, **32**, 165.
37. Sprague G. F., Brimhall D. — «Agron J.», 1949, **41**, 30.
38. Schneider E. O., Earley E. B., DeTurk E. E., — «Agron J.», 1952, **44**, 161.
39. Wolf M. J., Buzan C. L., MacMasters M. M., Rist C. E., «Cereal Chem.», 1952. **29**, 321.
40. Wolf M. J., Buzan C. L., MacMasters M. M. Rist C. E. «Cereal Chem.», 1952. **29**, 362.
41. Dure L. S., «Plant Physiol.», 1960, **35**, 925.
42. Seckinger H. L., Wolf . J., MacMasters M. M. — «Cereal Chem.», 1960, **37**, 121.
43. Yatsu L., Altschul A. — «Science», 1963, **142**, 1062.
44. Curtis J. J., Earle F. R. — «Cereal Chem.», 1946, **23**, 88.
45. Miller D. F. Composition of Cereal Grains and Forages. Publ. No. 585, National Academy of Sci., National Res. Council, Washington, D. C., 1958.
46. Wolf M. J., MacMasters M. M., Cannon J. A., Rosewall E. C., Rist C. E.— «Cereal Chem.», 1953, **30**, 451.
47. Watson S. A. In: «Industrial Gums». Под ред. R. L. Whistler. New York, Academic Press Inc., 1959, p. 299.
48. Whistler R. L., BeMiller J. N. — «J. Am. Chem. Soc.», 1956, **78**, 1163.
49. Taufel K., Steinbach K. J., Harfman B. — «Nahrung», 1960, **4**, 452.
50. Beadle J. B., Just D. E., Morgan R. E., Reiners R. A. «J. Am. Oil Chemists' Soc.», 1965, **42**, 90.
51. Quackenbush F. W., Firch J. G., Brunson A. M., House L. R., — «Cereal Chem.», 1963, **40**, 250.
52. Baldwin A. R., Sniegowski M. S. — «J. Am. Oil Chemists' Soc.», 1954, **31**, 414.
53. Woodworth C. M., Leng E. R., Jugenheimer R. W. — «Agron. J.», 1952, **44**, 60.
54. Baldwin A. R., Sniegowski M. S. — «J. Am. Oil Chemists' Soc.», 1951, **28**, 24.
55. Blessin C. W., Brecher J. D., Dimler R. J. — «Cereal Chem.», 1963, **40**, 582.
56. Watson S. A., Proc. Ann. Hybrid Corn Res. Conference, 17th. American Seed Trade Assoc., Washington, D. C., 1962, p. 92.
57. Quackenbush F. W. — «Cereal Chem.», 1963, **40**, 266.
58. Osborne T. B., Mendel B. L. — «J. Biol. Chem.», 1914, **18**, 1.
59. Mertz E. T., Bressani R. — «Cereal Chem.», 1957, **34**, 63.
60. Mertz E. T., Loyd N. E., Bressani R. — «Cereal Chem.», 1958, **35**, 146
61. Lloyd N. E., Mertz E. T. — «Cereal Chem.», 1958, **35**, 156.

62. Swan J. M. — «Nature», 1957, **180**, 643.
63. Bressani R., Mertz E. T. — «Cereal Chem.», 1958, **35**, 227.
64. Hansen D. W.. Brimhall B., Sprague G. F. — «Cereal Chem.», 1949, **23**, 329.
65. Swallen L. C. — «Ind. Eng. Chem.», 1941, **33**, 394.
65a. Mertz E. T., Bates L. S., Nelson O. E. — «Science», 1964, **145**, 279.
65b. Nelson O. E.. Mertz E. T., Bates L. S. — «Science», 1965, **150**, 1469.
65c. Mertz E. T., Veron O. A., Bates L. S., Nelson O. E., «Science», 1965, **148**, 1741.
65d. Yahl K. B., Watson S. A., Am. Assoc. Cereal Chemists. 51st Ann. Melting, New York, 1966.
66. Hamilton T. H., Hamilton B. C., Johnson B. C., Mitchell H. H. — «Cereal Chem.», 1951, **28**, 163.
67. Cannon J. A., MacMasters M. M., Wolf M. J., Rist C. E. — «Trans. Ann. Assoc. Cereal Chemists», 1952, **10**, 74.
68. Wall J. S., Dimler R. J., Senti F. R. Proc. Symp., «What's New In Corn», Midwest Sect., Am. Assoc. Cereal Chemists. Chicago, 1961.
69. Stechsel M. L., Wildman S. G. — «Am. J. Botany», 1950, **37**, 682.
70. Avery G. S., Berger Jr. J., Shalucha B. — «Am. J. Botany», 1941, **28**, 596.
70a. Christman D. D., Wall J. S., Cavins J. F. — «J. Agr. Food Chem.», 1965, **13**, 272.
71. Cox M. J., MacMasters M. M., Rist C. E. — Am. Assoc. Cereal Chemists, 32nd Ann. Meeting, Kansas City, Missouri, 1947.
72. Davis V. W., Van Arsdall R. N., Willis J. E. — «Illinois, Univ., Agr. Expt. Sta. Bull.», 1959, No. **638**.
73. Thompson R. A., Foster G. H. U.S. Dept. Agr., Marketing Res. Rept. No. **631**. Agricultural Marketing Service, 1963.
74. MacMasters M. M., Finkner M. D., Holtzapfel M. M., Ramser J. H., Dungan G. H., — «Cereal Chem.», 1959, **36**, 247.
75. Watson S. A., Hirata Y.—«Cereal Chem.», 1962, **39**, 35.
76. Tuite J., Foster G. H. — «Cereal Chem.», 1963, **40**, 630.
77. Bottomley R. A., Christensen C. M., Geddes W. F. — «Cereal Chem.», 1950, **27**, 271.
78. Semeniuk G. Storage of Cereal Grains and their Products. Под ред. J. A. Anderson dan A. W. Alcock. Am. Assoc. of Cereal Chemists. St. Paul, Minn., 1954, p. 77.
79. Zeleny L. reference 78, p. 46.
80. Milner M., Geddes W. F. reference 78, p. 152.
81. «Official Grain Standards of the United States», U.S. Dept. Agr. SRA—AMS **177**, Rev, May 1964.
82. Kempf W. — «Staerke», 1961, **13**, 404.
83. Baird P. D., MacMasters M. M., Rist C. E. — «Cereal Chem.», 1950, **27**, 508.
84. Moore R. P. — «Crops Coils», 1962, **15**, No. 1, 10.
85. Bautista G. M., Linko P. — «Cereal Chem.», 1962, **39**, 445.
86. Zeleny L. — «Cereal Chem.», 1940, **17**, 29.
87. Foster G. F. Proc. Am. Hydrid Corn Res. Corf. 20th. American Seed Trade Assoc., Washington, 1965, p. 75.
88. Holaday C. E. — «Cereal Chem.», 1964, 41, 533.
89. Watson S. A., Williams C. B., Wakely R. D. — «Cereal Chem.», 1951, **28**, 105.
90. MacMasters M. M., Earle F. R., Hall H. H., Ramser J. H., Dungan G. H.—«Cereal Chem.», 1954, **31**, 451.
91. Pelshenke P. F., Lindemann E. — «Staerke», 1954, **6**, 177.
92. Kempf W., Tegge C. — «Staerke», 1961, **13**, 363.
93. Quimby J. R., Martin J. H. — «Advan. Agron.», 1954, **6**, 305.
94. Karper R. E., Quinby J. R. — «Econ. Botany», 1947, **1**, 355.
95. Anderson E., Martin J. H. — «Econ. Botany», 1949, **3**, 265.
96. Swanson A. F. — «J. Agr. Res.», 1928, **37**, 577.

97. Sanders E. H. — «Cereal Chem.», 1955, 32, 12.
98. Collier J. W. — «Crop Sci.», 1963, 3, 419.
99. Hubbard J. E., Hall H. H., Earle F. R. — «Cereal Chem.», 1950. 27, 415.
100. Miller G. D., Deyoe C. W., Walter T. L., Smith F. W. — «Agron J.», 1964, 56, 302.
101. Kummerow F. A. — «Oil and Soap», 1946, 23, 167, 273.
102. Blessin C. W., Van Etten C. H., Wiebe R. — «Cereal Chem.», 1959, 35, 359.
103. Blessin C. W., Dimler R. J., Webster O. J. — «Cereal Chem.», 1962, 39, 389.
104. Unger L. Am. Assoc. Cereal Chemists. 45th Ann. Meeting. Chicago, 1960.
105. Bressani R., Rios B. J. — «Sereal Chem.», 1962, 39, 50.
106. Hirata Y., Watson S. A. Unpublished data.
107. Sorenson J. W., Davenport M. G. — «Agr. Eng.», 1952, 33, 220.
108. Sorenson J. W., Smith H. P., Hollingsworth J. P., Montfort P. T., Horan F. E., Anderson R. A., Zipf R. L., — «Texas Agr. Expt. Sta. Bull», 710. College Station, Texas, 1940.
109. Zipf R. L., Anderson R. A., Slotter R. L. — «Cereal Chem.», 1950, 27, 463.
110. Watson S. A. Hirata Y.—«Agron. J.», 1955, 47, 11.
111. MacMasters M. M., Wolf M. J., Seckinger H. L., — «J. Agr. Food Chem.», 1957. 5, 455.
112. Schoch T. J., Maywald E. — «Anal. Chem.», 1956, 28, 382.
113. Kite F. E., Schoch T. J., Leach H. W.—«Bakers' Dig.», 1957, 31, No. 4, 42.
114. Fan L.-T., Chu P. S., Shellenberger J. A. — «Cereal Chem.», 1963, 40, 303.
115. Fan L. T., Chen H. C., Shellenberger J. A., Chung D. S. — «Cereal Chem.», 1965, 42, 385.
116. Hinton J. J. C. — «Cereal Chem.», 1955, 32, 296.
117. Toole E. H. — «Am. J. Botany», 1924, 11, 325.
118. Fan L.-T., Chu P. S., Shellenberger J. A. — «Biotechnol. Bioeng.», 1962, 4, 311.
119. Cox M. J., MacMasters M. M., Hilbert G. E. — «Cereal Chem.», 1944, 21, 447.
120. Wagoner J. A. — «Cereal Chem.», 1948, 25, 354.
121. Watson S. A., Sanders E. H. — «Cereal Chem.», 1961, 38, 22.
122. Kolthoff I. M., Anastasi A., Tan B. H., — «J. Am. Chem. Soc.», 1960, 82, 4147.
123. Woychick J. H., Huebner F. R., Dimler R. J. — «Archiv. Biochem. Biophys.», 1964, 105, 151.
124. Turner J. E., Boundy J., Dimler R. J. — «Cereal Chem.», 1965, 42, 452.
125. McGuire T. A., Earle F. R. — «Cereal Chem.», 1958, 35, 179.
126. Bruner R. L. Unpublished data.
127. Liggett R. W., Homer H. — «Bacteriol. Rev.», 1948, 12, 297.
128. Watson S. A., Hirata Y., Williams C. B. — «Cereal Chem.», 1955, 32, 382.
129. Watson S. A. In: «Methods in Carbohydrate Chemistry». Под ред. R. L. Whistler, New York, Academic Press Inc., Vol. 4, 1964, p. 3.
130. Stavenger P. L., Wuth D. E. U. S. Patent 2 913 112 (1959); «Chem. Abstr.», 1960, 54, 2844.
131. Ginaven M. E. U. S. Patent 3 040 996 (1962).
132. Dill R. R., Ginaven M. E. U. S. Patent 3 118 624 (1964).
133. Dowie D. W., Martin D. U. S. Patent 3 029 169 (1962); «Chem. Abstr.», 1952, 57, 3684.
134. Power J. W., Huehner R. E. — «Food Eng.», 1959, 31, No. 2, 66.
135. Von Titeleboom M. L. E. U. S. Patent 2 995 246 (1961).
136. Peltzer A. Sr. U. S. Patent 2 973 896 (1961).
137. Vegter H. J. U. S. Patent 2 778 752 (1957); «Chem. Abstr.», 1957, 51, 4745.
138. Bogaty S. U. S. Patent 2 338 619 (1944); «Chem. Abstr.», 1944, 38, 3841.
139. Baunack F. — «Staerke», 1963, 15, 299.
140. Carlson W. E. — «Food Eng.», 1958, 30, No. 12, 76.