

WPLYW RÓŻNYCH CZYNNIKÓW NA KOŃCOWY STOPIEŃ SCUKRZENIA (DE) ORAZ SKŁAD CUKRÓW W SKROBIOWYCH HYDROLIZATACH, OTRZYMANYCH PRZY ZASTOSOWANIU PLEŚNIOWEGO PREPARATU AMYLOLITYCZNEGO

M. Grześkowiak, R. Kaczmarek, M. Remiszewski

Centralne Laboratorium Przemysłu Ziemniaczanego, Poznań

Kierownik — Władysław Brzyski

WSTĘP

Jak wiadomo, przy enzymatycznym scukrzaniu skrobi uzyskuje się hydroli-
zaty o różnym składzie cukrów. Skład ten można regulować w zależności od po-
trzeb, stosując odpowiednie enzymy oraz parametry scukrzania. Na całym świe-
cie, również i w Polsce, wzrasta zainteresowanie syropami, stanowiącymi enzyma-
tyczne produkty hydrolizy skrobi. W związku z tym w Centralnym Laboratorium
Przemysłu Ziemniaczanego przebadano preparat amyloリティczny Amylopol-P (otrzy-
mywany w Polsce w skali technicznej) celem stwierdzenia możliwości zastosowania
go do produkcji nowych asortymentów syropów ziemniaczanych. Przeprowadzono
badania mające na celu określenie wpływu różnych parametrów na końcowe efek-
ty scukrzania przy użyciu tego preparatu, w tym — wpływu początkowego stop-
nia scukrzania krochmalu, dawki enzymu, czasu scukrzania enzymatycznego oraz
systemu scukrzania.

METODY BADAŃ

W pracy stosowano następujące metody badania enzymów, używane w Cen-
tralnym Laboratorium Przemysłu Ziemniaczanego.

1. **Oznaczenie aktywności α -amylaz.** Stosowano metodę ozna-
czania aktywności enzymów upłynniających skrobię, podaną nam przez Instytut
Przemysłu Fermentacyjnego w Warszawie, która określa aktywność w jednostkach
AS/g lub ml. Jednostka AS równa się takiej ilości enzymu, która rozszczepia 1 g
skrobi do dekstryn w ciągu 1 godz. przy 30°C, pH 4,7. Metodę powyższą stoso-
wano do oznaczenia aktywności enzymu upłynniającego oraz preparatu amyloli-
tycznego Amylopol-P.

2. **Praktyczne oznaczanie zdolności enzymatycznego scukrzania skrobi.** Scukrzanie skrobi przy użyciu Amylopolu-P prowadzono metodą kwas—enzym i enzym—enzym.

Metoda kwas—enzym polega na dalszym scukrzaniu soku konwertorowego, otrzymanego podczas hydrolizy kwasowej krochmalu w syropiarni. Stosowano soki o scukrzaniu 15-35 DE, gęstości 32-34° Bx i pH 5,7-6,1. Sok wstępnie scukrzony scukrzano dalej przy użyciu Amylopolu-P, stosując różne dawki enzymu i temp. 53-58°C. Przebieg scukrzania śledzono przez kilka dni, pobierając próbki do oznaczania wzrastającej wartości DE. Oznaczenie DE wykonywano wg PN-70/A-74701 [1].

Przy sposobie enzym—enzym wstępne upłynnianie przeprowadzono za pomocą holenderskiej α -amylazy — Tenase. Upłynniano mleczko krochmalowe o gęstości ok. 33° Bx, w temp. 70-85°C przez 1 godz. Koniec upłynniania badano reakcją jodową (barwa pomarańczowa do ceglastej). Otrzymywano upłynniony sok od DE 12-22. Sok ten scukrzano dalej Amylopołem-P, tak jak przy metodzie kwas—enzym.

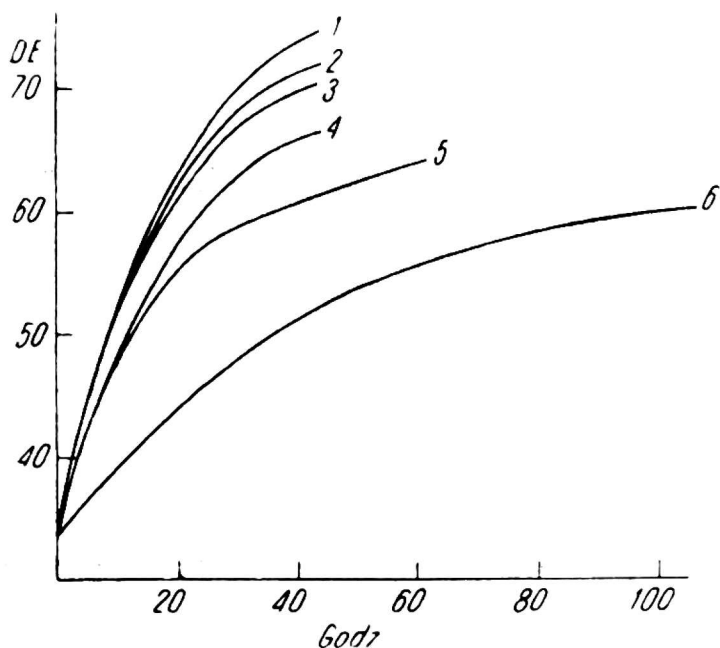
3. **Oznaczanie glukozy i maltozy w hydrolizatach.** Zawartość glukozy i maltozy oznaczano zmodyfikowaną metodą Steinhoffa [2]. Modyfikacja metody Steinhoffa polegała na tym, że zamiast oznaczania jodometrycznego wytrąconego tlenku miedziawego, rozpuszczonego w kwasie solnym, oznaczano tlenek miedzi pośrednio wg metody Schoorla Regenboga [2].

BADANIE DZIAŁANIA PREPARATU AMYLOPOL-P PRZY SCUKRZANIU METODĄ KWAS—ENZYM

Badania te miały na celu dobranie odpowiednich parametrów do produkcji syropów enzymatycznie scukrzonych. W celu określenia optymalnej do scukrzania dawki Amylopolu-P przebadano przebieg scukrzania hydrolizatu kwasowego o DE 33,5, Bx 38,5, pH 5,7, stosując różne dawki preparatu. Scukrzanie przeprowadzono w temp. 55-57°C. Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunku 1.

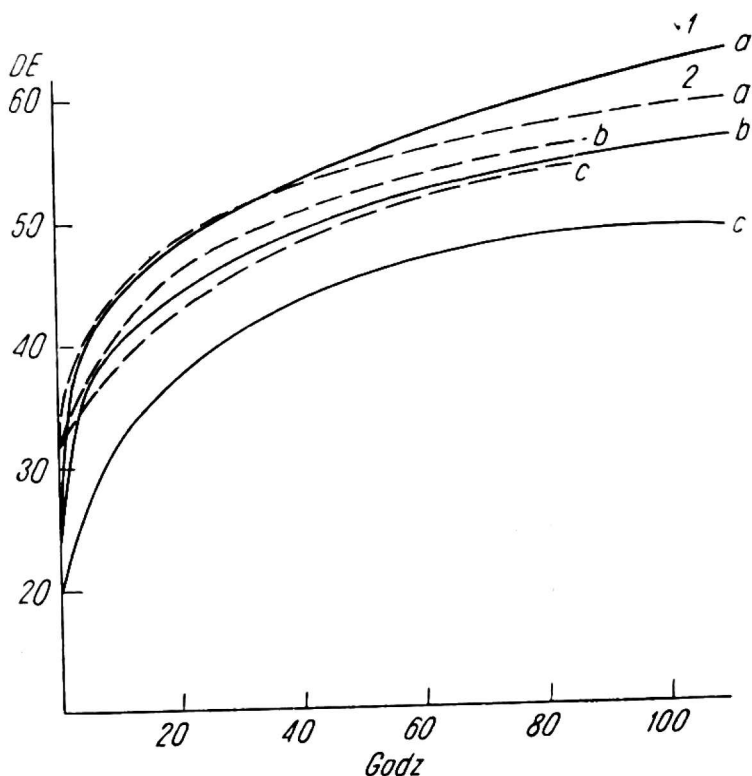
Krzywe z rysunku 1 wyraźnie wskazują, że wielkość dawki enzymu ma znaczny wpływ na szybkość i stopień scukrzania. Przy większych dawkach preparatu enzymatycznego scukrzanie zachodzi szybciej i w większym stopniu. Następnie określono wpływ początkowego stopnia scukrzania na dalszą hydrolizę Amylopołem-P. Do scukrzania użyto dwóch soków konwertorowych po różnych okresach hydrolizy kwasowej. Soki te do neutralizacji użyto węgla sodowego do pH ok. 6. Parametry tych soków podano w tabeli 1.

Do scukrzania soków konwertorowych stosowano następujące dawki preparatu enzymatycznego Amylopol-P: 52, 35 i 24 AS/100 g s.s. soku. Scukrzanie enzymatyczne prowadzono w temp. 55-57°C. Wyniki otrzymane podczas scukrzania enzymatycznego zestawiono w tabeli 2. Podczas scukrzania następował stopniowy wzrost DE, uzależniony od dawki enzymu, czasu scukrzania i początkowego stopnia scukrzania soku (rys. 2). Z rysunku 2 wynika, że niskie dawki enzymu



Rys. 1. Zależność stopnia scukrzenia od dawki preparatu enzymatycznego Amylopol-P: 1 — 260, 2 — 210, 3 — 160, 4 — 100, 5 — 45 i 6 — 25 AS/100 g s.s. soku
 Abb. 1. Abhängigkeit des Verzuckerungsgrades von der Gabe des enzymatischen Präparates Amylopol-P: 1 — 260, 2 — 210, 3 — 160, 4 — 100, 5 — 45, 6 — AS/100 g TM des Saftes

(b, c) dla obu soków dają niskie scukrzenia. Przy najniższej dawce enzymu (c) widać wyraźnie, że niskie scukrzenie początkowe powoduje również odpowiednio najniższe scukrzenie końcowe. Przy najwyższej dawce enzymu (a) okazuje się, że



Rys. 2. Wpływ początkowego stopnia scukrzenia i dawki preparatu Amylopol-P na dalszą hydrolizę soku konwertorowego: 1 — sok I (DE 19,3); 2 — sok II (DE 31,9); a — 52, b — 35 i c — 24 AS/100 g s.s. soku
 Abb. 2. Einfluss des anfänglichen Verzuckerungsgrades und der Gabe des Präparates Amylopol-P auf weitere Hydrolyse des Konvertersaftes: 1 — Saft I (DE 19,3), 2 — Saft II (DE 31,9); a — 52, b — 35, c — 24 AS/100 g TM des Saftes

Tabela 1

Parametry soków konwertorowych, stosowanych do dalszej hydrolizy enzymatycznej Amylopolem-P

Parameter der für weitere enzymatische Hydrolyse verwendeten Konvertersäfte

Oznaczenie	Sok I	Sok II
Gęstość °Bx	37,8	37,8
Rzeczywista sucha substancja	36,2	36,4
pH	5,7	6,1
DE	19,3	31,9

Tabela 2

Przebieg scukrzania soku konwertorowego za pomocą Amylopolu-P
 Verzuckerungsverlauf des Konvertersaftes mit Hilfe von Amylopol-P

Oznaczenia	Czas scukrza- nia godz.↓	Sok I			Sok II		
		(AS/100 g s.s. soku)			dawka Amylopolu-P		
		52	35	24	52	35	24
1	2	3	4	5	6	7	8
Bx		37,8	37,8	37,8	37,8	37,8	37,8
pH		5,9	5,9	5,9	6,1	6,1	6,1
DE		19,3	19,3	19,3	31,9	31,9	31,9
Glukoza (% w s.s.)	0	6,7	6,7	6,7	10,7	10,7	10,7
Maltoza (% w s.s.)		20,8	20,8	20,8	35,3	35,3	35,3
Wyższe cukry (% w s.s.)		72,5	72,5	72,5	54,0	54,0	54,0
Stosunek maltozy do glukozy		3,1	3,1	3,1	3,3	3,3	3,1
DE		41,0	35,5	26,2	40,7	37,2	34,9
Glukoza (% w s.s.)		12,4	10,6	8,8	15,9	13,1	12,4
Maltoza (% w s.s.)		44,3	36,7	29,7	40,2	35,4	31,1
Wyższe cukry (% w s.s.)	5	43,3	52,7	61,5	43,9	51,5	56,5
Stosunek maltozy do glukozy		3,5	3,4	3,4	2,5	2,7	2,5
DE		48,2	46,3	37,4	48,8	45,6	43,1
Glukoza (% w s.s.)		17,3	14,6	12,2	20,1	18,8	18,7
Maltoza (% w s.s.)		56,0	54,2	43,9	51,0	48,8	44,8
Wyższe cukry (% w s.s.)	20	26,7	31,2	43,9	28,9	32,4	36,5
Stosunek maltozy do glukozy		3,2	3,7	3,6	2,5	2,6	2,4
DE		48,0	45,8	39,9	51,1	47,8	45,5
Glukoza (% w s.s.)		17,9	15,9	13,7	19,9	19,0	18,8
Maltoza (% w s.s.)		51,6	49,7	44,1	52,7	50,1	46,0
Wyższe cukry (% w s.s.)	25	30,5	34,4	41,2	27,4	30,9	35,2
Stosunek maltozy do glukozy		2,9	3,1	3,2	2,6	2,6	2,4
DE		54,4	50,0	43,6	43,8	51,3	49,0
Glukoza (% w s.s.)		23,5	21,3	18,2	24,8	24,3	21,2
Maltoza (% w s.s.)		52,1	48,8	44,6	49,2	45,8	42,7
Wyższe cukry (% w s.s.)	44	24,4	29,9	37,2	26,0	29,9	36,7
Stosunek maltozy do glukozy		2,2	2,3	2,45	2,0	1,9	2,0

cd. tab. 2

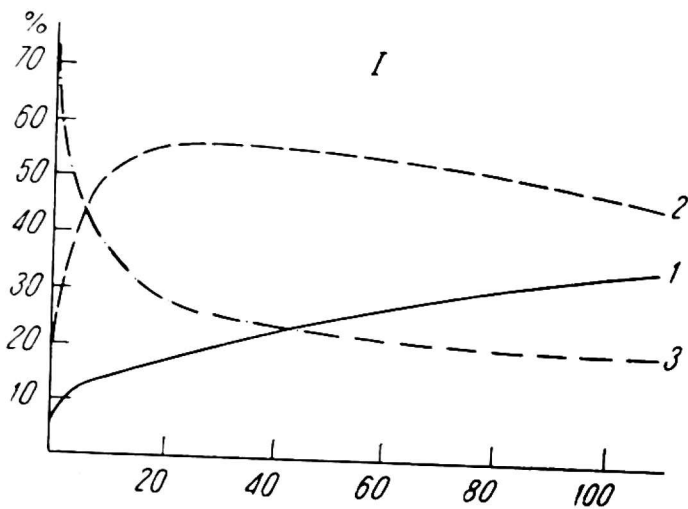
1	2	3	4	5	6	7	8
DE		57,1	52,3	47,1	55,8	53,2	50,2
Glukoza (% w s.s.)		26,0	25,0	25,6	25,6	26,0	23,5
Maltoza (% w s.s.)		52,5	48,1	37,6	51,6	44,0	47,0
Wyższe cukry (% w s.s.)	64	21,5	27,9	37,2	22,8	30,0	29,5
Stosunek maltozy do glukozy		2,0	1,9	1,5	2,0	1,7	2,0
DE		57,3	53,1	48,1	57,2	54,0	52,3
Glukoza (% w s.s.)		28,3	25,7	25,6	27,3	26,1	25,7
Maltoza (% w s.s.)		50,7	47,7	37,9	52,2	45,2	43,0
Wyższe cukry (% w s.s.)	69	21,0	26,6	36,5	20,5	28,7	31,3
Stosunek maltozy do glukozy		1,8	1,8	1,5	1,8	1,7	1,6
DE		61,0	55,9	49,9	59,2	55,9	55,8
Glukoza (% w s.s.)		30,0	25,2	27,1	29,7	26,3	28,5
Maltoza (% w s.s.)		50,0	47,8	39,0	48,0	47,2	42,4
Wyższe cukry (% w s.s.)	87	20,0	27,0	33,9	22,3	26,5	29,1
Stosunek maltozy do glukozy		1,7	1,8	1,4	1,6	1,7	1,5
DE		63,7	56,6	49,8	60,0		
Glukoza (% w s.s.)		34,6	28,8	26,6	33,7		
Maltoza (% w s.s.)		46,6	52,2	43,1	45,9		
Wyższe cukry (% w s.s.)	110	18,8	19,0	30,3	20,4		
Stosunek maltozy do glukozy		1,4	1,8	1,6	1,4		

przy niskim scukrzeniu początkowym (sok I) otrzymuje się wyższe scukrzenie końcowe niż przy wysokim scukrzeniu początkowym (sok II).

Podczas scukrzania enzymatycznego badano również zmianę składu cukrów w hydrolizacie. Wyniki przy wybranych dawkach enzymu przedstawiono na rysunku 3. Widać z niego, że krzywe zawartości glukozy nieprzerwanie wzrastają z różną szybkością, zależnie od dawki enzymu i początkowego DE. Krzywe wyższych cukrów i dekstryn ciągle opadają w mniejszym lub większym stopniu, z różnej wysokości początkowej, zależnej od stopnia scukrzenia soku konwertorowego przed rozpoczęciem scukrzania enzymatycznego. Największy spadek zawartości wyższych cukrów można zaobserwować w soku o niższym stopniu scukrzenia początkowego zadanego największą dawką enzymu (I). Krzywe maltozy mają początkowo tendencję podnoszenia się do pewnego maksimum, które zachodzi prze-

ważnie po 20-25 godz, a następnie obserwuje się powolny spadek zawartości maltozy. Maksymalna zawartość maltozy zależna jest od wielkości dawki enzymu i dochodzi do 56%.

Porównano także działanie Amylopolu-P z działaniem amylaz zagranicznych (Biozyme C, Tenase, Novo 60). Scukrzano hydrolizat kwasowy o stopniu scukrze-



Rys. 3. Zmiany składu cukrów podczas scukrzania Amylopolem-P:

I — sok o początkowym DE 19,3, dawka Amylopolu-P 52 AS/100 g s.s. soku; II — sok o początkowym DE 31,9, dawka Amylopolu-P 24 AS/100 g s.s. soku; 1 — glukoza, 2 — maltoza, 3 — cukry wyższe

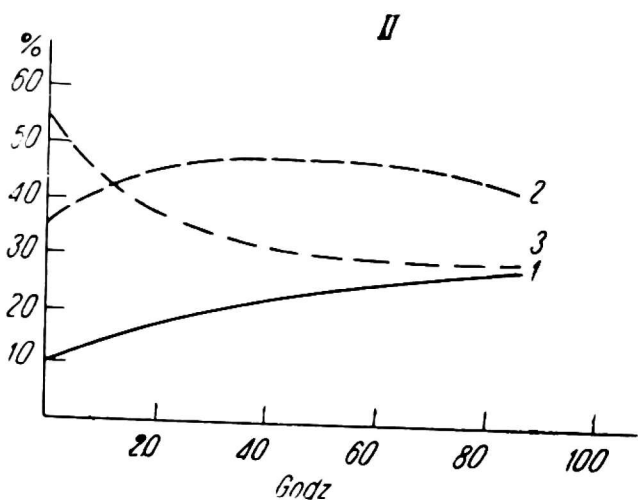
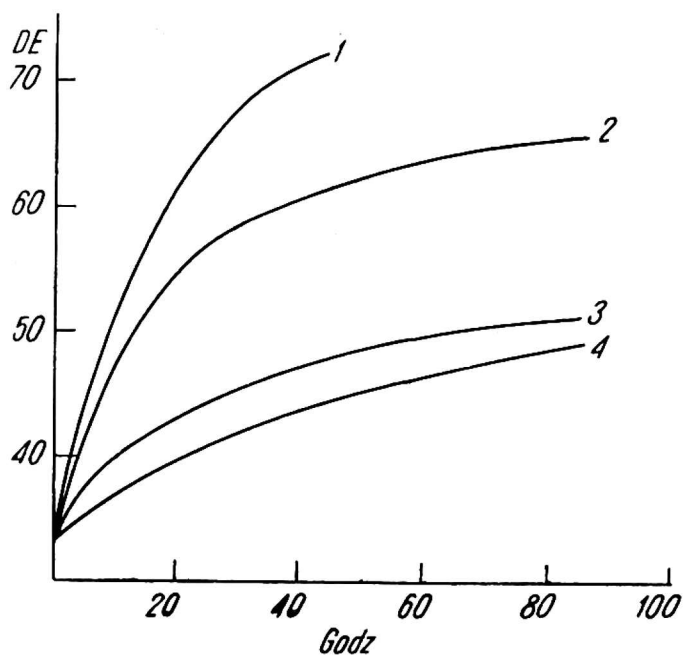


Abb. 3. Veränderung der Zusammensetzung von Zuckern im Laufe der Verzuckerung mit dem Präparat Amylopol-P: I — Saft mit anfänglichem DE 19,3, Amylopol-P-Gabe 52 AS/100 g TM des Saftes; II — Saft mit anfänglichem DE 31,9, Amylopol-P-Gabe 24 AS/100 g TM des Saftes; 1 — Glukose, 2 — Maltose, 3 — höhere Zucker

nia 33,5 DE. Scukrzanie przeprowadzono możliwie podobnymi dawkami enzymów (AS). Stopniowy wzrost DE przy zastosowaniu różnych enzymów przedstawiono na rysunku 4, z którego wynika, że Amylopol-P przy stosowanych dawkach wykazuje bardzo szybki i znaczny wzrost DE. Biozyme C scukrza skrobię powyżej 60° DE, jednak po dłuższym czasie scukrzania, natomiast Tenase i Novo 60 przy stosowanych dawkach dają scukrzenie do 50 DE.

BADANIE DZIAŁANIA PREPARATU AMYLOPOL-P PRZY SCUKRZANIU METODĄ ENZYM—ENZYM

Badanie miało na celu porównanie działania Amylopolu-P przy systemie kwas—enzym z działaniem Amylopolu -P przy systemie enzym—enzym. Wstępne scukrzanie skrobi przeprowadzono enzymem Tenase, otrzymując sok o gęstości



Rys. 4. Porównanie Amylopolu-P z amylazami zagranicznymi: 1 — Amylopol-P (210 AS/100 g s.s. soku); 2 — Biozyme C (210 AS/100 g s.s. soku); 3 — Tenase (250 AS/100 g s.s. soku); 4 — Novo 60 (180 AS/100 g s.s. soku)

Abb. 4. Vergleich von Amylopol-P mit ausländischen Amylasen: 1 — Amylopol-P (210 AS/100 g TM des Saftes); 2 — Biozyme-C (210 AS/100 g TM des Saftes); 3 — Tenase (250 AS/100 g TM des Saftes); 4 — Novo 60 (180 AS/100 g TM des Saftes)

31,2° Bx i scukrzeniu 18,5 DE. Do dalszego scukrzenia soków zastosowano dwie dawki Amylopolu-P (52 i 22 AS/100 g s.s. soku). Scukrzenie prowadzono w temp. 55-57°C. Wyniki otrzymane podczas scukrzenia zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Przebieg scukrzenia metodą enzym-enzym przy zastosowaniu Amylopolu-P
Verzuckerungsverlauf nach dem Enzym-Enzym-System bei der Anwendung von Amylopol-P

Oznaczenia	Czas scukrzenia godz.	Dawka Amylopolu-P (AS/100 g s.s. soku)		Czas scukrzenia godz.	Dawka Amylopolu-P (AS/100 g ss.)	
		52	22		52	22
Bx		31,2	31,2			
DE		18,5	18,5		64,2	58,1
Glukoza (% w s.s.)		—	—		32,3	24,7
Maltoza (% w s.s.)	0	—	—	59	53,4	55,2
Wyższe cukry (% w s.s.)		—	—		14,3	20,1
Stosunek maltozy do glukozy		—	—		1,9	2,2
DE		54,1	48,3		66,4	60,5
Glukoza (% w s.s.)		13,7	13,3		36,8	27,9
Maltoza (% w s.s.)		57,5	57,8		49,4	55,3
Wyższe cukry (% w s.s.)	16	28,8	28,9	81	13,8	16,8
Stosunek maltozy do glukozy		2,2	4,3		1,35	1,9
DE		59,8	58,0			
Glukoza (% w s.s.)		25,9	16,7			
Maltoza (% w s.s.)		26,2	60,2			
Wyższe cukry (% w s.s.)	39	17,9	23,1			
Stosunek maltozy do glukozy		2,2	3,6			

Jak wynika z danych tabeli 2 i 3, przy metodzie enzym—enzym scukrzanie następuje szybciej niż w metodzie kwas—enzym. Stosunek maltozy do glukozy jest także nieco wyższy przy metodzie enzym—enzym.

Wyniki otrzymane z badań nad działaniem Amylopolu-P wykorzystano w CLPZ do otrzymywania różnego rodzaju syropów. Otrzymano m. in. próby wielkolaboratoryjne syropu wysokomaltozowego oraz duże (ponad 20 t) partie informacyjne syropu wysokoscukrzanego o DE ok. 60.

LITERATURA

- [1] PN-70/A-74701: Przetwory skrobiowe. Metody badań produktów hydrolizy krochmali.
- [2] Karl Rauscher: Metody badań środków spożywczych. 2, 177—178. 1956.
- [3] Syrop wysokoscukrzony i sposób jego wytwarzania. Patent USA 3, 285, 776, 1966.
- [4] Zestaw enzymów i sposób wytwarzania niekrystalizującego wysokoscukrzanego syropu. Patent USA 3, 329, 578, 1967.
- [5] Kujawski M., Nowotny F.: Wpływ sposobu upłynniania skrobi na przebieg jej docukrzania enzymatycznego. Roczn. Tech. i Chem. Żywn. 1970, 19, 103—121.
- [6] Palmer T. J.: Process Biochemistry, May 1970, 23—24.
- [7] Triegubow N. N., Gałkina G. W.: Otrzymywanie syropu maltozowego z zastosowaniem fermentów mikroorganizmów. Sacharn. Prom. 1972, nr 2, 58—60.

M. Gżеськовяк, R. Качмарек, M. Ремишевски

ВЛИЯНИЕ РАЗНЫХ ФАКТОРОВ НА ОСТАТОЧНОЕ ОСАХАРИВАНИЕ (РВ) А ТАКЖЕ СОСТАВ САХАРИДОВ В КРАХМАЛЬНЫХ ГИДРОЛИЗАТАХ ПРИМЕНЯЯ ПЛЕСНЕВЫЙ АМИЛОЛИТИЧЕСКИЙ ПРЕПАРАТ

Резюме

Как известно, во время энзиматического осахаривания крахмала можно приобрести гидролизаты с разным составом сахаридов. Этот состав можно регулировать в зависимости от потребностей, применяя соответствующие энзимы, а также параметры осахаривания. Во всем мире, а также и в Польше, увеличивается интерес к патокам, составляющим энзиматические продукты гидролиза крахмала. В связи с тем в Центральной Лаборатории Крахмалоперерабатывающей Промышленности обследовано амилолитический препарат Амилополь-П, полученный в Польше по техническому масштабу, с целью констатации возможности применения его в производстве новых ассортиментов картофельных паток. Проведено исследования с целью констатации влияния разных параметров на конечные эффекты осахаривания при помощи того препарата, кроме того влияния начинающей степени осахаривания (РВ) крахмала, дозы энзима, времени и температуры энзиматического осахаривания, а также системы осахаривания. Подтверждено, что Амилополь-П, в отношении скорости осахаривания и достигнутого (РВ) не уступает соответствующим ему зарубежным препаратам. Высшее начинающее осахаривание дает, как правило, высшую окончательную степень осахаривания.

Низшие дозы энзима вызывают низшее осахаривание, особенно проявляется это при низшем начинающем осахаривании гидролизатов.

Значение РВ и содержание глюкоза во время гидролизата непрерывно возрастают с разной скоростью, зависимой от дозы энзима и начинающего РВ. Содержание мальтоза имеет вначале тенденцию к повышению до некоторого максимум, которое происходит преимущественно после 20-25 часов осахаривания. При системе осахаривания энзим—энзим можно получить высшее соотношение мальтоза до гклюкоза чем в системе кислота—энзим.

Вышеизложенные исследования для получения патоки так в лабораторном масштабе, как и в полутехническом.

M. Grześkowiak, R. Kaczmarek, M. Remiszewski

DER EINFLUSS VERSCHIEDENER FAKTOREN AUF DEN VERZUCKERUNGSGRAD (DE) SOWIE DER ZUCKERZUSAMMENSETZUNG IN STÄRKEHYDROLYSATEN BEI ANWENDUNG EINER AMYLOLYTISCHEN PILZAMYLAASE

Z u s a m m e n f a s s u n g

Wie schon bekannt ist, können bei enzymatischer Stärkeverzuckerung Hydrolysate von verschiedener Zuckerzusammensetzung erhalten werden.

Diese Zusammensetzung kann in Abhängigkeit vom Verwendungszweck durch Anwendung verschiedener Enzyme sowie Verzuckerungsparameter entsprechend reguliert werden.

Auf der ganzen Welt, wie auch in Polen, wächst das Interesse für aus Produkten der enzymatischen Stärkehydrolyse erhaltenen Sirupe.

Aus diesem Grunde wurde im Zentrallaboratorium der Stärkeindustrie das amylolytische Präparat, Amylopol-P, untersucht welches in Polen hergestellt wird, um dessen Anwendungsmöglichkeit zur Produktion neuerer Stärkesirupsortimente festzustellen.

Es wurden Untersuchungen zwecks Feststellung des Einflusses verschiedener Parameter auf den Endverzuckerungseffekt mittels der oben genannten Präparate durchgeführt, ausserdem wurde der Einfluss des anfänglichen Stärkeverzuckerungsgrades (DE) der Enzymmenge, der Zeit und der Temperatur der enzymatischen Verzuckerung, sowie der Verzuckerungsart festgestellt.

Es wurde gefunden, dass Amylopol-P, in Beziehung auf die Verzuckerungszeit und den erlangten DE, den entsprechenden ausländischen Präparaten in nichts nachsteht.

Ein höherer anfänglicher Verzuckerungsgrad gibt meistens einen grösseren Endverzuckerungsgrad.

Geringere Enzymmengen verursachen eine niedrigere Verzuckerung, was besonders bei einem anfänglichen niedrigen Verzuckerungsgrad des Hydrolysates bemerkbar ist.

Der DE-Wert und der Dextrose-Gehalt wachsen während der Hydrolyse ununterbrochen mit verschiedener Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Enzymmenge und dem anfänglichen DE-Wert.

Der Maltosegehalt wächst anfänglich bis zu einem bestimmten Maximum, welches überwiegend nach 20—25 Stunden enzymatischen Verzuckerung erhalten wird.

Bei dem Verzuckerungssystem: „Enzym—Enzym“ kann man einen höheren Maltosegehalt erhalten als bei „Säure-Enzym“.

Obengenannte Untersuchungen wurden zur Gewinnung von Sirupen sowohl auf laboratoriumsmässigem Wege, wie auch im halbtechnischen Masstab verwertet.