

Adatok az ipari keményítőszörpök és cukrok összetételéről, különös tekintettel a dextrin-maltóz-glükóz arányra. I.**

LUTTER BÉLA és SZENTJÓBI OTTÓ
Megyei Minőségvizsgáló Intézet, Debrecen

Érkezett: 1956. szeptember 10.

Közélelmezési, édesipari és egyéb ipari vonatkozásban a keményítők hidrolízis termékei az utóbbi két évtizedben egyre nagyobb és nagyobb szerephez jutottak. Ezt a megállapítást azonban sajnós a hazai viszonyokra nem lehet minden további nélkül alkalmazni, mert ezek a termékek nálunk még ma is meglehetősen mostoha elbánnásban részesülnek. A dextrinnek és a szörpnek (kapillárszörp, bonbon szörp, stb.) legnagyobb fogyasztója külföldön az édesipar, ahol már régóta nem mint pótanyagot tekintik azokat, hanem mint járulékos, kiegészítő és minőségjavító céllal alkalmazzák. Ha azonban végignézzük a hazai rendeleteken és szabványokon, melyek az élelmiszeripari termékek előállítását, minőségét stb.-t szabályozzák, egyöntetűen az a szemlélet mutatkozik, mely szerint a keményítő hidrolízis termékei pótanyagok, alkalmasak arra, hogy egyes termékeket olcsóbbá tegyenek stb. ... sok példával lehet bizonyítani ennek az ortodox álláspontnak a helytelenségét. Ezek közül kettőt kívánok megemlíteni, hogy ezekkel mint tipikus példákkal kellőképpen jellemezhessem milyen lényeges szerepet kaphatnak ma már a minőségjavítás terén éppen e produktumok. A fagylaltok előállításánál nálunk tilos a keményítőszörp használata, pedig külföldi kísérletek beigazolták, hogy lényegesen simább, kellemesebb ízű, egyenletesebb terméket lehet nyerni keményítőszörp alkalmazásával, s további nagy előnye még az, hogy nem fedi el az eredeti aromát és tovább raktározható. A tejes fagylaltoknál megakadályozza az α -laktóz kikristályosodását, ami köztudomásúlag a raktározott tejes fagylaltok „homokossá” válását okozza. Egy másik példa — az alkoholmentes üdítőitaloknál való felhasználás — ugyancsak jellemző éppen arra, hogy nem pótanyagként, hanem minőségjavítás céljából alkalmazzák a keményítőszörpöt. Külföldön ma már el sem képzelhető megfelelő minőségű üdítőital készítése keményítőszörp nélkül, mert elsősorban ez adja meg a fényét és a kellő konszisztenciáját az italnak, és ugyancsak igen alkalmas az a tulajdonsága, hogy kb. félszer olyan édes, mint a sacharóz és így kevésbé nyomja el az ital eredeti (pl. valamely gyümölcs) ízét és aromáját.

**A Magyar Kémikusok Egyesülete V. Országos Konferenciáján (Pécsett) elhangzott előadás. (Szerk.)

Ezek, de még számos más példák is kellőképpen érzékeltethetik, hogy miért szükséges változtatnunk régi elavult álláspontunkon, s nem megnehezíteni, de könnyíteni, sőt propagálni kell a keményítőszörp és cukor minél szélesebb körű felhasználását.

A kérdés megoldásának természetesen egyik előfeltétele az, hogy az ipar megfelelő és változatos, a felhasználás céljaihoz alkalmazkodó minőségben legyen képes előállítani a szörpöt és a cukrot. Sajnos e tekintetben nálunk még igen sok a javítanivaló. Nem kívánok itt a tárgyi nehézségekkel — elavult gépi berendezés stb. — foglalkozni. Bennünket elsősorban a hidrolízis menete, lefolyása érdekel, mint ami elsődlegesen befolyásolja a késztermék minőségét és összetételét. Ezért az alkalmazott technológia felülvizsgálatának első lépéseként a hidrolízis menetének részletes vizsgálatát tűztük ki feladatul annál is inkább, mert erre vonatkozóan még a külföldi irodalomban is csak egészen szűk szavú közlések találhatók.

Vizsgálataink első része — amit itt ismertetni kívánok — üzemi összehasonlító vizsgálat sorozatokból áll. Módszerünk a következő volt: három sorozatot (chargeot) vizsgáltunk úgy, hogy a betáplálástól kezdődően a hidrolízis folyamata alatt 5 percenként mintát vettünk a konverterből, ily módon nyomon követtük a hidrolízis lefolyását. Az egyes mintákon a szokásos kémiai elemzésekön kívül papírkromatográfiás vizsgálatot is végeztünk. A dextroz, dextrin, fajsúly stb. meghatározásokhoz a szokványos, illetve szabványos módszereket alkalmaztuk, ezeket tehát itt nem kívánom felsorolni, de részletesebben kell szólnom a papírkromatográfiás vizsgálatokhoz használt módszerről.

Az alkalmazott papíros és oldószer keverék: a rendelkezésünkre álló négyféle papíros közül, előzetes kísérleteink alapján a Machery-Nagel 214. sz. sűrű szövésű papíros felelt meg a legjobban, ha oldószer-keveréknek butanol-piridin-benzol-víz elegyét használtuk (5-3-1-3 arányban). Az oldószer vándorlási sebessége ezen a papíron meglehetősen lassú, de ez a körülmény kedvezően befolyásolja a komponensek szétválását. Ezzel a papírral és oldószerrel kaptuk a legelősebb, aránylag jól elkülönült foltokat. A foltok széthúzása egyszeri futtatással nem elégséges, ezért ismételt háromszoros futtatást alkalmaztunk (ún. nyújtott kromatografálás,) 25 C°-on, $\pm 2^\circ$ eltéréssel. 52 cm hosszú és 26 cm széles íveket használtunk, ami lehetővé tette, hogy egy-egy ívre 9 foltot vigyünk fel egymástól 2,5 cm távolságra.

Előhívó: egyszerű cukrok és oligosaccharidok (glükosacharidok) színjelzésére sokféle reagens használatos, s ezek közül néhány előkísérlet után legmegfelelőbbnek az anilin-difenilaminos reagenst találtuk (4—4%-os alkoholos oldat), melyhez foszforsavat is adtunk.

Ennek a reagensnek a használata azzal a hátránnyal jár, hogy a bepermetezés, illetve szárítás után egy órán belül ki kell értékelni a foltokat, mert hosszabb állás után a papíros beszórt része megkékül, s megnehezíti a foltok felismerését. Ezzel szemben bizonyos mérvű előnye, hogy a foltok színe alapján lehetőség nyílik azok differenciálására, legalább is abból a szempontból, hogy a glükóz-csoport négyes szinatomján levő OH szabad-e vagy sem (1—4 és 1—6 kötésű polisaccharidok). Erről Schwimmer és Bevenue ismertetett vizsgálatokat, melyek azt igazolták, hogy a difenilaminos reagenssel kapott kék, illetve zöldessárga színárnyalatok a polisaccharidok struktúrájára jellegzetesek annyiban, hogy ha valamely glükosaccharidban a 4-es szinatomon levő OH csoportok glükózid kötésben vannak, akkor ezek a fenti reagenssel beszórva kék színnel jelentkeznek, míg a 4-es szinatomok OH csoportjának szabadon léte zöldes, zöldessárga színt idézett elő. A reagensnek ez a viselkedése a mi vizsgálatainknál is megmutatkozott abban, hogy a glükóz-foltok, melyeket ismert oldat rácseppentésével azonosítani tudtunk, minden esetben zöldessárga színárnyalatban jelentkeztek, míg a maltóznak megfelelő foltok mind g kékek voltak.

Ereményeink: Mint már fentebb említettem, három különböző sorozatot vizsgáltunk, végig követve a hidrolízis folyamatát. A sorozatok (charge-ok) közötti különbözőség a nyomás-változásban volt: az I-gyel jelölt burgonyacukor sorozatnál a nyomás erősen ingadozó volt, s elérte időnként a 2 atmoszférát is, míg a II-vel jelölt burgonyacukor sorozatnál a nyomás állandóan 1,5 Atü volt. A magasabb nyomás hatása kirívóan jelentkezik a dextrin-tartalom gyorsabb csökkenésében. A táblázatunkból, valamint a táblázat adatai alapján szerkesztett görbéken jól látható a dextrinnek gyorsabb csökkenése az I-gyel jelzett burgonyacukor charge-ban. Jellemző, hogy ennél a charge-nál a közvetlen redukálócukor-tartalom — amit a külföldi irodalom dextróz equivalensnek (DE) jelez — már az 55—60-ik percben eléri a maximumot, és ettől kezdve változatlan marad a hidrolízis további 50 percen keresztül.

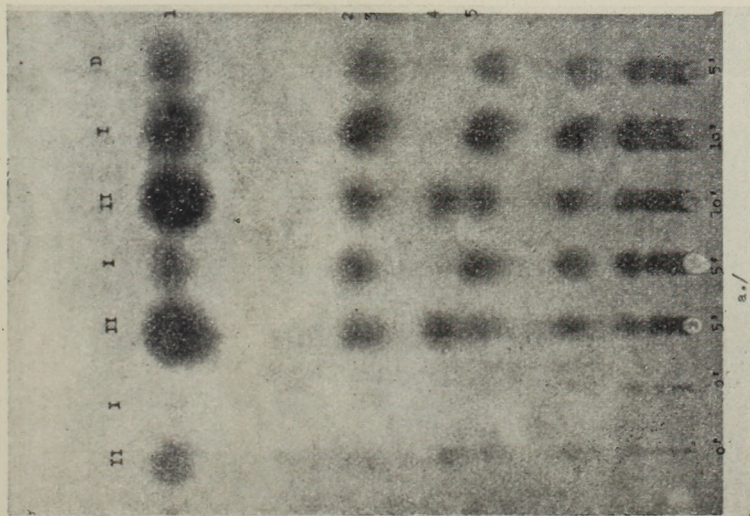
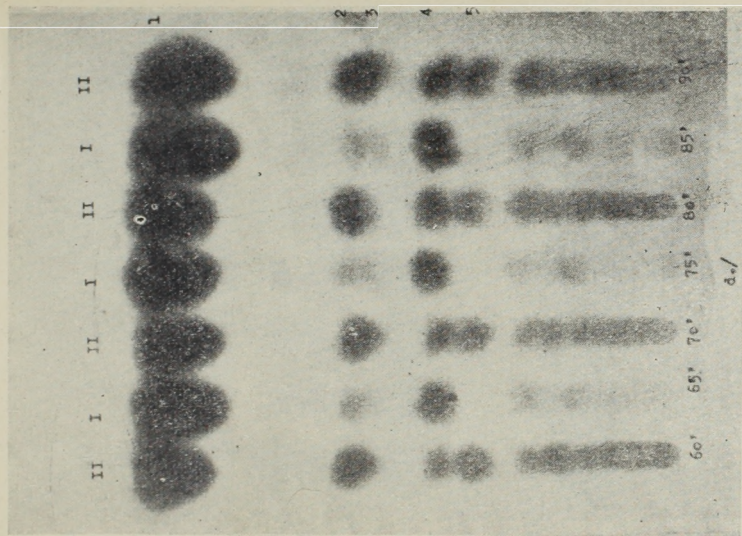
Alacsonyabb és főként állandó nyomás fokozatos és egyenletebb hidrolízist eredményez, kisebb mérvű barnulással, ami a lé könnyebb és jobb tisztítását is lehetővé teszi. Minden esetre eredményeinkből annyi bizonyosnak látszik, hogy magasabb nyomások alkalmazása esetén felesleges a 110—120 perces hidrolízis.

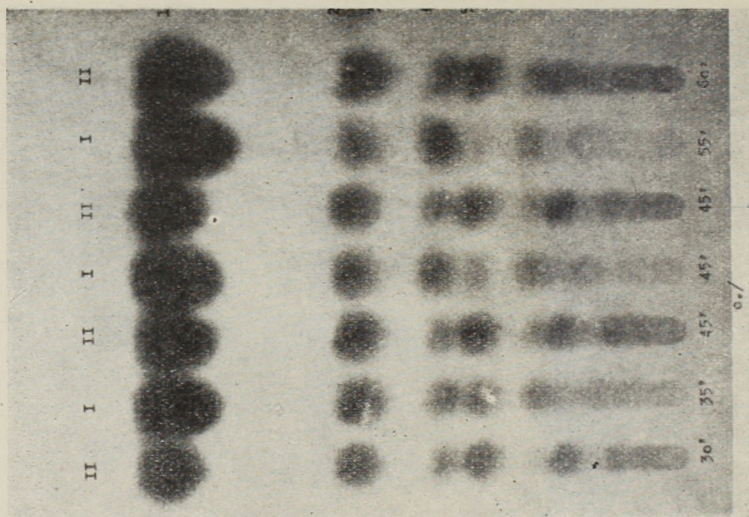
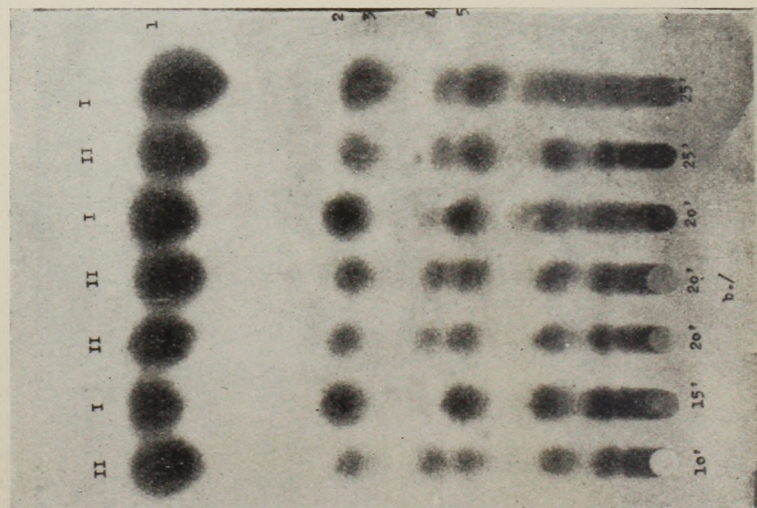
* Az 5 perces mintákról felvett kromatogramok hasonlóképpen jól érzékeltetik a kétféle technológiai különbözőségét. A kromatogramok kiértékelésével kapcsolatban a következőket kell megemlíteni: A kromatogramok 1 és 2-es foltjait minden kétséget kizáróan azonosítani tudtuk, mint glükózt és maltózt. Az előbbi zöldessárga szín-

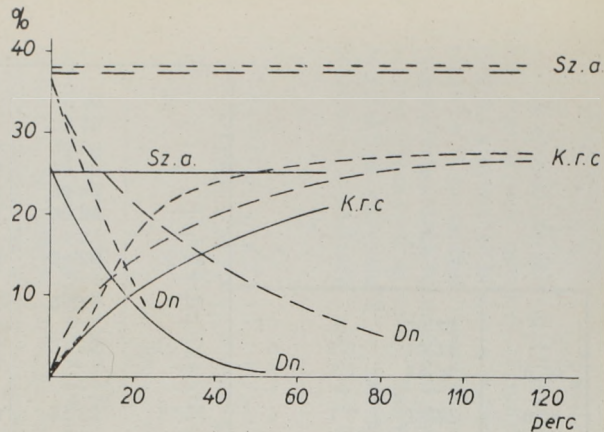
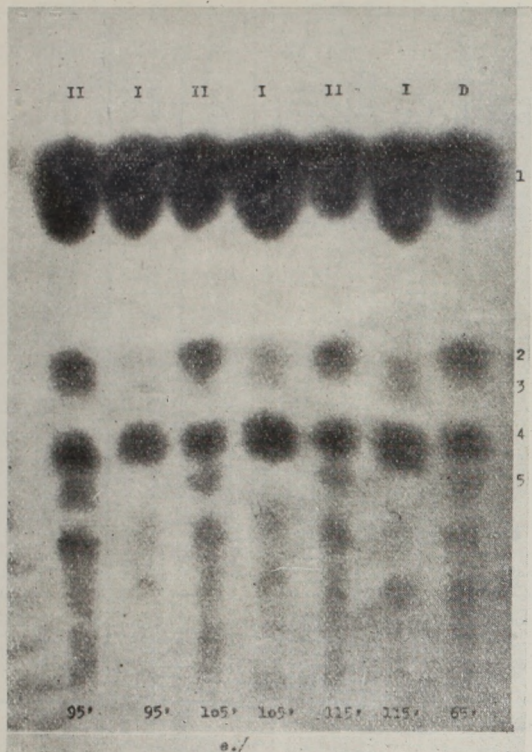
nel jelentkezett, míg a maltózfoltok színe kék volt. A glükóz már az első 5 percben megjelent, s ettől kezdve végig, mint a legnagyobb mennyiségben jelenlevő komponens szerepelt. A maltóz viselkedése viszont másképp mutatkozik, mert ennek növekedése, illetve csökkenése más és más a kétféle hidrolízis folyamán. A I-gyel jelzett sorozatban — melynél magasabb és ingadozóbb volt az uralkodó nyomás — a maltóz már a 10-ik percben erőteljes folttal jelent meg, de az 55-ik perctől kezdve erősen csökkent és a 105—115. percben már csak egészen halvány folt jelezte kismennyiségű jelenlétét. A II-vel jelzett sorozatban viszont a maltóz mennyiségének egyenletes növekedését jól lehet követni az erősödő foltokon; némi csekély csökkenés e sorozatban csak a hidrolízis legvégén észlelhető.

Figyelemreméltó, hogy az I-es sorozatnál az 55-ik percben közvetlen a maltóz alatt új zöldessárga színű halvány folt (3-as) jelenik meg, ami azután végig kíséri a maltózt. Színét tekintve 1—6 kötésű glükosaccharid, melynek pontos azonosítása még nem történt meg (feltehetőleg malto-triose). Érdekes az ezután következő 4-es és 5-ös foltok viselkedése is. A 4-es folt a II-vel jelzett sorozatban már az 5-ik percben megjelenik, s fokozatosan erősödve megmarad a hidrolízis végéig, míg az I. jelzett magasabb nyomású sorozatban csak a 20-ik percben kezd jelentkezni. Az 5-ös folt pedig kezdetben mindkét sorozatnál jelen van, de az I-es sorozatnál már a 65-ik perctől kezdve eltűnik, míg a II-es sorozatban halványan bár, de még a hidrolízis végén is kimutatható. Nyilvánvaló, hogy itt a keményítő egy, savval nehezebben hidrolizálható komponenséről van szó, melynek azonosítása a következő feladatunk lesz. E foltok azonosítását annál is inkább fontosnak tartjuk, mert e komponens, vagy komponensek jelenléte különösen a szörpök minőségére gyakorol befolyást.

Az 5-ös folt után következő foltcsoportok megfelelő széthúzása az általunk alkalmazott módszerrel már nem volt megfelelő, a farokképződést nem kerülhettük el. Igen valószínű, hogy e csoportokban azok a hidrolízis termékek jelentkeztek, melyek struktúra és molekula nagyság szempontjából igen közel esnek egymáshoz. Ezek jobb szétválasztására más módszer kidolgozása szükséges, s az azonosítás csak modell kísérletekkel lesz megvalósítható. Egy figyelemre méltó körülményt azonban még meg kell említeni e foltcsoporttal kapcsolatban: az I-gyel jelzett sorozatban, melyben a 35-ik perctől kezdve dextrin nem volt már jelen mérhető mennyiségben, e foltcsoport is ugyanakkor jelentősen elhalványult, míg ez az elhalványulás — ami nyilvánvalóan a mennyiségek csökkenését jelzi — a II-vel jelzett sorozatnál csak a 90-ik perc után következik be, de ismét egybeesik a dextrin eltűnésével.







- - - - - Burgonyacukor I
 - - - - - " II
 ————— Dextrose

Burgonyakeményítő savas hidrolízisének sorozat
kromatogramjai

I = magasabb (változó) nyomású
sorozat

II = állandó nyomású sorozat

D = dextrose sorozat

a = 0 — 10 perc

b = 10 — 25 perc

c = 30 — 60 perc

d = 60 — 90 perc

e = 95 — 115 perc

I. táblázat
Burgonyakeményítő savas hidrolízise

Idő perc	Burgonyacukor I				Burgonyacukor II				Dextróz			
	Sorszám	Atü	Közv. red. cukor%	Dextrin %	Sorszám	Atü	Közv. red. cukor %	Dextrin %	Sorszám	Atü	Közv red. cukor %	Dextrin %
0	1	0	—	—	3	0,7	—	—	1	0,2	2,31	—
5	2	1,2	3,03	29,24	4	1,1	8,18	—	2	0,8	3,18	18,82
10	3	1,8	6,30	25,39	5	1,4	9,86	26,13	—	—	—	—
15	4	2,0	10,22	20,07	—	—	—	—	3	1,4	5,45	16,68
20	5	2,2	16,23	11,90	6	1,5	12,13	22,77	4	1,7	9,17	11,43
25	6	2,0	19,57	7,67	7	1,5	14,17	20,64	5	1,8	12,30	7,03
30	—	—	—	—	8	1,5	16,13	17,29	—	—	—	—
35	7	1,6	22,49	—	—	—	—	—	6	1,9	15,41	2,71
40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
45	8	2,0	24,26	—	9	1,5	17,93	13,64	7	1,5	18,27	0,74
50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
55	9	1,8	25,06	—	—	—	—	—	8	1,4	19,01	0,20
60	—	—	—	—	10	1,5	21,75	10,21	9	1,3	19,24	—
65	10	2,0	25,47	—	—	—	—	—	10	ki	20,23	—
70	—	—	—	—	11	1,5	23,26	6,34	—	—	—	—
75	11	1,6	25,60	—	—	—	—	—	—	—	—	—
80	—	—	—	—	12	1,5	24,32	5,08	—	—	—	—
85	12	1,7	25,73	—	—	—	—	—	—	—	—	—
90	—	—	—	—	13	1,5	25,39	—	—	—	—	—
95	13	1,7	25,89	—	14	1,5	25,39	—	—	—	—	—
100	—	—	—	—	15	1,5	25,60	—	—	—	—	—
105	14	1,8	25,89	—	16	1,5	26,00	—	—	—	—	—
110	—	—	—	—	17	ki	26,16	—	—	—	—	—
115	15	ki	26,11	—	18	ki	26,28	—	—	—	—	—

ÖSSZEFOGLALÁS

A szerzők által végzett kísérletsorozatokról kitűnik, hogy a glükóz mennyisége növekvő hidrolízis tartam és kisebb mérvű nyomás (hőfok) emelésével bizonyos határon belül gyakorlatilag alig változik, legalább is burgonyakeményítő esetén. A közbeeső hidrolízis-termékek (oligo-saccharidok) mennyisége viszont nagymértékben függ az alkalmazott nyomástól és időtől. Szerzők további — főként laboratóriumi méretekben elvégzendő — kísérletekkel kívánják felderíteni a kapcsolatot a végtermék minősége és az alkalmazott technológia közt.

ДАнные СОСТАВА ПРОМЫШЛЕННЫХ КРАХМАЛЬНЫХ СИРОПОВ И САХАРОВ В ОСОБЕННОСТИ ОТНОШЕНИЕ ДЕТРИНАМАЛЬТОЗЫ И ГЛЮКОЗЫ. I.

B. Лутер и О. Сентйóби

На основе производственных исследований авторами удалось установить, что в известных границах при испытании картофельного крахмала, количество глюкозы почти не изменяется при увеличении периода гидролиза и при повышении давления (температуры).

А количество промежуточных продуктов гидролиза (олиго-сахариды); наоборот в высшей степени зависит от периода гидролиза и от примененного давления. Авторы дальнейшими лабораторными исследованиями желают выяснить связь качества готового продукта с примененной технологией.

ANGABEN ÜBER DIE ZUSAMMENSETZUNG DER STÄRKESYRUPE UND ZUCKER MIT BESONDERER RÜCKSICHT AUF DAS VERHÄLTNIS VON DEXTRIN-MALTOSE-GLUCOSE I.

B. Lutter und O. Szentjóbi

Aus den von den Verfassern durchgeführten Versuchsreihen geht hervor, dass sich die Menge der Glucose durch ansteigende Zeitdauer der Hydrolyse und geringere Druck- (Temperatur) erhöhung innerhalb gewisser Grenzen praktisch kaum ändert. Die Menge der Zwischenprodukte der Hydrolyse (Oligosaccharide) jedoch hängt in hohem Masse von dem angewandten Druck und der Zeitdauer ab. Die Autoren beabsichtigen durch weitere Laboratoriumsversuche den Zusammenhang zwischen der Qualität des Endproduktes und der angewandten Technologie klarzustellen.

SOME DATA ON THE COMPOSITION OF INDUSTRIAL STARCH-SYRUPS AND SUGARS, WITH PARTICULAR CONSIDERATION TO THE PROPORTION OF DEXTRINE — MALTOSE — GLUCOSE

B. Lutter and O. Szentjóni

The partial acid hydrolysis of potato starch on industrial scale, followed by paper-chromatogramms leads to a series of oligosaccharides, but the main products are glucose and maltose. The quantity of the glucose is not significantly influenced by the pressure and time within the industrial circumstances, but the presence of maltose, maltotriose and other glucosaccharides depends greatly on the technology employed. Further investigations will follow concerning the composition of the end-products.

DONNÉS SUR LES COMPOSITIONS DES SIROPS DE FÉCULES ET DES SUCRES INDUSTRIELS, EN CONSIDÉRATION SPÉCIALE DE LA PROPORTION DE DEXTRINE-MALTOSE-
— GLUCOSE

B. Lutter et O. Szentjóni

Selon des expériences successives faites par les auteurs, il se dégage qu'entre certaines limites la quantité de la glucose — au moins dans le cas de la fécule de pommes de terre, — se change pratiquement à peine par l'augmentation du temps de l'hydrolyse et de la pression (température). Au contraire la quantité des produits intermédiaires de l'hydrolyse (oligo-saccharides) dépend de la pression et du temps appliqués dans une très grande mesure. Avec des expériences laboratoires ultérieures les auteurs exigent à éclaircir la connexion entre la qualité du produit final et la technologie appliquée.

IRODALOM

- (1) Roeder, H. : Stärke. 6./12. 298. 303. 1954.
- (2) Illies, R. : Zucker u. Süßw. 7./17. 715—17. 1954.
- (3) Partridge, S. M. : Biochem. J. 42./2. 238—253. 1948.
- (4) Buchan, J. L. és Savage, R. I. : The Analyst. 77. 401—406. 1952.
- (5) Ulmann, M. : Makromol Chem. 10./3. 221—234. 1953.
- (6) Horrocks, R. H. : Nature. 164. 444—445. 1949.
- (7) Forsythe, W. G. C. : Nature. 161. 239—240. 1948.
- (8) Peat, S., Whelan, W. J. és Bailey, J. M. : J. of the Chem. Soc. II. 1422—27. 1953.
- (9) Whelan, W. J., Bailey, J. M. és Roberts, P. J. P. : J. of the Chem. Soc. II. 1293—1304. 1953.
- (10) Baum, H. és Gilbert, G. A. : Chemistry and Industry. 17. 489—490. 1954.
- (11) Vámos Endréné : Métn. Továbbképző Int. 2482. 1954.
- (12) Schwimmer, S és Bevenue, A. : Science. 123/3196. 543. 1956.