

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

LUTTER BÉLA, SZENTJÓBI OTTÓ és BARTHA LÁSZLÓNÉ
Megyei Minőségvizsgáló Intézet, Debrecen

Erkezett: 1957. március 19.

A keményítő ipari savas hidrolízise alatt a glükóznak kétségtelenül túlsúlyban mutatkozó képződése mellett az alkalmazott technológiától függően több mellékreakció is lezajlik és ezek eredményeként a végeredményekben a glükóz mellett más hidrolizátumok, illetve polimerizátumok — pl. oxymetilfurfurol, huminsavak, illetve a glükóz reszintetizálásából keletkezett oligoszaharidok — is megtalálhatók. A hidrolízis lefolyása azonban annyira összetett, hogy arról ma még világos képet alkotni nem tudunk annak ellenére, hogy már *Fischer* (1) közel 60 évvel ezelőtt megfigyelte és azonosította az izomaltóz képződését glükózból sósav jelenlétében és azóta számos kutató vizsgálta a keményítő savas hidrolízisét. Ez idő szerint a savas hidrolízis lefolyását általában úgy tekinthetjük, hogy elsődlegesen glükóz molekulák hasadnak le, de 1—6 kötésű di és oligoszaharidok képződése is együtt jár ezzel (2).

Tekintettel arra, hogy a keményítőszörpök édesipari szempontból és egyéb vonatkozásban történő minősítését, illetve felhasználási lehetőségét elsősorban a jelenlevő magasabbrendű cukrok (oligoszaharidok) és dextrinek mennyisége befolyásolja, szükségesnek mutatkozott az, hogy az ipari gyártás folyamán előállított készítményeket e szempontból vegyük vizsgálat alá. Közleményünk első részében (3) a burgonyacukor és a kristályos dextroz gyártásmenetének (egy üzemben, üzemi körülmények között történő hidrolízis folyamatának) vizsgálatáról adtunk számot. E vizsgálataink eredményei és a fent felvázolt probléma helyes értékelése céljából a nagyiparilag előállított szörpök (kappillár szirup, keményítőszörp) fázis vizsgálatainak elvégzését is indokolták. Ezeket a vizsgálatokat, illetve azok eredményeit ismertettük e közleményünkben.

Az alább leírt két vizsgálatsorozatban — az előbbiekhöz hasonlóan (3) — analitikai és papírkromatografiás elemzéseket

* A közlemény I. része ezen folyóirat II. kötetében (5-6 füzet 247 oldal 1956.) jelent meg (szerk.).

végeztünk párhuzamosan, az általunk előírt üzemi viszonyok mellett vett mintákon. Az első sorozatnál az üzemi nyomást állandóan 1,5 Atü-n tartva csak a savkoncentrációt változtattuk, míg a második sorozatnál azonos mennyiségű sav jelenlétében különböző üzemi nyomás mellett végrehajtott hidrolízis közben vett minták képezték a vizsgálat anyagát.

Üzemi viszonyok és mintavételezés

A nyomás a konverterben a hidrolízis folyamán mindig azonos volt (A sorozat I és II: 1,5 Atü; B sorozat I: 2,8 Atü és II: 2,0 Atü). Sajnos, a kazán rendkívül egyenetlen gőzleadása és változó nyomása miatt a bekeverésnél a gőz élessége (hőfoka) gyakran változott, ami a keményítő kezdeti feltáródását erősen ingadozóvá tette. Ez a magyarázata annak, hogy — pl. a kisebb nyomású charge-ok hidrolízis időtartama változott, holott a nyomás és a savkoncentráció ennél a sorozatnál azonos volt. (A sorozat I és II.) Ez a körülmény kissé bizonytalanná tette az üzemeltetést, főként a hidrolízis befejezését illetően.

A konverterbe betáplált 10 q keményítőhöz az első 3 sorozatnál (A; I) 4 kg 66 Bé-fokos kénsavat használtunk. Ez — 22 Bé-fokos keményítőtejét véve alapul — 0,2% savkoncentrációnak felel meg a légszáraz keményítőre számítva. A másik 3 sorozatnál (A; II) 3 kg 66 Bé-fokos kénsavat használtunk; 0,15% savkoncentráció. Ez utóbbi savmennyiségeket használtuk a B; I és II sorozatok chargeainál is. A hidrolízis végét a szokásos jódpróbával ellenőriztük. Az A; I sorozatnál a hidrolízis megszüntetése a jódpróba megszokott színének elérésekor történt. Ezzel ellentétben az A; II sorozatnál kissé hamarabb megszakítottuk már a hidrolízist; a hidrolízis befejezése után ugyanis — az üzemi körülmények következtében — a semlegesítőben történő lefúvatás kb. 10—15 percet vett igénybe, ami alatt a hidrolízis természetesen tovább folytatódott. Az első sorozatnál a hidrolízist a 22. percben befejezve (I. táblázat: 1d), a közvetlenül redukáló cukortartalom 6,49% volt, de a lefúvatása után 8,48%-ra emelkedett. Nyilvánvaló tehát, hogy az adott üzemi körülmények mellett csak abban az esetben kaptunk kellő mértékben hidrolizált, de még nem túlzottan magas glükóz tartalmú híg levet, ha az eddig szokásos jódpróba időpontot előbbre hoztuk.

Az első mintát („zéró idő”) mindig a bekeverés befejezésekor vettük s ezután a megjelölt időközökben (5—10 perc) megismételtük a mintavételt. E sorozat-mintákon kívül mintákat

vettünk még a teljesen készre gyártott szörpökből is. Ez utóbbiak a tekintetben hasonlíthatók a gyártási folyamat A és B sorozataival, hogy azok charge-aiból tevődnek össze. A mintákat a mintavétel után azonnal 20 C° alá hűtöttük le a további hidrolízis megakadályozása céljából. A közömbösítést, technikai okokból, a helyszínen nem végezhettük el.

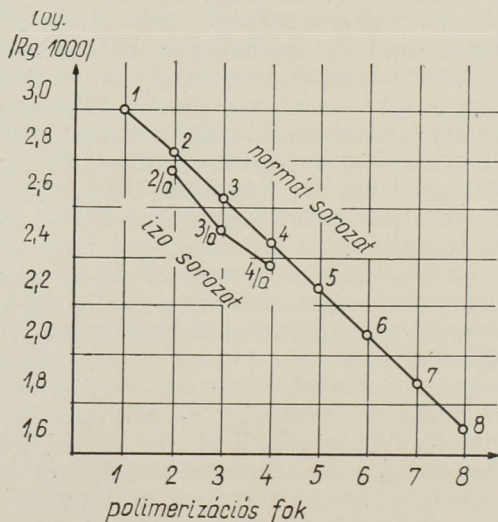
Vizsgálati eredmények

Az I. táblázat a kémiai analízis eredményeit tartalmazza. Az eredmények azt mutatják, hogy állandó nyomás mellett a magasabb, 0,2%-os savkoncentráció több glükózt és maltózt (közvetlen redukálócukor) eredményez, ellentétben az alacsonyabb 0,15%-os savkoncentráció sorozattal, ami általában szegényebb közvetlen redukálócukor tartalommal. Feltehető, hogy ez egyben a nagyobb szénatomszámú ún. oligoszaharidok nagyobb mennyiségét is jelzi. Ezt a papírkromatográfiás vizsgálatok is alátámasztják (lásd alább). Az I. táblázat C és D jelzésű sorozatmintái — melyek a már kész burgonyakeményítő szörpök mintái — kerekén 6% közvetlen redukálócukor tartalom különbséget mutatnak. Ez is azt indikálja, hogy kevesebb glükózt és maltózt, de több oligoszaharidot tartalmazó szörp gyártásához az eddigtilt kismértékben különböző technológiára van szükség.

Külön kell foglalkoznunk a papírkromatográfiás vizsgálataink eredményeivel, melyek bizonyos vonatkozásban figyelemre méltóak. E vizsgálatokhoz itt is csak úgy, mint az előbbi vizsgálatainknál (3) *Machery—Nagel* 214. sz. papirozt használtunk s az oldószer ugyancsak butanol-piridin-benzol-víz elegye volt (5 : 3 : 1 : 3 tf.%), és háromszori futtatással dolgoztunk. Előhívóként az anilindifenilaminos reagenst használtuk foszorsavval savanyítva, ami lehetővé tette azt, hogy a *Schwimmer* és *Bevenue* szerinti elválasztással (4) az 1—4 és 1—6 glükozidkötésű oligoszaharidokat részben megkülönböztethessük.

Igen figyelemre méltó az, hogy a papírkromatográfiás vizsgálataink alapján az egyes sorozatok között kvalitatív szempontból feltűnően eltérő jelenséget nem találtunk. Mivel a munkamódszerünk tökéletesen azonos volt az első közleményünkben leírt vizsgálatával, a foltszámozást azonosnak vehetjük. Ezeknél a mintáknál is az 1., 2., 4. és 5. foltok minden esetben jól kialakulnak. A 3. folt viszont nem észlelhető. A 4. folt kezdetben halványan jelenik meg és a 7-el jelzett sorozat kivételével ez a jelenség mindegyik sorozatra érvényes. Meg kell említenünk a 7. jelzésű sorozatnál (I. táblázat, B; I.) a 3. folt (a maltóz alatt,

ez idő szerint nem azonosított) már a hidrolízis kezdetekor is észlelhető. Az is jellemző, hogy ennél a sorozatnál — ahol a legmagasabb nyomásokat alkalmaztuk — általában minden egyes folt már az 5 perces mintákban is igen erőteljesen jelentkezett. Ezzel kapcsolatban azonban azt is meg kell említenünk, hogy a nyújtott kromatográfiával elkülöníthető foltok, melyek az Rg alapján 9, növekvő glükózmaradékot tartalmazó oligoszaharidokig jellemzőek, a keményítőszörp minden egyes hidrolizátum mintájában kisebb-nagyobb mértékben kimutathatók papírkromatográfiáson.



A nyújtott papírkromatográfiával kapott kromatogramokon a megjelent és jól észlelhető 9 foltnak az azonosítását az ismeretes módon végeztük az Rf, illetve Rg értékük alapján (4, 5, 6). E szerint ugyanis a polimerhomologok Rf értékeinek logaritmususa és a polimerizációs fok lineáris kapcsolatban vannak. Ugyancsak hasonló kapcsolat áll fenn az RM és Rg értékek logaritmususa és a polimerizációs fok között is. Ezen az alapon a vizsgálataink során kapott értékeket átszámítva a következő eredményeket kaptuk:

Ismeretes, hogy a kromatogramokon a foltok Rf, illetve Rg értékei nem abszolút értékek s igen erősen függenek a kísérleti körülményektől (hőfok stb.), továbbá a kísérőanyagok minőség-

Keményítő-szörp hidrolízis fázis-vizsgálatainak analitikai eredményei:

Sorozat	Sor-szám	Idő	Atü	Fajsúly	Közv. red. cukor %	Dextrin	Jegyzet
A I	1a	0	1,5	1,137	1,81	4,17	0,2% H ₂ SO ₄ keményítő sz. a-ra számítva
	1b	10	1,5	1,137	4,01	29,05	
	1c	15	1,5	1,137	4,96	30,01	
	1d	22	1,5	1,137	6,49	28,31	
	1e	ki	1,5	1,137	8,48	25,95	
	2a	0	1,5	—	—	—	
	2b	10	1,5	1,141	3,21	29,70	
	2c	15	1,5	1,141	4,11	30,48	
	2d	20	1,5	1,141	5,06	31,13	
	2e	25	1,5	1,141	5,95	30,90	
	2f	30	1,5	1,141	6,80	29,60	
	3a	0	1,5	—	—	—	
	3b	10	1,5	1,145	3,70	26,22	
	3c	15	1,5	1,143	4,69	27,20	
	3d	20	1,5	1,143	5,79	28,01	
3e	25	1,5	1,140	6,75	26,20		
A II	4a	0	1,5	—	—	—	0,15% H ₂ SO ₄ keményítő sz. a-ra számítva
	4b	10	1,5	1,144	2,35	23,29	
	4c	20	1,5	1,144	4,21	27,53	
	4d	25	1,5	1,143	4,93	28,10	
	4e	30	1,5	1,145	5,93	28,00	
	4f	35	1,5	1,144	6,62	27,48	
	5a	0	1,5	—	—	—	
	5b	10	1,5	—	—	—	
	5c	20	1,5	1,143	3,14	27,75	
	5d	25	1,5	1,142	3,94	32,75	
	5e	30	1,5	1,142	4,43	31,47	
	5f	35	1,5	1,140	5,40	31,02	
	6a	0	1,5	—	—	—	
	6b	10	1,5	1,132	1,63	21,35	
	6c	20	1,5	1,129	3,01	28,58	
	6d	25	1,5	1,131	4,03	27,81	
	6e	35	1,5	1,131	5,11	28,91	
	6f	40	1,5	1,131	5,95	25,39	
B I	7a	0	2,8	1,139	6,99	29,57	0,15% H ₂ SO ₄ keményítő sz. a-ra számítva
	7b	5	2,8	1,139	9,79	24,75	
	7c	10	2,8	1,139	13,80	19,34	
B II	8a	0	2,0	1,140	2,35	24,28	0,15% H ₂ SO ₄ keményítő sz. a-ra számítva
	8b	5	2,0	1,140	4,15	29,30	
	8c	10	2,0	1,140	5,17	31,75	
	8d	ki	2,0	1,143	7,59	30,72	
C	Kész szörp		—	—	27,38	—	átlag 82% sz. a.
	Kész szörp		—	—	30,11	—	átlag 82% sz. a.
D	Kész szörp		—	—	21,46	—	átlag 80% sz. a.
	Kész szörp		—	—	23,98	—	átlag 88% sz. a.

gétől is. Tekintettel azonban arra, hogy a kísérleteinket teljesen azonos körülmények között végeztük, a fenti táblázat szerinti azonosítás, legalább is bizonyos mértékig, megbízható.

Nem érdektelen, ha az előző közleményünkben a burgonyacukroknak és dextróznak, és a keményítősörpnek itt ismertett papírkromatográfiás eredményeit a fenti táblázat alapján összehasonlítjuk:

II. táblázat

Mono-, di- és oligoszaharidok R_g értékei

Szaharidok	R _g	Log (R _g X 1000)
Glükóz	1,00	3,00
Maltóz	0,67	2,82
Izomaltóz	0,57	2,75
Maltotrióz	0,43	2,63
Izomaltotrióz	0,32	2,50
Maltotetraóz	0,28	2,45
Izomaltotetraóz	0,23	2,36
Maltopentaóz	0,18	2,26
Maltohexaóz	0,11	2,08
Maltoheptaóz	0,07	1,88
Maltononaóz	0,05	1,70

Az előző közleményben szereplő dextróz-sorozatnál a glükóz a hidrolízis kezdetekor már mutatkozik s mennyisége a folt növekedése alapján ítélve jelentősen növekszik végig a hidrolízis egész menetében. A kezdeti kromatogramon ezenkívül még a maltóz, maltotrióz és a maltotetraóz is kimutatható, míg az izomaltóz csak 5 perc, az izomaltotrióz pedig csak a 20. perc múlva jelentkezik. Érdekes, hogy a 30. percben a maltózfolt kettéválni látszik, amiből egy másik cukor jelenlétére lehet következtetni, ennek azonosítása azonban még nem sikerült.

A burgonyacukor első sorozatánál a kromatogramok hasonlóak az előbbiekhöz, vagyis a glükóz megjelenésekor már észlelhető a maltóz, maltotrióz és maltotetraóz is, de itt csak a 15. percben jelenik meg az izomaltóz, izomaltotrióz és az izomaltotetraóz. A maltóz kettéválása pedig csak az 55-ik percben mutatkozik. A burgonyacukor másik sorozatánál, mikor állandó nyomást alkalmaztunk (1,5 Atü) a hidrolízis kezdetekor megjelent már a glükóz, maltóz, izomaltóz és a maltotrióz, sőt a maltóz alatt az eddig még nem azonosított folt is halványan mutatkozott.

A keményítősörp sorozatainak kromatogramjai pedig első-sorban abban különböznek az előzőktől, hogy ezeknél az azonosítható ún. normál sorozat (glükóz, maltóz, maltotrióz, malto-

tetraóz, maltopentaóz, maltoheptaóz és maltononaóz) minden egyes tagja megjelenik a gyártás folyamán. A keményítősörp A és B sorozatai közt viszont szembetűnő különbség az, hogy az izosorozat azonosítható tagjai az A sorozatban (alacsonyabb nyomás) csak a hidrolízis végén jelennek meg, míg a B sorozatnál ezek már a hidrolízis kezdetén is kimutathatók.

E megfigyelések arra a következtetésre vezetnek, hogy nagyüzemi gyártásnál elsősorban a konverter-nyomás és savkoncentráció változtatásával helyes a szörpök kívánt minőségét beállítani, illetve a túlnagy savkoncentrációt és főleg a 2Atü-nél magasabb nyomást kerülni kell, ha dextrinokban és oligoszaharidokban magas, de glükózban viszonylag alacsony tartalmú szörpöket kívánunk nyerni.

A rendelkezésünkre álló nagyszámú (több mint félszáz) kromatogram és az analitikai eredmények részletes feldolgozására a későbbiekben fog sor kerülni.

IRODALOM:

- (1) Fischer, E.: Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 3687, 1890; 28, 3024, 1895.
- (2) Ulmann, M.: Makromol. Chem. 10/3, 221, 1953.
- (3) Lutter B., Szentjóbi O.: Ezen folyóirat II, 247, 1956.
- (4) Whelan, Bailey, Roberts: J. Chem. Soc. II, 1293, 1953.
- (5) Martin: Biochem. Soc. Symposium, 3/4, 19.0.
- (6) Bate-Smith, Westall: Biochem. Biophys. Acta. 4, 428, 1950.

ДАННЫЕ СОСТАВЫ ПРОМЫШЛЕННОЙ ПАТОКИ И САХАРА ОТНОсяЩИЕСЯ К ПРОПОРЦИОНАЛЬНОМУ СОДЕРЖАНИЮ ДЕКСТРИНА, МАЛЬТОЗЫ И ГЛЮКОЗЫ

Б. Лутер, О. Сентjóби, Л-не Барта

Из результатов подробных испытаний отдельных фаз производства патоки и из хроматографических исследований возможно установить, что правильная технология производства патоки возможна, при соответственном изменении концентрации кислоты и давления конвертера. При давлении не выше 2 атм. и при концентрации не больше 0,15% обеспечивается полный гидролиз крахмала и незначительное количество инвертного сахара, но при этом образуется достаточное количество олигосахаридов и декстрины.

ANGABEN ÜBER DIE ZUSAMMENSETZUNG DER STÄRKESYRUPE UND ZUCKER MIT BESONDERER RÜCKSICHT AUF DAS VERHÄLTNISS VON DEXTRIN—MALTOSE—GLUCOSE (II.)

B. Lutter, O. Szentjóbi, und Frau L. Bartha

Aus den Ergebnissen ausführlicher Phasenprüfungen der Stärke-syrupfabrikation, insbesondere der Analyse von chromatographischen Untersuchungen geht hervor, dass die erfolgreiche grossindustrielle Tech-

nologie der Stärkesyrupe vor allem durch entsprechende Änderung der Säurekonzentration und des Konverterdruckes verwirklicht werden kann. Bei einem Drucke von nicht über 2 Atm. und einer Säurekonzentration von 0,15% wird bei vollkommenem Abbau der Stärke verhältnismässig wenig reduzierender Zucker gebildet, während die Menge der Oligosaccharide und Dextrine sich befriedigend gestaltet.

DATA TO THE COMPOSITION OF INDUSTRIAL STARCH SYRUPS
AND SUGARS, WITH SPECIAL RESPECT TO THE RATIO
DEXTRIN-MALTOSE-GLUCOSE, II.

B. Lutter, O. Szentjóni and Mrs. L. Bartha

The results of researches into the particular phases of the manufacture of starch syrups, further the analytical data of chromatographic investigations proved that the proper large-scale production of starch syrups may be controlled mainly by the adequate adjustment of the acid concentration and of the pressure in the converter. Namely, at a pressure not exceeding 2 atmospheres and at an acid concentration of 0,15%, under a complete decomposition of starch, relatively small amounts of reducing sugars form whereas a satisfactory quantity of oligosaccharides and dextrines is produced.

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

B. Lutter, O. Szentjóni et Mme L. Bartha

Par les résultats de l'analyse des phases de la fabrication des sirops de fécule, et particulièrement par ceux de l'analyse des examinations chromatographiques, on parvient à la conclusion que, dans la grosse industrie de sirops de fécule, la technologie juste peut être réalisée, en premier lieu, par la modification appropriée de la concentration de l'acide et de la pression dans le converteur. A une surpression de moins de 2 atmosphères et à une concentration de l'acide de 0,15%, se forme, outre la décomposition entière du fécule, une proportionnellement faible quantité de sucre réduisant, tandis que la quantité des oligosaccharides et des dextrines soit suffisante.