

Дослідження впливу ступеня розріджування крохмалю на кінетику зцукрювання гідролізатів до мальтози

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

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

Вивчено кінетику процесу ферментативного зцукрювання гідролізатів крохмалю у виробництві мальтозних сиропів. Встановлено залежність кінцевого глюкозного еквіваленту мальтозних сиропів від ступеню розріджування крохмалю.

Ключові слова: крохмаль, мальтозний сироп, ферменти, розріджування, зцукрювання

Изучена кинетика процесса ферментативного осахаривания гидролизатов крахмала в производстве мальтозных сиропов. Установлена зависимость конечного глюкозного эквивалента мальтозных сиропов от степени разжижения крахмала.

Ключевые слова: крахмал, мальтозный сироп, ферменты, разжижение, осахаривание.

The kinetics of the process of enzymatic saccharification of starch hydrolysates in the production of maltose syrups were studying. The dependence of the final glucose equivalent of maltose syrups on the degree of liquefaction of the starch.

Keywords: starch, maltose syrup, enzymes, liquefaction, saccharification.

На сьогодні в Україні значний інтерес викликає технологія продуктів гідролізу крохмалю виробництво та застосування яких значно зросли. Попит на крохмальну патоку, глюкозні, мальтозні та глюкозно-фруктозні сиропи з кожним роком зростає, що стимулює дослідження, пов'язані з удосконаленням та інтенсифікацією технології їх отримання.

Мальтозні сиропи використовуються для виготовлення варення, джемів, алкогольних і безалкогольних напоїв (лікерів, сиропів, фруктових вод та ін.). У готових виробках мальтозні сиропи запобігають кристалізації сахарози і сприяють утворенню однорідної структури. Високомальтозні сиропи (з вмістом мальтози понад 50%) застосовують замість частини цукру для поліпшення якості хлібопекарських виробів і консервів. Мальтозні сиропи використовуються також у виробництві

морозива, шоколаду, м'яких цукерок, кексів, різних солодких блюд, продуктів дитячого харчування [1, 2, 3, 4, 5].

У кондитерській промисловості, зокрема у виробництві карамелі, патока крохмальна використовується в якості антикристалізатора сахарози і для надання певної консистенції цукеркам. Антикристалізаційна дія патоки пояснюється тим, що високомолекулярні декстрини, які містяться в ній, підвищують в'язкість цукрового сиропу і ускладнюють кристалізацію. У загальноприйнятих рецептурах карамелі кількість карамельної патоки становить 50% до маси сухих речовин (СР) цукру. При збільшенні вмісту патоки карамельна маса повільно вивантажується з вакуум-апарату, що викликає певні ускладнення. Високомальтозні сиропи мають меншу в'язкість та надають карамельній масі кращих показників плинності, чим вигідно

відрізняються від карамельної патоки [2, 3, 4, 5].

Технологія виробництва мальтозних сиропів базується на процесі ферментативного гідролізу крохмалю. Для проведення цього процесу на сьогодні в крохмале-патоковій промисловості широко використовують амілолітичні ферментні препарати, які виявляють специфічну дію на крохмаль. Залежно від умов гідролізу (температури, показника рН, тривалості процесу, витрат та часу введення препарату) та завдяки специфічній дії ферментів можна регулювати вуглеводний склад сиропів та отримувати продукти з різним вмістом мальтози. Відомо [6, 7, 8], що для накопичення мальтози в крохмальних гідролізатах використовують ферментні препарати α -амілази, β -амілази та пуллуланизи різного походження. У сертифікатах відповідності до зцукрюючих фермент-

ТЕХНІКА & ТЕХНОЛОГІЇ

них препаратів виробники надають інформацію про вплив технологічних параметрів процесу (температури, рН середовища) на активність даних препаратів. Проте, на каталітичну дію ферментних препаратів значною мірою впливає і якість субстрату. Навіть незначні зміни вуглеводного складу гідролізату після розріджування можуть призвести до уповільнення або прискорення процесу зцукрювання.

У виробництві мальтозних сиропів крохмаль в суспензії необхідно перевести у розчинний стан шляхом температурної клейстеризації в присутності каталізатора для підготовки субстрату до зцукрювання. Оскільки фермент β -амілаза, як і інші зцукрюючі ферменти, не може каталізувати гідроліз клейстеризованого крохмалю через його високу в'язкість, а також тому, що β -амілаза здатна відщеплювати молекулу мальтози лише від нередуковального краю, який утворюється в місці розриву α -1,4-глюкозидного зв'язку, необхідно попередньо провести розріджування клейстеризованого крохмалю [6, 7, 8]. В отриманому розрідженому гідролізаті який має низьку в'язкість легше проходять подальші процеси розриву крохмальної молекули до утворення кінцевих продуктів зцукрювання.

Відомо [6, 7], що клейстеризований крохмаль розріджується ферментами значно швидше нативного. Для досягнення мінімальних втрат крохмалю та отримання сиропу з гарними фільтраційними властивостями необхідно повністю клейстеризувати всі зерна крохмалю, в тому числі дрібні. Температура клейстеризації дрібних зерен крохмалю 120...140 °C [6, 7]. В процесі клейстеризації значно зростає в'язкість, що ускладнює проведення процесу розріджування. Тому, з метою зниження в'язкості та уникнення ретроградації амілози, технологічний процес на

виробництві організують таким чином, щоб клейстеризація крохмалю супроводжувалась його розріджуванням. Враховуючи ці фактори, на ряді крохмале-патокових комбінатів країн СНД, для виробництва мальтозних сиропів застосовують комбіновану двостадійну кислотну-ферментативну схему розріджування, яка передбачає проходження процесів клейстеризації та розріджування за високих температур в присутності кислоти на першій стадії, та з використанням ферментних препаратів, що мають низький поріг термостабільності, на другій стадії дорозріджування. Ця схема має суттєві недоліки [7]. Вона дозволяє отримати гідролізат з гарними фільтраційними властивостями. Але в результаті жорстких умов кислотного гідролізу (висока температура і концентрація кислоти) відбуваються небажані процеси, руйнування білкових домішок крохмалю, які переходять в гідролізат, і, як наслідок, утворення барвних речовин на подальших технологічних операціях. При нейтралізації кислоти в гідролізаті утворюються мінеральні солі, які підвищують зольність. У результаті хатичної дії кислоти на зв'язки унеможливується регулювання співвідношення вуглеводів, гідролізат містить залишки молекул крохмалю різних розмірів, тоді як для зцукрювання у виробництві мальтозних сиропів бажано використовувати розріджений гідролізат, що містить продукти розщеплення усередненого розміру. Ступінь попереднього розріджування крохмалю має значний вплив на якість мальтозних сиропів, оскільки гідролізат після розріджування є субстратом для подальших ферментативних процесів за участю комплексу зцукрюючих ферментних препаратів. Через наявність в гідролізаті небажаних побічних речовин погіршується якість кінцевих мальтозних сиропів, зменшу-

ється їх вихід та вміст мальтози оскільки неможливо досягти досить повного зцукрювання крохмалю [7].

З великої кількості способів проведення ферментативного розріджування кукурудзяного крохмалю ми обрали одностадійний, який дозволяє отримати гідролізат з молекулами крохмалю усередненого розміру та має ряд переваг. Використання термостабільного ферментного препарату дозволяє проводити процес за температури 95 °C, що знижує ризик ретроградації. Даний спосіб розріджування дозволяє скоротити витрати ферментного препарату за рахунок одностадійного дозування ферменту. Та основною перевагою цього способу є те, що обладнання, призначене для кислотного способу гідролізу, може бути легко пристосоване без суттєвих додаткових витрат для ферментативного розріджування крохмалю [9, 10, 11].

Як відомо [6, 7, 8], для проведення розріджування в одну стадію необхідно використовувати в якості біокаталізатора термостабільний ферментний препарат бактеріальної α -амілази, який не втрачає активності за високих температур, що необхідні для клейстеризації дрібних зерен крохмалю. Це значно підвищує швидкість розріджування крохмалю. З широкого спектру ферментних препаратів α -амілази бактеріального походження ми обрали Alphasin T7L компанії Genencor (США), який є термостабільним ферментним препаратом з найвищою оптимальною температурою – 108 °C, і має оптимальний рН дії 5,5...7,0, що співпадає з рН крохмальної суспензії.

Ступінь попереднього розріджування крохмалю має значний вплив на якість мальтозних гідролізатів після зцукрювання. Відомо [6, 7, 8], що короткі крохмальні молекули зцукрюються β -амілазою дуже повільно, тетрасахариди ще більш резистентні до її дії, а триса-

хариди не розщеплюються зовсім оскільки цей мальтогенний фермент виявляє велику спорідненість до високомолекулярних субстратів. Тому для зцукрювання у виробництві мальтозних сиропів бажано використовувати розріджений крохмаль з якнайменшим глюкозним еквівалентом (ГЕ) після розріджування та мінімальною кількістю глюкози. Проте такий клейстер, маючи високу в'язкість (більше 2 Па·с), налипає на стінки обладнання та трубопроводів [8]. Отже, необхідно встановити оптимальне значення ГЕ після розріджування для зцукрювання крохмальних гідролізатів до мальтози.

Умови ферментативного розріджування крохмалю досліджувались в Національному університеті харчових технологій на кафедрі технології цукру та підготовки води групою науковців [9, 10, 11]. Було встановлено оптимальні параметри для даного процесу: концентрація суспензії кукурудзяного крохмалю – 30%; витрати

термостабільного бактеріального ферментного препарату α -амілази Alphasin T7L – 4 одиниці амілолітичної активності на грам сухих речовин (од.АА/г СР) крохмалю. Ступінь розріджування крохмальної суспензії має відповідати величині ГЕ 18...20%. Але дані роботи присвячені впливу ступеня розріджування крохмалю на подальше зцукрювання гідролізатів до глюкози, де в якості зцукрюючого ферменту використовували препарати глюкоамілази. А для отримання сиропів з високим вмістом мальтози на етапі зцукрювання ми використовували мальтогенні ферментні препарати. З метою уточнення результатів попередніх досліджень, нами було проведено серію дослідів для встановлення впливу ступеню розріджування крохмалю на кінетику подальшого зцукрювання гідролізатів до мальтози.

В ході досліджень готували суспензію кукурудзяного крохмалю з масовою часткою СР 30%. Для фермента-

тивного розріджування використовували ферментний препарат термостабільної бактеріальної α -амілази Alphasin T7L, який додавали у рекомендованій кількості 4 од.АА/г СР кукурудзяного крохмалю [9, 10, 11]. Для виявлення максимальної активності ферментного препарату оптимальним є значення рН 5,8, якого ми досягали шляхом додавання у субстрат 1 н розчину НСІ. Розріджування суспензії проводили в одну стадію під впливом електромагнітного поля НВЧ до різних значень ГЕ 10, 15, 23, 30%.

Для зцукрювання в отриману розріджену суспензію, охолоджену до температури 60 °С, вносили комплекс ферментних препаратів β -амілази та пуллуланази у кількостях 0,12 одиниць зцукрюючої активності на грам сухих речовин (од.ЗА/г СР) та 0,003 одиниць активності пуллуланази на грам сухих речовин (од.АП/г СР) крохмалю відповідно. Зцукрювання проводили 96 год., протягом яких відбирали проби і визначали ступінь зцукрювання за показником ГЕ. Тривалість експерименту була обумовлена поставленим нами завданням оцінити максимальне накопичення мальтози, яке можливо отримати шляхом зцукрювання даного субстрату вказаним комплексом ферментних препаратів за зазначених витрат. Для зручного представлення графічного матеріалу результати досліджень було наведено на двох графіках: **рис. 1** – графік кінетики процесу ферментативного зцукрювання гідролізатів крохмалю за перші чотири години для різних значень ГЕ після розріджування; **рис. 2** – графік кінетики зцукрювання за весь подальший період процесу.

З результатів досліджень видно, що на початку процесу зцукрювання, приріст значення ГЕ для всіх чотирьох проб відбувається з різною швидкістю (рис. 1), і через певний час (150...210 хв.) значення ГЕ практично

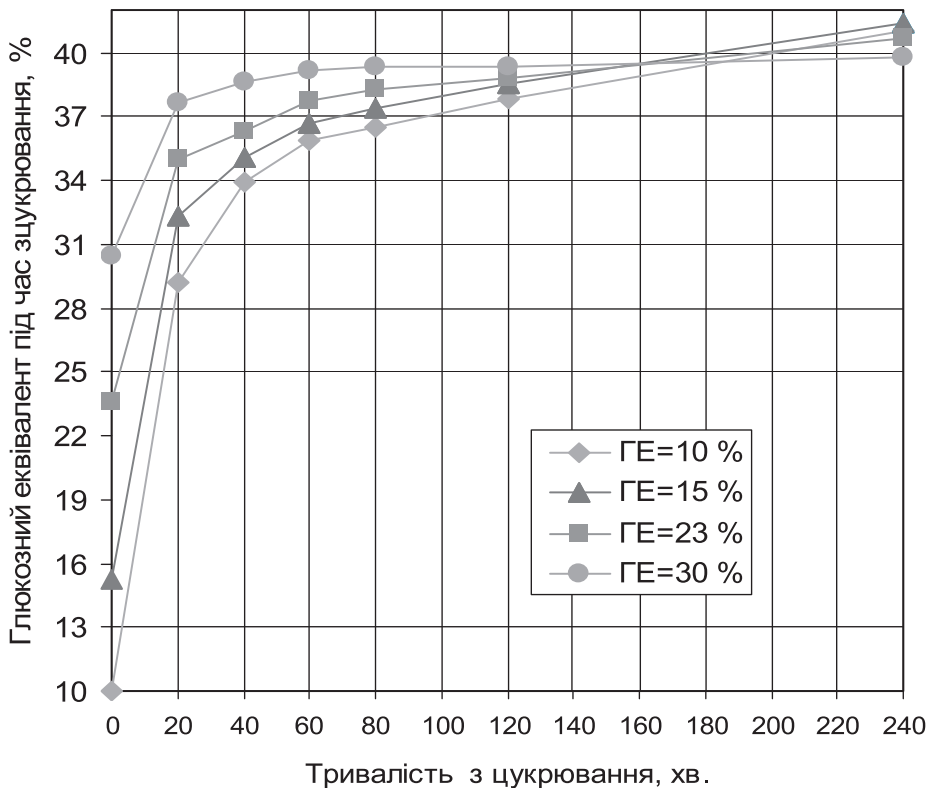


Рис. 1. Кінетика процесу ферментативного зцукрювання розріджених гідролізатів крохмалю за різних значень ГЕ після розріджування: 10; 15; 23; 30%.

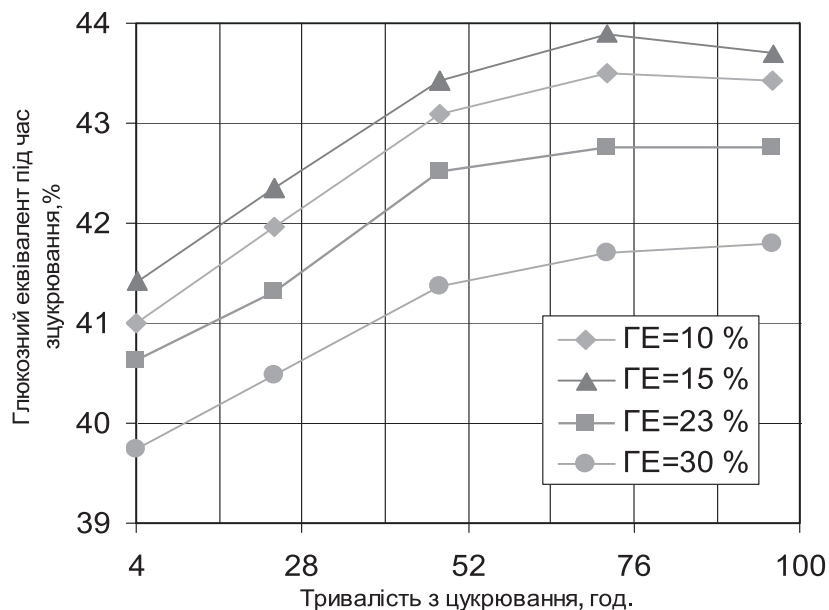


Рис. 2. Кінетика процесу ферментативного зцукрювання розріджених гідролізітів крохмалю протягом всього процесу, починаючи від 4 год. зцукрювання, за різних значень GE після розріджування: 10; 15; 23; 30%.

співпадають. При подальшому продовженні процесу зцукрювання спостерігається більший приріст показника GE тих гідролізітів, які мали менше значення GE після розріджування (GE 10; 15%) (рис. 2). Тобто зі зменшенням ступеню полімеризації молекул гідролізату після розріджування (GE 23; 30%) спостерігається зниження ступеню зцукрювання та зменшення швидкості їх розщеплення під час зцукрювання до мальтози, оскільки β -амілаза має спорідненість до високомолекулярного субстрату. Але зразки з низьким значенням GE після розріджування (10%) мають високу в'язкість клейстеру, що погіршує його контакт з ферментом та ускладнює процес зцукрювання. Крім того, зцукрювання високомолекулярного субстрату (GE 10%) ускладнюється його схильністю до ретроградації. Отже, ферментативне розріджування суспензії слід проводити до досягнення значення GE гідролізату 12...1%. В'язкість таких гідролізітів значно знижена, а ступінь по-

лімеризації молекул полісахаридів достатньо високий, що і є оптимальним для подальшого зцукрювання гідролізітів до мальтози.

Висновок

Вивчено кінетику процесу ферментативного зцукрювання гідролізітів крохмалю в залежності від отриманих значень глюкозного еквіваленту після розріджування. Встановлено, що найбільше значення глюкозного еквіваленту при зцукрюванні до мальтози досягається за оптимального ступеня розріджування крохмальної суспензії, який відповідає величині глюкозного еквіваленту 12...15%.

Список використаних джерел

1. Бобровник Л.Д. Углеводы в пищевой промышленности / Л.Д. Бобровник, Г.А. Лезенко. – К. : Урожай, 1991. – 112 с.
2. Драгилев А.И. Технология кондитерских изделий / А.И. Драгилев, И.С. Лурье. – М. :

ДеЛи принт, 2001. – 483 с.

3. Крылова Э.Н. Сахарозаменители при производстве карамели / Э.Н. Крылова // Пищевая промышленность. – 1999. – №3. – С. 16.

4. Магомедов О.Г. Технология карамели / О.Г. Магомедов, А.Я. Олейникова, И.В. Плотникова, А.Ф. Брехов. – М. : ГИОРД, 2008. – 218 с.

5. Технология пищевых производств / Л.П. Ковальская, В.Ф. Суходол, Л.М. Куц и др. – М. : Колос, 1999. – 752 с.

6. Гулюк Н.Г. Крахмал и крахмалопродукты / Н.Г. Гулюк, А.И. Жушман, Т.А. Ладур, Е.А. Штыркова. – М. : Агропромиздат, 1985. – 240 с.

7. Кравченко Т.И. Разработка технологии получения высокомальтозных сиропов из крахмала с применением ферментных препаратов: дис. канд. техн. наук: 05.18.05 / Т.И. Кравченко. – М., 1989. – 125 с.

8. Фогарти В. Амилолитические ферменты / В. Фогарти. В кн. : Микробные ферменты и биотехнология. – М., 1986. – Ч.1. – С. 9-80.

9. Майданець О.М. Удосконалення технології ферментативного розріджування крохмалю та мальтодекстринів: дис. канд. техн. наук: 05.18.05 / О.М. Майданець. – К., 2005. – 162 с.

10. Майданець О.М. Дослідження кінетики ферментативного розріджування крохмалю / О.М. Майданець, О.В. Грабовська, Н.І. Штангєєва, В.О. Мірошник // Наукові праці НУХТ. – 2004. – №15. – С. 62–64.

11. Грабовська О.В. Оптимізація технологічних параметрів ферментативного розріджування крохмалю / О.В. Грабовська, О.М. Майданець, Н.І. Штангєєва, В.О. Мірошник // Цукор України. – 2004. – №6. – С.31–33.