

CHARAKTERYSTYKA CHEMICZNA MALTODEKSTRYN O MAŁYM RÓWNOWAŻNIKU GLUKOZOWYM OTRZYMANÝCH PRZEZ HYDROLIZĘ SKROBI ZIEMNIACZANEJ ZA POMOCĄ ALFA-AMYLAZ*

Wojciech Krzyżaniak, Artur Olesienkiewicz, Wojciech Białas,
Lucyna Słomińska, Tomasz Jankowski, Włodzimierz Grajek

Streszczenie: Podjęto badania nad kontrolowaną hydrolizą skrobi ziemniaczanej w celu wytworzenia maltodekstryn o równoważniku glukozy $DE = 3-12$. Do procesu hydrolizy stosowano skrobię ziemniaczaną autoklawowaną i ekstrudowaną oraz α -amylazy bakteryjne (Termamyl S i BAN 480L) i pleśniowe (Fungamyl 800L). Wyznaczono czas reakcji pozwalający na uzyskanie maltodekstryn o $DE: 3, 5, 8$ i 12 . Stwierdzono, że skład oligosacharydów był determinowany głównie przez rodzaj użytego enzymu. Największe stężenie wysoko spolimeryzowanych oligosacharydów uzyskano stosując preparaty BAN 480L i Termamyl S.

Słowa kluczowe: maltodekstryny, alfa-amylazy, oligosacharydy, hydroliza, skrobia

WSTĘP

Współczesny przemysł spożywczy wykorzystuje na dużą skalę enzymatyczne hydrolizaty skrobiowe. Obejmują one szeroki zakres produktów, od niskocząsteczkowych takich, jak glukoza i syropy maltozowe, aż po produkty wysokocząsteczkowe, jak maltodekstryny. W przetwórstwie żywności szczególnie ważną rolę odgrywają te ostatnie, ze względu na ich atrakcyjne właściwości reologiczne. Maltodekstryny są wykorzystywane jako neutralne wypełniacze, składniki żelotwórcze, stabilizatory emulsji, materiały tworzące powłoki; stabilizują piany, hamują tworzenie kryształów lodu w niskiej temperaturze, zapobiegają tworzeniu kryształów cukrów, zwiększają lepkość cieczy, są zagęstnikami, stanowią substancje prebiotyczne, wiążą zapachy i pełnią inne ważne funkcje. Z tych powodów są szeroko stosowane w wielu dziedzinach przemysłu spożywczego, nadając produktom atrakcyjne cechy sensoryczne czy np. zastępując tłuszcze.

*Badania finansowane przez Komitet Badań Naukowych w formie grantu PBZ-KBN/021/P06/99/13.

Mogą też być materiałami pomocniczymi w produkcji żywności niskokalorycznej, mrożeniu, suszeniu rozpyłowym, pakowaniu i innych zabiegach technologicznych. Należy podkreślić, że w ostatnim dziesięcioleciu wyraźnie wzrosło zainteresowanie właściwościami funkcjonalnymi skrobi, szczególnie możliwościami żywieniowymi, głównie ze względu na właściwości prebiotyczne (oligosacharydy, skrobia oporna na trawienie (RS)), a także właściwościami fizycznymi, przede wszystkim reologicznymi.

Maltodekstryny, jako produkty częściowej hydrolizy skrobi, zostały wprowadzone na rynek już pod koniec lat 50. Ich podstawowym wyróżnikiem jest tzw. równoważnik glukozowy (dextrose equivalent – DE), który określa procentowy udział cukrów redukujących, wyrażonych jako glukoza, w przeliczeniu na suchą masę. W zasadzie do maltodekstryn zalicza się hydrolizaty skrobiowe o DE poniżej 20.

Maltodekstryny są polisacharydami rozpuszczalnymi w wodzie, nie wykazującymi smaku słodkiego, składającymi się głównie z D-glukozy powiązanej wiązaniami $\alpha(1\rightarrow4)$, rzadziej $\alpha(1\rightarrow6)$ glikozydowymi. Do ich produkcji wykorzystywana jest cała gama enzymów amylolitycznych. Wśród nich decydującą rolę odgrywają enzymy typu endoglukanaz, przecinające łańcuchy polimerów glukozowych wewnątrz długich łańcuchów. Zaliczają się do nich α -amylazy bakteryjne i pleśniowe oraz endo- α -1,6-glukanazy, jak pullulanaza i izoamylaza [Guzman-Maldonado i Paredes-Lopez 1995, Maarel i in. 2002, Nigam i Singh 1995]. Ze względu na konieczny niski stopień depolimeryzacji skrobi, do produkcji maltodekstryn nie wykorzystuje się egzo-glukanaz, odcinających pojedyncze cukry lub krótkie oligosacharydy od nieredukujących końców polimerów skrobiowych.

W produkcji maltodekstryn istotą procesów enzymatycznych jest przeprowadzenie kilku cięć wewnątrz makrocząsteczki skrobi. Pamiętać jednak należy o tym, że preparaty enzymatyczne produkowane komercyjnie, obok podstawowego enzymu zawierają często szereg zanieczyszczeń innymi enzymami. W konsekwencji produkty hydrolizy są mniej lub bardziej heterogenne i zawierają również cukry niskocząsteczkowe. Wśród produktów hydrolizy skrobi przeprowadzonych z użyciem α -amylaz bakteryjnych produkowanych przez *Bacillus* sp. najczęściej występują maltotrioza, maltotetraoza, maltopentaoza i maltoheksaoza [Duedahl-Olsen i in. 2000].

Duża różnorodność endo-glukanaz, które pojawiły się na rynku w latach 1970-1980 i złożoność budowy atakowanych przez nie polimerów skrobiowych umożliwia uzyskanie wielu różnych maltodekstryn o tym samym równoważniku glukozowym (DE), ale różniących się istotnie składem chemicznym cukrowców [Marchal i in. 1999]. Ma to zasadniczy wpływ na kształtowanie się ich właściwości funkcjonalnych. Ogromne perspektywy stwarza pod tym względem inżynieria genetyczna, umożliwiająca projektowanie nowych typów enzymów o bardziej atrakcyjnych cechach technologicznych.

Na końcowy efekt działania enzymów ma wpływ wiele czynników technologicznych takich, jak temperatura i pH reakcji, obecność jonów kationowych i anionowych, stężenie enzymu i substratu, budowa skrobi, obecność rozpuszczalników organicznych, ciśnienie w mieszaninie reakcyjnej i inne. Istotną rolę odgrywa także sposób wstępnego przygotowania substratu. Dla efektywnego działania α -glukozydaz konieczne jest pełne skleikowanie skrobi, co osiąga się przez inkubację roztworu skrobi ziemniaczanej w temperaturze powyżej 60°C. Najefektywniej proces ten przebiega w temperaturze znacznie przekraczającej 100°C, sięgającej nawet do 160°C.

Kleikowanie skrobi polega na przejściu struktur krystalicznych gałeczek skrobiowych w stan nieuporządkowany. Proces ten ma charakter endotermiczny i może być

obserwowany oraz mierzony za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej. W wyniku zmniejszenia stopnia uporządkowania makrocząsteczek skrobi zmieniają się także jej właściwości i skrobia staje się rozpuszczalna. Proces ten jest zależny od temperatury i proporcji między skrobią a wodą [Maaruf i in. 2001].

Alternatywą wysokotemperaturowej inkubacji skrobi w roztworach wodnych jest ekstruzja. Proces ten polega na ciśnieniowej obróbce nawilżonej skrobi w ekstruderach jedno- lub dwuślیمakowych. W literaturze opisano proces ekstruzji skrobi różnego pochodzenia [Grafelman i Meagher 1995, Govindasamy i in. 1997, Valle i in. 1995]. Skrobia ziemniaczana jest zwykle ekstrudowana w wilgotności powyżej 30%, w temperaturze 90-150°C i odpowiednio wysokim ciśnieniu. Gdy nawilżenie jest zbyt małe nie dochodzi do pełnego skleikowania substratu i część skrobi jest nierozpuszczalna w wodzie.

Celem badań było porównanie podatności skrobi na hydrolizę enzymatyczną przez α -amylazy bakteryjne i pleśniowe po zastosowaniu odmiennych metod jej wstępnego przygotowania: kleikowania w autoklawie, poprzez ekstruzję oraz po poddaniu jej wysokociśnieniowej homogenizacji. Uzyskane maltodekstryny o DE 3, 5, 8 i 12 scharakteryzowano pod względem składu chemicznego.

MATERIAŁY I METODY

Skrobia

Substratem użytym do badań była skrobia ziemniaczana Superior wyprodukowana przez Zakłady Przemysłu Ziemniaczanego w Luboniu. Przed reakcją hydrolizy enzymatycznej skrobię kleikowano dwoma sposobami: przez autoklawowanie i przez ekstruzję.

Kleikowanie skrobi natywnej przez autoklawowanie

Przygotowywano 5-procentowe roztwory skrobi natywnej, które mieszając ogrzewano do temperatury 70°C. Następnie, intensywnie mieszając, dodawano kolejną porcję skrobi tak, aby końcowe stężenie skrobi wynosiło 10%. Przygotowaną zawiesinę przenoszono do zamkniętego naczynia z filtrem powietrza i autoklawowano przez 20 minut w temperaturze 121°C. Po zakończeniu tego procesu przeprowadzano proces hydrolizy w temperaturze optymalnej dla działania poszczególnych enzymów.

Kleikowanie skrobi przez ekstruzję

Substrat skrobiowy nawilżano do 35% wilgotności wodą destylowaną o temperaturze 22°C, względnie wodą zawierającą dodatek enzymu. Całość mieszano w mieszarce laboratoryjnej w celu ujednoczenia wilgotności i dobrego rozprowadzenia enzymu. Tak przygotowane materiały poddano procesowi ekstruzji w ekstruderze dwuślیمakowym Krupp Werner & Pfleiderer typ ZSK 25P8.2. Proces ekstruzji przebiegał w warunkach przedstawionych w tabeli 1.

Tabela 1. Parametry procesu ekstruzji

Table 1. Parameters of the extrusion process

Enzym Enzyme	Temperatura, °C – Temperature, °C				Obroty obr/min Revolutions rpm
	sekcja 1 section 1	sekcja 2 section 2	sekcja 3 section 3	głowica section 4	
Termamyl S	24	105	105	85	85
BAN 480L	22	60	60	50	80
Fungamyl 800L	22	60	60	50	80

Po przejściu surowca przez otwory w głowicy ekstrudera powstawały nitki ekstrudatu o średnicy ok. 1 cm. W celu przyspieszenia procesu suszenia ekstrudatów cięto je na kawałki o długości 1-1,5 cm. Suszenie przeprowadzano przez dwie doby w temperaturze pokojowej, przy intensywnym nawiewie powietrza, po czym kawałki suchego ekstrudatu zmielono w młynku udarowym do postaci proszku.

Hydroliza enzymatyczna

Do hydrolizy skrobi zastosowano następujące handlowe preparaty enzymatyczne produkcji Novo Nordisk (Dania): Termamyl S (termostabilna α -amylaza bakteryjna, 95°C, pH 6,5), BAN 480L (α -amylaza bakteryjna; 65°C, pH 6,5) i Fungamyl 800L (α -amylaza pleśniowa, 60°C, pH 6,0). Hydrolizę 10-procentowego roztworu skrobi skleikowanej przez autoklawowanie lub ekstrudowanie przeprowadzano w czasie 60 min, w optymalnej temperaturze i pH dla działania danego enzymu. Dawka enzymu wynosiła odpowiednio dla preparatu Termamyl TS – 0,46 ml/kg, BAN 480L – 0,25 ml/kg i Fungamyl 800L – 0,25 ml/kg skrobi. Reakcję hydrolizy przeprowadzano w łaźni wodnej z wytrząsarką w zamkniętych naczyniach, a roztwór reakcyjny był ciągle mieszany. Reakcję zatrzymywano przez obniżenie pH roztworu reakcyjnego do 3,5 za pomocą kwasu cytrynowego i obniżenie temperatury do 20°C. W czasie hydrolizy, co 10 minut, pobierano próbki do analiz chemicznych i reologicznych.

Oznaczanie suchej masy skrobi

Oznaczenie suchej masy skrobi dokonano metodą wagową, stosując temperaturę suszenia 105°C.

Oznaczanie równoważnika skrobiowego (DE)

Oznaczanie wartości DE wykonano według normy polskiej PN-78/A-74701. Polega ono na jodometrycznym oznaczeniu nadmiaru miedzi, która nie przereagowała z cukrami w reakcji redukującej. Ilość miedzi określa się na podstawie wydzielonego jodu z jodku potasowego odmiareczkowanego tiosiarczanem sodowym.

Oznaczanie cukrów metodą HPLC

Skład chemiczny hydrolizatów skrobi ustalono za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). Do oznaczenia wykorzystano chromatograf cieczowy Hewlett-Packard Model 1050, wyposażony w kolumnę Aminex HPX42A (Biorad) oraz prekolumnę i detektor refraktometryczny typ HP1049. Próbki eluowano z prędkością 0,6 ml/min używając odgazowanej wody redestylowanej, w temperaturze 75°C. Na kolumnę jednorazowo наносono 20 µl próby, którą przed oznaczeniem rozcieńczono wodą destylowaną do 5°Bx i filtrowano przez sączki z porami wielkości 0,2 µm firmy Millipore (USA). Identyfikacji poszczególnych cukrów dokonano na podstawie czasów retencji. Oznaczenia ilościowe oparto na wysokości pików (pomiar i integracja komputerowa).

WYNIKI I DISKUSJA

Kinetyka reakcji hydrolizy skrobi

Badania nad uzyskaniem maltodekstryn o małym równoważniku glukozowym wymagały precyzyjnego oznaczenia dynamiki hydrolizy polimerów skrobiowych. W związku z tym w pierwszym etapie pracy określono kinetykę reakcji wyznaczając zależność między czasem reakcji enzymatycznej i stopniem hydrolizy wyrażonym w wartościach DE. Wstępne badania wykazały, że depolimeryzacja skrobi w zastosowanych warunkach reakcji w ciągu pierwszych 60 minut ma charakter prostoliniowy i może być opisana równaniami regresyjnymi pozwalającymi na precyzyjne opisanie przebiegu tej reakcji. Znając szybkość reakcji dla poszczególnych preparatów enzymatycznych można precyzyjnie wyznaczyć czas potrzebny do wyprodukowania maltodekstryn o ściśle zdefiniowanym DE. Tak więc, celem pierwszego etapu badań było ustalenie czasu reakcji hydrolizy potrzebnego do uzyskania maltodekstryn o wartości DE 3, 5, 8 i 12. Są to główne grupy maltodekstryn interesujące przemysł spożywczy ze względu na ich właściwości funkcjonalne. Wyniki tych badań przedstawiono w tabeli 2.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że w wypadku stosowania preparatów enzymatycznych zawierających α -amylazy skrobia ekstrudowana była hydrolizowana wolniej niż skrobia skleikowana w autoklawie, co objawiało się mniejszym wzrostem DE. W większości wypadków hydrolizaty uzyskane w ciągu 60 min reakcji charakteryzowały się DE poniżej lub w granicach 20. Na podstawie kinetyki przeprowadzonych hydroliz możliwe było precyzyjne określenie czasu reakcji niezbędnego do otrzymania maltodekstryn o określonej wartości DE. Pozwoliło to na uzyskanie większych ilości maltodekstryn potrzebnych do dalszych badań. Dane te zgromadzono w tabeli 3.

Tabela 2. Hydroliza skrobi autoklawowanej i ekstrudowanej z użyciem różnych enzymów
Table 2. Hydrolysis of autoclaved and extruded starch with various enzyme preparations

Enzym Enzyme	Czas hydrolizy, min – Hydrolysis time, min						Równanie regresji Regression equation
	10	20	30	40	50	60	
Wartości DE hydrolizatu dla skrobi autoklawowanej DE value of autoclaved starch hydrolysate							
Termamyl S	3	4,5	7	8	12	15	DE = 0,2314t + 0,2333
BAN 480L	4,3	6	10	12	17	20	DE = 0,3217t + 0,6067
Fungamyl 800L	4,7	10	15,3	20,5	25	31	DE = 0,5191t + 0,4200
Wartości DE hydrolizatu dla skrobi ekstrudowanej DE value of extruded starch hydrolysate							
Termamyl TS	2,5	5	6	8	9,7	12	DE = 0,1817t + 0,84
BAN 480L	4	7,5	10	15	17,5	20	DE = 0,3243t + 1,0333
Fungamyl 800L	5	6	8	12	14	16	DE = 0,2351t + 2,0533

Tabela 3. Czas reakcji hydrolizy skrobi autoklawowanej i ekstrudowanej niezbędny do uzyskania maltodekstryn o DE 3-12

Table 3. Hydrolysis time of autoclaved and extruded starch required to obtain maltodextrins of DE 3-12

Enzym Enzyme	Wymagany czas hydrolizy, min – Required hydrolysis time, min			
	DE 3	DE 5	DE 8	DE 12
Skrobia autoklawowana – Autoclaved starch				
Termamyl TS	10	21	40	51
BAN 480L	7	13,5	23	36
Fungamyl 800L	6	10	16	23
Skrobia ekstrudowana – Extruded starch				
Termamyl TS	11	22	40	60
BAN 480L	6	12	21	33
Fungamyl 800L	4,5	12	25	42

Skład chemiczny hydrolizatów skrobiowych

Hipoteza robocza podjętych badań zakładała, że zastosowanie alfa-amylaz różnego pochodzenia powinno zaowocować uzyskaniem maltodekstryn o zróżnicowanej zawartości polisacharydów, oligosacharydów i cukrów prostych. Wyniki badań w pełni potwierdziły tę hipotezę. Jak oczekiwano, zastosowanie różnych preparatów enzymatycznych spowodowało powstanie produktów hydrolizy wyraźnie zróżnicowanych pod względem składu oligosacharydów. Analiza chromatograficzna wykazała, że niezależnie od sposobu kleikowania skrobi ziemniaczanej w hydrolizatach było bardzo mało glukozy i maltozy. W wypadku glukozy stężenie nie przekraczało 1 mg/ml, natomiast stężenie maltozy tylko w niektórych hydrolizatach przekraczało 2 mg/ml. Ilościowo

największą frakcję stanowiły cukry wyższe, o stopniu polimeryzacji powyżej 8. W maltodekstrynach wyprodukowanych ze skrobi kleikowanej w autoklawie ich stężenie, w zależności od użytego enzymu, wahało się 73,66-97,33 mg/ml, natomiast w maltodekstrynach uzyskanych ze skrobi ekstrudowanej mieściło się w przedziale 67,44-96,70 mg/ml. Na tej podstawie można stwierdzić, że skrobia ekstrudowana była głębiej depolimeryzowana niż skrobia autoklawowana.

Analiza chromatograficzna jednoznacznie wskazuje, że uzyskane maltodekstryny o tej samej wartości DE mają odmienny skład chemiczny. Jest to istotna obserwacja, gdyż zróżnicowanie w składzie chemicznym, a szczególnie w zawartości wyżej spolimeryzowanych oligosacharydów, powinno wpływać na ich właściwości reologiczne.

Interesujących danych dostarcza porównanie składu uzyskanych maltodekstryn o DE 5 z produktem handlowym Paselli MD 10 (DE = 10), wytwarzanym przez firmę AVEBE America Inc. Według Wanga i Wanga [2000] skład cukrowy tej maltodekstryny kształtuje się następująco (% s.m.): glukoza 0,61, maltoza 1,47, maltotrioza 2,84, maltotetraoza 1,57, maltopentaoza 2,45, maltoheksaoza 3,26 i cukry wyższe 87,77. Oznacza to, że maltodekstryny uzyskane w tej pracy miały odmienny skład chemiczny. Przede wszystkim zawartość cukrów o DP w zakresie 1-3 była na ogół większa w produkcie Paselli MD10. Odmienny obraz uzyskano natomiast porównując zawartości dłuższych oligosacharydów. Maltodekstryna handlowa zawierała mniej oligosacharydów o DP 5-7 niż maltodekstryny uzyskane w tej pracy z zastosowaniem skrobi autoklawowanej i ekstrudowanej.

Tabela 4. Skład chemiczny maltodekstryn uzyskanych ze skrobi autoklawowanej
Table 4. Chemical composition of maltodextrins obtained from autoclaved starch

Enzym Enzyme	DE	Udział poszczególnych cukrów, % – Sugar composition, %								
		Glukoza Glucose	Maltoza Maltose	Maltotrioza Maltotriose	Maltotetraoza Maltotetraose	Malto-pentaoza Maltopentaose	Malto-heksaoza Maltohexaose	Malto-heptaoza Maltoheptaose	Malto-oktaoza Maltooctaose	Cukry wyższe Higher sugars
Termomyl S	3	0,09	0,15	0,27	0,23	0,28	0,46	0,58	0,61	97,33
	5	0,18	0,38	0,66	0,58	0,68	1,04	1,29	1,37	93,82
	8	0,23	1,03	2,33	1,54	1,66	3,33	3,29	3,86	82,73
	12	0,43	1,89	3,55	2,76	2,97	4,55	4,72	4,95	74,18
BAN 480L	3	0,05	0,11	0,28	0,16	0,17	0,60	0,96	0,83	96,84
	5	0,09	0,26	0,67	0,42	0,36	1,13	1,75	1,48	93,84
	8	0,14	0,68	1,75	1,10	0,89	2,54	3,73	3,02	86,15
	12	0,26	1,38	3,40	2,14	1,70	4,53	6,28	4,74	75,57
Fungamyl 800L	3	0,17	0,46	1,38	1,22	1,40	1,59	1,70	1,78	90,30
	5	0,13	0,67	2,22	1,93	2,21	2,31	2,57	2,65	85,31
	8	0,24	1,18	3,35	3,03	3,28	3,10	3,37	3,30	79,15
	12	0,94	1,59	4,05	4,03	4,13	3,94	3,81	3,85	73,66

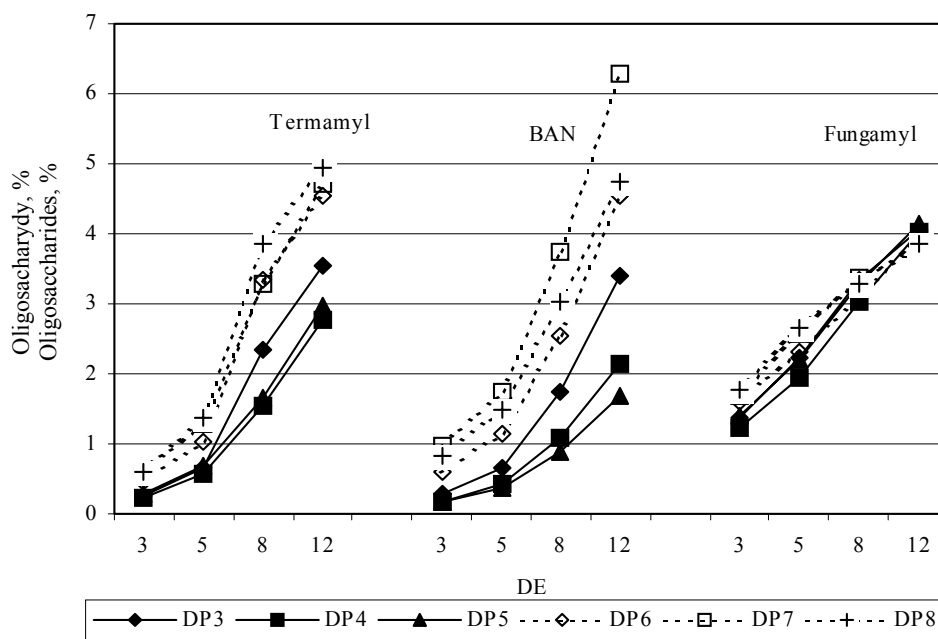
Tabela 5. Skład chemiczny maltodekstryn uzyskanych ze skrobi ekstrudowanej
 Table 5. Chemical composition of maltodextrins obtained from extruded starch

Enzym Enzyme	DE	Udział poszczególnych cukrów, % – Sugar compositions, %								
		Glukoza Glucose	Maltoza Maltose	Maltotrioza Maltotriose	Maltotetraoza Maltotetraose	Malto-pentaoza Maltopentaose	Malto-heksaoza Maltohexaose	Malto-heptaoza Maltoheptaose	Malto-oktaoza Maltooctaose	Cukry wyższe Higher sugars
Termamyl S	3	0,08	0,20	0,40	0,30	0,34	0,61	0,79	0,81	96,47
	5	0,12	0,50	1,04	0,75	0,81	1,44	1,82	1,81	91,71
	8	0,23	1,20	2,27	1,83	1,91	3,01	3,59	3,47	82,49
	12	0,44	2,43	4,59	3,56	3,37	5,67	6,50	6,00	67,44
BAN 480L	3	0,14	0,12	0,26	0,21	0,75	1,22	0,72	0,90	95,68
	5	0,30	0,29	0,77	0,55	0,84	1,50	2,62	1,52	91,61
	8	0,31	1,03	2,09	1,49	1,15	3,21	7,80	2,73	80,19
	12	0,44	1,83	3,66	2,59	2,04	5,29	11,90	4,14	68,90
Fungamyl 800L	3	0,08	0,22	0,39	0,47	0,54	0,52	0,51	0,57	96,70
	5	0,08	0,47	1,06	1,16	1,32	1,32	1,31	1,36	91,92
	8	0,05	0,90	2,48	2,54	2,90	2,80	2,65	2,53	83,15
	12	0,09	2,10	5,23	5,00	5,25	4,73	4,17	3,59	69,84

Spośród zastosowanych enzymów największe ilości maltoheptaozy uzyskano po zastosowaniu preparatu BAN 480L. Jest to widoczne szczególnie w odniesieniu do maltodekstryn o DE = 12. Z kolei duże stężenia maltooktaozy i maltoheksaozy miały hydrolizaty wyprodukowane przez preparaty Termamyl S i BAN 480L.

Zależność między stężeniem oligosacharydów a równoważnikiem glukozowym

Ciekawych danych dostarcza analiza składów chemicznych poszczególnych hydrolizatów przedstawiona dynamicznie jako zmiany stężenia poszczególnych oligosacharydów odniesione do rosnącego równoważnika glukozowego. Na rysunku 1 przedstawiono dane dotyczące hydrolizatów uzyskanych z depolimeryzacji skrobi kleikowanej w autoklawie. Widoczne są wyraźne różnice między działaniem poszczególnych enzymów amylolitycznych. Duże podobieństwo wykazały obie alfa-amylazy bakteryjne Termamyl S i BAN 480L. Przede wszystkim w całym zakresie badanego DE zawierały one więcej oligosacharydów o DP 6-8, niż o DP-3-5. Ponadto, w miarę zwiększania się wartości równoważnika glukozowego, różnice stężeń między obu grupami oligosacharydów zwiększały się na korzyść oligosacharydów wysoko spolimeryzowanych. Duża zawartość oligosacharydów o wysokim stopniu polimeryzacji wpływa korzystnie na właściwości żelujące maltodekstryn i zwiększa lepkość roztworów. Obie te cechy są korzystne dla przemysłu spożywczego. Profil oligosacharydów w maltodekstrynach otrzymanych z użyciem amylazy grzybowej Fungamyl 800L był zupełnie inny. Ważne jest to, że stężenia poszczególnych oligosacharydów w maltodekstrynach są bardzo podobne. Na rysunku widoczne jest to jako zbita wiązka linii o podobnym kącie nachylenia, co wskazuje, że wzrost stężenia poszczególnych oligosacharydów w miarę wzrostu DE jest podobny.

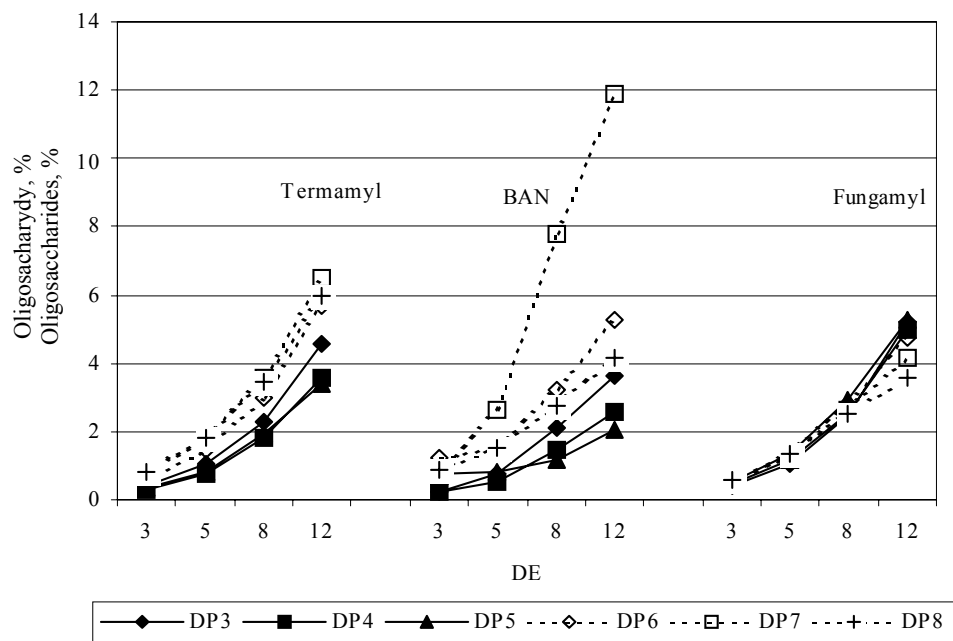


Rys. 1. Wpływ równoważnika glukozowego (DE) i użytego preparatu amyloglicyzy na poziom poszczególnych oligosacharydów w maltodekstrynach otrzymanych ze skrobi skleikowanej w autoklawie (DP = stopień polimeryzacji oligosacharydów)

Fig. 1. Effect of dextrose equivalent (DE) and amyloglycosid preparation on oligosaccharide content of maltodextrins obtained from autoclaved starch (DP – polymerization degree)

Na rysunku 2 przedstawiona jest analiza dotycząca dynamiki zmian stężenia oligosacharydów w maltodekstrynach uzyskanych ze skrobi ekstrudowanej. Generalnie należy stwierdzić, że prawidłowości zaobserwowane w tym wypadku są podobne do zależności stwierdzonych w maltodekstrynach wyprodukowanych ze skrobi autoklawowanej. Znacznie bardziej zróżnicowane składy chemiczne miały hydrolizaty uzyskane w reakcji katalizowanej przez α -amylazy bakteryjne, niemniej nie są to produkty identyczne. Uderza wyjątkowo duże stężenie maltoheptaazy, dochodzące w maltodekstrynie o DE = 12 do wartości prawie 12 mg/ml.

Przeprowadzone badania rzucają nowe światło na charakterystykę chemiczną maltodekstryn uzyskanych z użyciem różnych preparatów enzymatycznych. Biorąc pod uwagę zawartość oligosacharydów o wyższym stopniu polimeryzacji, szczególnie interesujące wydają się maltodekstryny otrzymane w wyniku hydrolizy skrobi za pomocą preparatu BAN 480L, który jest α -amylazą pochodzenia bakteryjnego.



Rys. 2. Wpływ równoważnika glukozowego (DE) i użytego preparatu amylolytycznego na poziom poszczególnych oligosacharydów w maltodekstrynach otrzymanych ze skrobi ekstrudowanej (DP = stopień polimeryzacji oligosacharydów).

Fig. 2. Effect of dextrose equivalent (DE) and amylolytic enzyme preparation on oligosaccharide content of maltodextrins obtained from extruded starch (DP – polymerization degree)

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń sformułowano następujące wnioski:

1. W wyniku hydrolizy skrobi z użyciem różnych enzymów amylolytycznych uzyskano szeroką gamę maltodekstryn o równoważniku glukozowym w zakresie 3-20.

2. Na podstawie kinetyki reakcji enzymatycznych stwierdzono, że proces hydrolizy skrobi ekstrudowanej był wolniejszy niż skrobi autoklawowanej, natomiast skrobia ekstrudowana była głębiej depolimeryzowana.

3. Maltodektryny charakteryzujące się identycznym DE różniły się składem oligosacharydów. Zróżnicowanie składu chemicznego maltodekstryn wynikało głównie ze stosowania różnych preparatów amylolytycznych, mniej z odmiennego przygotowania substratu.

4. Zastosowanie preparatów BAN 480L i Termamyl S do hydrolizy skrobi pozwala na uzyskanie hydrolizatów, w których stężenie oligosacharydów wysoko spolimeryzowanych (DP 6-8) jest większe niż nisko spolimeryzowanych (DP 2-5).

PIŚMIENNICTWO

- Duedahl-Olsen L., Pedersen L.H., Larsen K.L., 2000. Suitability and limitation of methods for characterization of activity of malto-oligosaccharide-forming amylases. *Carbohydr. Res.* 329, 109-119.
- Govindasamy S., Campanella O.H., Oates C.G., 1997. Enzymatic hydrolysis of sago starch in a twin-screw extruder. *J. Food Eng.* 32, 403-426.
- Grafelman D.D., Meagher M.M., 1995. Liquefaction of starch by a single-screw extruder and post-extrusion static-mixer reactor. *J. Food Eng.* 24, 529-542.
- Guzman-Maldonado H., Paredes-Lopez O., 1995. Amyolytic enzymes and products derived from starch: a review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 35, 5, 373-403.
- Maarel van M.J.E.C., Veen van der B., Uitdehaag J.C.M., Leemhuis H., Dijkhuizen L., 2002. Properties and application of starch-converting enzymes of the α -amylase family. *J. Biotechnol.* 94, 137-155.
- Maaruf A.G., Man Y.B.Ch., Asbi B.A., Junainah A.H., Kennedy J.F., 2001. Effect of water content on the gelatinisation temperature of sago starch. *Carbohydr. Polymers* 46, 331-337.
- Marchal L.M., Beeftink H.H., Tramper J., 1999. Towards a rational design of commercial maltodextrins. *Trends Food Sci. Technol.* 10, 345-355.
- Nigam P., Singh D., 1995. Enzyme and microbial systems involved in starch processing. *Enzyme Microb. Technol.* 17: 770-778.
- Valle G.D., Boche Y., Vergnes B., 1995. The extrusion behavior of potato starch. *Carbohydr. Polymers* 28, 255-264.
- Wang Y.-J., Wang L., 2000. Structure and properties of commercial maltodextrins from corn, potato, and rice starches. *Stärke* 52, 296-304.

CHEMICAL COMPOSITION OF MALTODEXTRINS OF LOW DEXTROSE EQUIVALENT OBTAINED BY POTATO STARCH HYDROLYSIS USING DIFFERENT ALPHA-AMYLASES

Abstract. The research was carried out to produce the maltodextrins with dextrose equivalent from 3 to 12 by controlled hydrolysis of starch. The enzymatic hydrolysis of autoclaved and extruded starch was performed using bacterial (Termamyl S and BAN 480L, Novo Nordisk) and fungal (Fungamyl 800L, Novo Nordisk) α -amylases. The time of reaction required to obtain the DE values 3, 5, 8, and 12 was determined. The oligosaccharides compositions were determined mainly by enzyme preparation used. The highest oligosaccharide concentrations with high polymerization degree were obtained using Termamyl S and BAN 480L preparations.

Key words: maltodextrin, alpha-amylase, oligosaccharide, hydrolysis, potato starch

*W. Krzyżaniak, A. Olesienkiewicz, W. Białas, T. Jankowski, W. Grajek, Katedra Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności, Akademia Rolnicza w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 48, 60-627 Poznań
e-mail: grajek@owl.au.poznan.pl
L. Słomińska, Centralne Laboratorium Przemysłu Ziemniaczanego, ul. Armii Poznań 49, 62-030 Luboń*