

HYDROLIZATY SKROBIOWE I ICH WYKORZYSTANIE W GOSPODARCE

Ewa Nebesny

Institut Chemicznej Technologii Żywności, Politechnika Łódzka

Ważną pozycję wśród przetworów skrobiowych stanowią hydrolizaty, produkty uzyskane na drodze hydrolitycznego rozkładu skrobi. Przez zróżnicowanie warunków reakcji, to jest rodzaju katalizatora, jego stężenia, temperatury, pH, stężenia substratu, czasu reakcji, można uzyskać szereg hydrolizatów różniących się składem węglowodanowym oraz właściwościami.

Miarą stopnia scukrzenia skrobi jest tak zwany równoważnik glukozowy DE, który oznacza procentową zawartość substancji redukujących wyrażonych jako glukoza w suchej substancji hydrolizatu [NOWICKI 1971; REMISZEWSKI i in. 1992]. W praktyce przemysłowej wykorzystywane są hydrolizaty o DE od 5 do 100. Wśród produktów otrzymywanych ze skrobi wyróżnić można: maltodekstryny, syropy nisko, średnio, normalnie scukrzone, syropy maltozowe, hydrolizaty glukozowe, glukozę. Podział najważniejszych hydrolizatów w zależności od stopnia scukrzenia i zastosowanego do otrzymywania katalizatora przedstawia tab. 1.

Hydrolizaty skrobi otrzymywane są przy udziale jako katalizatorów kwasów, enzymów lub kwasowo-enzymatycznie [GOLACHOWSKI 1998].

Hydroliza enzymatyczna zapewnia jednak specyficzność działania, łagodne warunki reakcji oraz wyższą wydajność procesu w porównaniu z hydrolizą kwasową. W procesie otrzymywania enzymatycznych hydrolizatów skrobi stosowane są enzymy amylolyczne. W zależności od rodzaju i pochodzenia enzymu, różny jest sposób rozkładu skrobi i otrzymane produkty hydrolizy [BRYJAK 1999].

W pierwszym etapie hydrolizy skrobi stosowane są α -amylazy. Hydrolizują one wiązania α -1,4 glikozydowe wewnątrz cząsteczki skrobi. Produktami działania na skrobię typowych α -amylaz upłynniających są niewielkie ilości glukozy, trochę więcej maltozy i maltotriozy, znaczące ilości sześcioglukozowych polimerów oraz dekstryny graniczne [BRYJAK 1999].

β -amylaza rozszczepia co drugie wiązanie α -1,4 glikozydowe od nieredukującego końca łańcucha skrobi. Głównymi produktami jej działania na skrobię są β -maltoza i wysokocząsteczkowe, silnie rozgałęzione β -dekstryny graniczne.

Glukoamylaza rozkłada po kolei każde wiązanie α -1,4 i α -1,6 glikozydowe w łańcuchu skrobiowym od końca niealdehydowego odszczepiając kolejne cząsteczki β -glukozy.

Tabela 1; Table 1

Podział hydrolizatów skrobi [PN-82/A-74760; REMISZEWSKI i in. 1992; PAŁASIŃSKI 1999]

Starch hydrolyzates classification
[PN-82/A-74760; REMISZEWSKI et al. 1992; PAŁASIŃSKI 1999]

Nazwa produktu Product name	DE	Zawartość składnika charakterystycznego (%) Contents of characteristic component (%)
Maltodekstryny; Maltodextrines	5-20	wielocukry i dekstryny; high-molekular-weight carbohydrates and dextrins
Syropy skrobiowe; Starch syrups		
Kwasowe; Acid	30-65	
◆ nisko scukrzzone; with a low saccharification degree	30-38	wielocukry i dekstryny; high-molekular-weight carbohydrates and dextrins
◆ normalnie scukrzzone; with a standard saccharification degree	38-45	blisko połowę stanowią jedno- i dwucukry; mono- and disaccharides account for approximately 50% of total sugars
◆ średnio scukrzzone; with a medium saccharification degree	45-55	głównie jedno- i dwucukry; mainly mono- and disaccharides
Kwasowo-enzymatyczne; Acid-enzymatic		
◆ wysoko scukrzzone; with a high saccharification degree	50-65	
Enzymatyczne; Enzymatic	30-95	
Maltozowe; Maltose syrups	35-60	
◆ wysokomaltozowe; highly-maltose syrups	35-50	maltoza: 45-60; maltose: 45-60
◆ ekstrawysokomaltozowe; ultra high-maltose syrups	45-60	maltoza: 70-85; maltose: 70-85
Maltotetraozowe; Maltotetraose syrups	50-55	
◆ pierwszej generacji; first generation		maltotetraoza: 50; maltotetraose: 50
◆ drugiej generacji; second generation		maltotetraoza: 72; maltotetraose: 72
Glukoza zestalona; Solid glucose	75-85	
Glukoza krystaliczna; Crystal glucose	powyżej above 99,5	glukoza: 99,5; glucose 99,5
Syropy fruktozowe; Fructose syrups		
◆ pierwszej generacji; first generation		fruktoza: 42; fructose 42
◆ drugiej generacji; second generation		fruktoza: 55; fructose 55
◆ trzeciej generacji; third generation		fruktoza: 90; fructose 90

DE – równoważnik glukozowy; dextrose equivalent

Zastosowanie w procesie scukrzania skrobi obok glukoamylazy enzymu znoszącego rozgałęzienia, pullulanazy skraca czas trwania procesu oraz pozwala podwyższyć zawartość glukozy w hydrolizacie [FARJON i in. 1992; SŁOMIŃSKA 1995; BRYJAK 1999].

Produkt całkowitej hydrolizy skrobi – glukoza, stanowi substrat do działania izomerazy glukozowej przekształcającej ją do fruktozy [SŁOŃSKA 1995; BRYJAK 1999].

Na drodze dwuenzymatycznego scukrzania upłynnionej skrobi maltotetraozydazą tworzącą maltotetraozę oraz pullulanazą otrzymywane są syropy maltotetraozowe.

Do otrzymywania hydrolizatów może służyć skrobia różnego pochodzenia. Najczęściej wykorzystywana jest skrobia kukurydziana, pszenna i ziemniaczana. Skrobie te różnią się jednak składem i właściwościami. Wpływa to również na jakość uzyskiwanych z nich hydrolizatów.

Najczystsza pod względem chemicznym jest skrobia ziemniaczana. W ziarenkach skrobi zbożowych integralnymi składnikami są substancje tłuszczowe i białkowe. Zawartość tłuszczu w skrobiach z różnych gatunków zbóż jest zróżnicowana i wynosi około 1% [LESZCZYŃSKI 2001].

W czasie ogrzewania zawiesiny skrobi zbożowych w temperaturze kleikowania lub wyższej, tłuszcze tworzą kompleksy amylozowo-tłuszczowe, amyloza-lizolecytyna i amyloza-kwasy tłuszczowe [ATKINS, KENNEDY 1985; KONIECZNY-JANDA, RICHTER 1991].

Obecność kompleksów wpływa niekorzystnie na proces produkcji hydrolizatów. Ograniczają one bowiem zdolność wiązania wody. Zmniejszają także pęcznienie i rozpuszczanie skrobi. Powodują opalizację i zamglenie hydrolizatów [BOWLER i in. 1985].

Zwiększona zawartość tłuszczu w skrobiach pszennych i kukurydzianych powoduje powstawanie na skutek jego utleniania nieprzyjemnego zapachu. Odmiennie lepkości hydrolizatów produkowanych ze skrobi różnego pochodzenia wpływają na różnice w szybkości ich filtracji. Czas filtracji hydrolizatu glukozowego ze skrobi kukurydzianej jest dłuższy niż hydrolizatu ze skrobi pszennej [BOWLER i in. 1985]. Podczas filtracji hydrolizatu pszennego większość tłuszczów pozostaje w filtracie. Natomiast z hydrolizatu kukurydzianego większość tłuszczów usuwana jest z osadem.

Niekorzystne działanie tłuszczu w procesie produkcji enzymatycznych hydrolizatów ze skrobi zbożowych można zmniejszyć przez rozkład kompleksów amylozowo-tłuszczowych. Stosuje się w tym celu enzym lizofosfolipazę. Dzięki temu następuje poprawa szybkości filtracji hydrolizatów oraz ogranicza się ilość pomocniczych środków filtracyjnych [KONIECZNY-JANDA, RICHTER 1991].

Skrobia ziemniaczana zawiera też najmniejszą ilość białka (0,06%), podczas gdy skrobie zbożowe wykazują większą jego zawartość, np.: skrobia kukurydziana (0,35%) i pszenna (0,4%) [SWINKELS 1985; SŁOŃSKA 1997]. Skrobia pszenna zawiera dużą ilość białek rozpuszczalnych, które podczas filtracji przechodzą do hydrolizatu. Wysoka zawartość białek jest niekorzystna z powodu ich ujemnego wpływu na barwę i zapach hydrolizatu.

Skrobia pszenna zawiera w swoim składzie również nieskrobiowe polisacharydy [KONIECZNY-JANDA, RICHTER 1991]. Należą do nich głównie pentozany. Wykazują one dużą absorpcję w roztworze wodnym tworząc substancje żelowe o dużej lepkości. Pentozany tworzą również kompleksy z białkami. Nie można ich usunąć stosując tylko zabiegi fizyczne. Stanowią one duże utrudnienie w procesie filtracji enzymatycznych hydrolizatów skrobi. W procesie enzymatycznej hydrolizy skrobi pszennej konieczne jest więc zastosowanie również enzymu pentozanazy. Działanie pentozanazy umożliwia częściową depolimeryzację pentozanów oraz rozpusz-

czanie nierozpuszczalnych pentozanów i związaną z tym zmianę charakteru osadu z galaretowego na twardy [BOWLER i in. 1985].

Do otrzymywania enzymatycznych hydrolizatów najlepsza jest zatem skrobia ziemniaczana, najczystsza pod względem chemicznym.

W wyniku hydrolizy skrobi otrzymuje się szereg produktów o różnym stopniu scukrzenia i składzie węglowodanowym.

Produkty hydrolizy skrobi o DE do 20 to maltodekstryny [KUNTZ 1997; ANONIM 1998a, b]. Maltodekstryny posiadają wiele cennych właściwości, między innymi wypełniające, stabilizujące, spulchniające, przedłużania świeżości pieczywa, regulujące naturalną słodycz produktu [KUNTZ 1997; ANONIM 1998a, b; FORTUNA, SOBOLEWSKA 2000]. Właściwością maltodekstryn jest również zdolność do tworzenia żeli oraz duża lepkość ich roztworów. Dzięki łatwej zdolności do mieszania się z tłuszczami mogą być stosowane w produkcji emulsji spożywczych, zastępując częściowo oleje roślinne. Umożliwia to ich zastosowanie do otrzymywania żywności o zmniejszonej kaloryczności. Charakteryzują się one dużą stabilnością w warunkach chłodniczych [CHRONAKIS 1998; GRAJEK 2003]. Maltodekstryny jako produkty pośrednie między skrobią a cukrami prostymi stanowią korzystny składnik w mleku modyfikowanym i w mączkach odżywczych dla niemowląt. Są one cennym składnikiem diet specjalnych o wysokiej kaloryczności [FORTUNA, SOBOLEWSKA 2000].

Produkty hydrolizy skrobi różnią się właściwościami fizykochemicznymi i funkcjonalnymi.

Jedną z ważniejszych właściwości hydrolizatów skrobiowych jest ich słodycz. Stanowi ona od 20 do 70% słodyczy sacharozy i związana jest ściśle z ich składem węglowodanowym. Produktami hydrolizy skrobi o najniższej słodyczy są maltodekstryny wykazujące do 20% słodyczy sacharozy. Wyższą słodycz dzięki zwiększonej zawartości glukozy i maltozy wykazują syropy wysoko scukrzone, mające 60–70% słodyczy sacharozy [SŁOMIŃSKA 1994, 1998]. Dzięki dużej różnorodności smaku słodkiego i jego intensywności, produkty hydrolizy skrobi mogą być stosowane jako środki regulujące słodycz artykułów spożywczych. Zwykle łagodzą one zbyt ostrą słodycz wyrobów.

Ważną właściwością syropów jest ich zdolność do zapobiegania krystalizacji sacharozy. Węglowodany zawarte w syropach nie dopuszczają lub opóźniają proces jej krystalizacji [NEBESNY 1991]. Tę cechę wykorzystuje się najczęściej w produkcji wyrobów cukierniczych i w przetworach owocowych.

Dodatek syropów podnosi zawartość suchej substancji wyrobu, sprzyja również stabilizowaniu wilgotności w produkcji. Zastosowanie hydrolizatów, szczególnie o wyższym stopniu scukrzenia, wpływa hamująco na rozwój mikroflory, ze względu na wzrost ciśnienia osmotycznego. Syropy przyczyniają się również do uwydatniania naturalnego smaku i aromatu, szczególnie w przetworach owocowych (dżemy, kompoty). Produkty hydrolizy skrobi dodane do wyrobów spożywczych kształtują ich teksturę. Przez ich odpowiednie zastosowanie można wpłynąć na zawartość ekstraktu, lepkość, spistość, gładkość, ciągliwość, zdolność do napowietrzania czy wytwarzania lśniącego połysku powierzchni wyrobów. Obecność wolnych grup karbonylowych w hydrolizatach skrobi przy równoczesnej zawartości grup aminowych sprzyja powstawaniu w nich barwnych związków, szczególnie w podwyższonych temperaturach. W zależności od stopnia scukrzenia, składu węglowodanowego, a także funkcji, które mogą spełniać, produkty hydrolizy skrobi znajdują szerokie zastosowanie.

Syropy nisko i normalnie scukrzone stosowane są tam, gdzie niezbędne jest przeciwdziałanie krystalizacji sacharozy, podwyższenie lepkości, plastyczności, ciągliwości, gładkości, puszystości, nadanie połysku czy obniżenie słodczy wyrobu. Stosowane są do produkcji cukierków, nadzień cukierniczych, gumy do żucia, wyrobów piankowych.

Syropy średnio i wysoko scukrzone stosowane są tam, gdzie wskazana jest większa słodycz wyrobu, zwiększenie podatności na fermentację, brązowienie, uwypuklenie smaku i aromatu (szczególnie owoców), wysoka odporność na krystalizację. Używane są do wyrobu dżemów, marmolad, konfitur, kompotów, galaretek owocowych, owoców mrożonych, keczupów, sosów, pieczywa cukierniczego, lodów, napojów bezalkoholowych oraz piwa [ŚWIECHOWSKI 1997; GOŁACHOWSKI 1998; NIEBESNY i in. 1998].

Zę względu na cechy funkcjonalne zainteresowaniem cieszą się syropy maltozowe. Syropy maltozowe charakteryzują się niską, łagodną słodyczą, małą lepkością, dużą stabilnością temperaturową i chemiczną, odpornością na reakcje brązowienia. Mała zawartość glukozy w tych syropach przy zwiększonej ilości maltozy zapobiega w większym stopniu krystalizacji sacharozy niż przy zastosowaniu tradycyjnych syropów. Dzięki niskiej higroskopijności tych syropów cukierki otrzymane z ich udziałem mają mniejszą tendencję do lepienia się. Wysoka zdolność fermentacyjna czyni je przydatnymi w piekarstwie i browarnictwie [SŁOMIŃSKA 1993].

Na drodze enzymatycznej hydrolizy skrobi produkowane są również syropy maltotetraozowe o zawartości 50% lub 72% maltotetrazy. Syropy te wykazują 20% słodczy sacharozy. Charakteryzują się większą lepkością niż syropy maltozowe. Są bezbarwne, dobrze rozpuszczają się w wodzie i są łatwostrawne. W formie sproszkowanej są stosowane do wyrobu: koncentratów napojów, zup, sosów, zabielaaczy do kawy, lodów, wielu produktów cukierniczych i ciastkarskich oraz chleba [SŁOMIŃSKA 1998].

Szerokie zastosowanie mają również otrzymywane na drodze pełnej enzymatycznej hydrolizy skrobi hydrolizaty glukozy. Stanowią one półprodukt do otrzymywania glukozy krystalicznej, syropów izoglukozy, sorbitolu [JAROSŁAWSKI, ZIEŁONKA 1999]. Zę względu na właściwości: lepkość, higroskopijność, słodkość, zdolność intensyfikacji smaku, działanie utrwalające, stabilizujące połysk znalazły one szerokie zastosowanie. Jako dobrze przyswajalne źródła energii syropy glukozyowe oraz glukoza wykorzystywane są między innymi w produkcji żywności dietetycznej i dla niemowląt oraz napojów regeneracyjnych i dla rekonwalescentów. Stosowane są również jako dodatek w procesach fermentacyjnych, w produkcji leków, witamin, kwasów organicznych, wina oraz piwa [PALMER 1970].

Produkty hydrolizy skrobi dzięki swoim właściwościom fizykochemicznym i funkcjonalnym są w zasadzie surowcem niezastąpionym w aspekcie jakości wielu produktów. Odpowiednie ich zastosowanie pozwala osiągnąć pożądane cechy w różnych wyrobach spożywczych, a tym samym zwiększyć ich atrakcyjność dla konsumentów.

Literatura

ATKINS D.P., KENNEDY J.F. 1985. *A comparison of the susceptibility of two commercial grades of wheat starch to enzymatic hydrolysis and their resultant oligosaccharide product spectra.* Starch/Stärke 37: 421–427.

- ANONIM 1998a. *Informacja techniczna na temat otrzymywania, właściwości i możliwości stosowania w przemyśle spożywczym maltodekstryn*. Centralne Laboratorium Przemysłu Ziemniaczanego, Poznań.
- ANONIM 1998b. *Oferta techniczno-handlowa*. Maltodekstryna. Szczecińskie Przedsiębiorstwo Przemysłu Ziemniaczanego w Łobzie.
- BOWLER P., TOWERSEY P.J., GALLIARD T. 1985. *Some effects of the minor components of wheat starch on glucose syrup production*. *Starch/Stärke* 37(10): 351–356.
- BRYJAK J. 1999. *Enzymatyczna hydroliza skrobi do syropów maltodekstrynowych i skrobiowych*. Cz. I. *Enzymy*. *Biotechnologia* 1(44): 184–188.
- CHRONAKIS J. 1998. *On the molecular characteristics, compositional properties, and structural-functional mechanisms of maltodextrins*. *A Review Critical Reviews in Food Sci.* 38(7): 599–637.
- FARJON B., TARGOŃSKI Z., PIELECKI J. 1992. *Enzymy hydrolizujące wiązania α -1,6-D-glukozydowe, ich właściwości i zastosowanie w biokonwersji skrobi*. *Przem. Ferment. i Owocowo-Warzywny* 3: 19.
- FORTUNA T., SOBOLEWSKA J. 2000. *Maltodekstryny i ich wykorzystanie w przemyśle spożywczym*. *Zywność* 2(23): 100–109.
- GOLACHOWSKI A. 1998. *Stosowanie skrobi i jej przetworów w przemyśle spożywczym*. *Zeszyty Naukowe AR we Wrocławiu* 328: 117–120.
- GRAJEK W. 2003. *Enzymatyczne modyfikacje skrobi*. *Mat. konferencji „Skrobie modyfikowane – właściwości i zastosowanie”*, Konin/Licheń, 20–21 II 2003: 4–5.
- JAROSŁAWSKI L., ZIELONKA R. 1999. *Syropy skrobiowe i inne hydrolizaty jako niezbędne składniki funkcjonalne produktów spożywczych*. Część I. *Express Geldowy* 1: 12–17.
- KONIECZNY-JANDA G., RICHTER G. 1991. *Progress in the enzymatic saccharification of wheat starch*. *Starch/Stärke* 43: 308–315.
- KUNTZ L.A. 1997. *Making the most of maltodextrins*. *Food Product Design*: 89–104.
- LESZCZYŃSKI W. 2001. *Zróżnicowanie właściwości skrobi*. *Przem. Spoż.* 3: 38–39.
- NEBESNY E. 1991. *Enzymatyczna hydroliza natywnej i modyfikowanej skrobi*. *Zeszyty Naukowe PŁ, Rozpr. Nauk.* 151: 6–11.
- NEBESNY E., ROSICKA J., KOSICKI S. 1998. *Zastosowanie syropów skrobiowych o różnych właściwościach fizykochemicznych w przemyśle spożywczym*. *Cukiernictwo* 6: 12–13.
- NOWICKI 1971. *Hydrolizaty skrobiowe*. *Przem. Spoż.* 6: 249.
- PALMER T.J. 1970. *Glucose Syrups in Food*. *Process Biochemistry* 5: 23–24.
- PAŁASIŃSKI M. 1999. *Technologia przetwórstwa węglowodanów*. WN Akapit, Kraków: 83, 88–89.
- PN-82/A-74760. *Hydrolizaty skrobiowe. Syrop skrobiowy*.
- REMISZEWSKI M., JAROSŁAWSKI L., ZIELONKA R. 1992. *Technologia przetwórstwa skrobi ziemniaczanej na hydrolizaty skrobiowe*. *Ziemniak Polski* 2: 21–22.
- SŁOMIŃSKA L. 1993. *Nowości w produkcji enzymów stosowanych w hydrolizie skrobi*. *Przem. Spoż.* 12: 341–342.

- SŁOMIŃSKA L. 1994. *Skrobiowe środki słodzące*. Mat. VI Letniej Szkoły Skrobiowej, Mierki, 22–24 VI 1994: 140–151.
- SŁOMIŃSKA L. 1995. *Enzymatyczne metody transformacji skrobi*. Przem. Spoż. 12: 472–473.
- SŁOMIŃSKA L. 1997. *Hydrolizaty skrobiowe otrzymywane z surowców zbożowych*. Przem. Spoż. 3: 9–12.
- SŁOMIŃSKA L. 1998. *Środki słodzące na bazie skrobi*. Przegląd Piekarski i Cukierniczy 5: 28–33.
- SWINKELS J.J.M. 1985. *Composition and properties of commercial native starches*. Starch/Stärke 37: 1–5.
- ŚWIECHOWSKI Cz. 1997. *Surowce dla przemysłu cukierniczego*. Przegląd Piekarski i Cukierniczy 5: 23–25.

Słowa kluczowe: hydrolizaty skrobiowe, maltodekstryny, syropy skrobiowe, syropy glukozowe, syropy maltotetraozowe

Streszczenie

Ważną pozycję wśród przetworów skrobiowych stanowią hydrolizaty, produkty uzyskane na drodze hydrolitycznego rozkładu skrobi. Przez zróżnicowanie warunków reakcji można uzyskać szereg hydrolizatów różniących się składem węglowodanowym oraz właściwościami. W praktyce przemysłowej wykorzystywane są hydrolizaty o DE od 5 do 100.

Najlepszym surowcem do otrzymywania hydrolizatów o dobrych właściwościach fizykochemicznych jest skrobia ziemniaczana. Produkty hydrolizy skrobi dzięki swoim właściwościom fizykochemicznym i funkcjonalnym są surowcem niezastąpionym w aspekcie jakości wielu produktów. Odpowiednie ich zastosowanie pozwala osiągnąć pożądane cechy w różnych wyrobach spożywczych, a tym samym zwiększyć ich atrakcyjność dla konsumentów.

STARCH HYDROLYZATES AND THEIR USE IN ECONOMY

Ewa Nebesny

Department of Chemical Food Technology, Technical University, Łódź

Key words: starch hydrolyzates, maltodextrines, starch syrups, glucose syrups, maltotetraose syrups

Summary

Hydrolyzates play an important role among starch products. They are products obtained through starch hydrolysis. Different reaction parameters allow to obtain a lot of hydrolysis products DE from 5 to 100.

Potatoe starch is the best raw material for obtaining starch hydrolyzates of good physicochemical properties. Starch hydrolyzates because of their physico-

chemical and functional properties are irreplaceable in obtaining a lot of food products. Their suitable application allows obtaining desirable features of different food products and thus increasing their attractiveness for consumers.

Dr. hab. inż. Ewa **Nebesny**, prof. PŁ
Zakład Technologii Skrobi i Cukiernictwa
Instytut Chemicznej Technologii Żywności
Politechnika Łódzka
e-mail: ewa_n5@o2.pl