

MARIAN KOZŁOWSKI

Akademia Rolniczo-Techniczna, Olsztyn

PRZEMIANY BIOCHEMICZNE CUKROWCÓW W PROCESIE ZAKISZANIA ZIEMNIAKÓW PAROWANYCH

W procesie kiszenia ziemniaków parowanych pod wpływem enzymów amylolitycznych mikroflory kwaszającej zachodzi hydroliza skrobi do cukrów prostych. Szybkość jej uzależniona jest od kwasowości (pH) kiszonki i ulega zahamowaniu przy pH 4. Ziemniaki parowane, dzięki małej pojemności buforowej, bardzo szybko ulegają zakwaszeniu i już szóstego dnia od chwili założenia kiszonki osiągają pożądane pH 4,2. Nie oznacza to jednak, że od tego momentu procesy fermentacyjne są całkowicie zahamowane (Podkówka 6, 7).

Podczas fermentacji tworzą się kwasy organiczne, głównie kwas mlekowy, octowy i masłowy; alkohol etylowy oraz produkty nie posiadające wartości pokarmowej: CO_2 , H_2 , CH_4 , NH_3 i inne (Zubrilin i wsp. 12). Dynamika i kierunki przemian cukrowców uzależnione są od rodzaju i ilości drobnoustrojów. Na skutek tego wzajemne proporcje produktów fermentacji ciągle się zmieniają, a ich analiza ilościowa może ilustrować dynamikę przemian biochemicznych (1, 2, 3, 10).

Hennig i Weise (3) podają, że straty składników pokarmowych, jakie występują w procesie kiszenia zachodzą głównie w skutek wycieku soku kiszonkowego — (40—50%) i ulatniania się gazów, głównie produktów końcowych procesów fermentacyjnych (50—60%). Przy wzroście suchej masy w zakiszonym materiale do 28—30% wycieku soków kiszonkowych jest już nieznaczna, a straty substancji są wyłącznie konsekwencją przemian gazowych, których głównym produktem (90—95%) jest CO_2 , wytwarzany na drodze przemian biochemicznych cukrowców. Określenie zatem ilości wytwarzanego CO_2 w kiszonce pozwalać może na ustalenie wysokości strat cukrowców (bez strat w soku).

Weise (10) podaje, że między 1 a 6 dniem fermentacji wytwarza się największa ilość CO_2 , od 7 do 15 dnia następuje zmniejszanie się ilości wytwarzanego CO_2 , zaś poczynając od 16 dnia, tj. w końcowej fazie fermentacji wytwarza się najmniejsza jego ilość. Pomiedzy ilością wytworzonego alkoholu etylowego, kwasu octowego i masłowego, a ilością CO_2 istnieje ścisła dodatnia zależność. Autor ten stwierdził również, że między ilością NH_3 , wartością pH a ilością CO_2 istnieje wysoce istotna dodatnia korelacja.

Weise (10) formuluje następujące procesy fermentacyjne występujące w trakcie zakiszania:

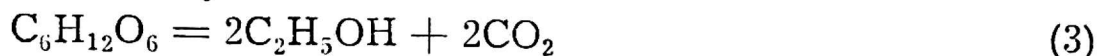
fermentacja masłowa —



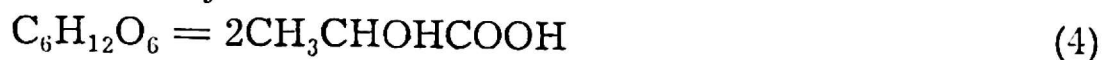
fermentacja octowa —



fermentacja alkoholowa —

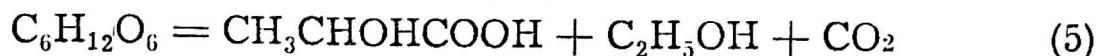


fermentacja mlekowa —



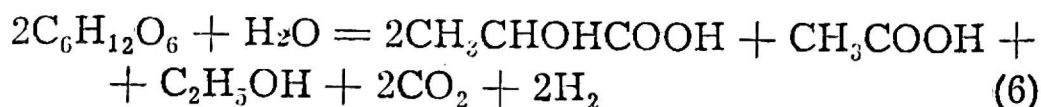
Stosując odpowiednie mnożniki Weise stwierdza możliwość obliczenia ilości CO_2 jaka powinna się wytworzyć podczas procesów fermentacji. Opierając się na mnożnikach stechiometrycznych (kwas masłowy 1,00, octowy 0,733 i alkohol etylowy 0,955) Henig i Weise (3) uzyskali wysoką zgodność między wyliczoną ilością CO_2 a uzyskaną podczas procesu zakiszania lucerny. Wydaje się jednak, że mimo uzyskanej zgodności można mieć zastrzeżenia do podanego przebiegu fermentacji octowej, których przyczyną jest to, że silosy doświadczalne były zamykane hermetycznie, a gazy wyssane pompą próżniową. W tych warunkach nie zachodziła reakcja niepełnego utleniania glukozy, która przebiega przy zakiszaniu w warunkach polowych, gdzie dostęp powietrza jest znany. Wyeliminowanie w badaniach Henniga i Weisa (10) podanej przez Weise (9) reakcji powstawania kwasu octowego nasuwa myśl, że powstanie kwasu octowego, a także pozostałych produktów fermentacji może przebiegać nie tylko wg podanych równań.

Beck (9) podaje, że w obecności bakterii mlekowych heterofermentatywnych przebieg reakcji jest następujący:

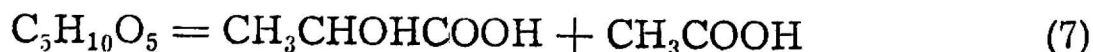


a reakcja 4 podana przez Weise (9) przebiega tylko w obecności bakterii mlekowych homofermentatywnych.

W pierwszej fazie fermentacji, w obecności przetrwalnikujących form *Coli*, możliwy jest następujący przebieg równania (Zubrilin i wsp., 12; Beck, 2):

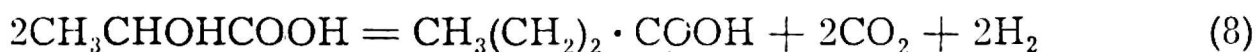


Pentozy w obecności bakterii mlekowych homofermentatywnych są rozkładane w sposób następujący (Beck, 1):

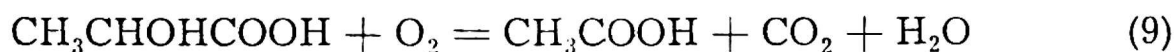


a w obecności bakterii mlekowych heterofermentatywnych tworzą się także śladowe ilości alkoholu etylowego i CO_2 .

W procesie zakwaszania istotna jest właściwość bakterii masłowych *Clostridium tyrobutyricum* warunkująca przemianę kwasu mlekowego do masłowego (Zubrilin i wsp., 12.; Nehring, 4):

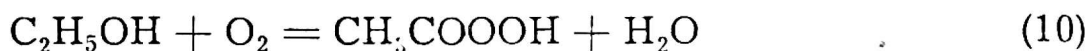


Pleśnie drożdżowe przy dostępie powietrza przeprowadzają niepełne utlenianie kwasu mlekowego (Beck, 2):

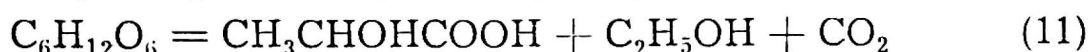


Natomiast w obecności pleśni grzybowych (Beck, 2) a także przy oddychaniu zakiszanych roślin zielonych (Nehring 4) w warunkach tlenowych następuje całkowite spalanie cukrów do CO_2 i H_2O .

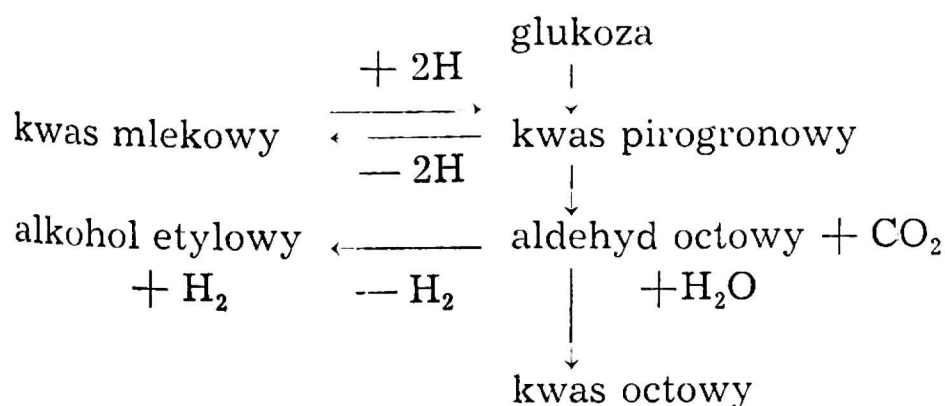
Dość duża grupa bakterii octowych, które nie są przetrwalnikującymi pałeczkami, wytwarza kwas octowy z alkoholu etylowego. Ten proces niepełnego utleniania, zastępujący mikroorganizmom normalne oddychanie, zachodzi jedynie w warunkach tlenowych (Zubrilin i wsp., 12):



Wg Müllera (za Beckiem 1) przebieg powstawania kwasu mlekowego i alkoholu etylowego może być następujący:

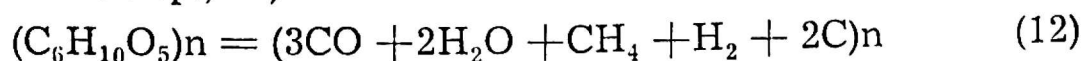


Mechanizm działania bakterii mlekowych heterofermentatywnych zbadał Nelson i Werkman (za Beckiem 1) stosując ^{14}C glukozę:



Końcowy przebieg tego równania może być zgodny z reakcją 6, przytaczaną przez Zubrilina i wsp. (12) oraz Becka (2).

Przy zakiszaniu przesuszanych nie rozdrobionych roślin zielonych może nastąpić rozkład substancji organicznej, szczególnie celulozy, wg równania (Zubrilin i wsp., 12):



Przytoczone równania nie wyczerpują wszystkich możliwości przemian cukrowców jakie mogą przebiegać podczas procesu fermentacji. Ich różnorodność sprawia, że nie można nakreślić ściśle schematu przemian biochemicznych cukrowców. Tylko dodanie czystych kultur do sterylnego surowca mogłoby ukierunkować przebieg fermentacji.

Beck (1) podaje, że w ziemniakach, które były załadowane do silosu na gorąco przeważają na początku termofile homofermentatywne i tylko 10% mezofili heterofermentatywnych. Po 4 tygodniach fermentacji 65% stanowią mezofile heterofermentatywne, 15% termofile homofermentatywne i 10% drożdże. Natomiast w ziemniakach, które były załadowane do silosu na zimno przeważają mezofile heterofermentatywne (55%) i homofermentatywne (25%), termofile homofermentatywne stanowią 20%. Po 4 tygodniach fermentacji 60% stanowią mezofile heterofermentatywne i 10% mezofile homofermentatywne, 25% nadal stanowią termofile homofermentatywne i 5% drożdże.

Z powyższych danych wynika, że w zakiszanych ziemniakach bez względu na ich temperaturę w momencie załadowania występują jednocześnie mezofile i termofile i to zarówno homofermentatywne, jak i heterofermentatywne przy ich ciągłych zmianach ilościowych, co powoduje trudność ustalenia zachodzących reakcji przemian biochemicznych cukrowców na podstawie analizy ilości produktów fermentacji.

Podjęte badania oparto na założeniu, że przy obecnej dokładności metod analitycznych suma produktów fermentacji cukrów prostych powinna równać się ubytkowi glukozy, a suma lotnych produktów — ubytkowi suchej masy. Jednocześnie sądzono, że wzajemne proporcje produktów fermentacji cukrów prostych wskażą kierunek zachodzących reakcji chemicznych. Dałoby to ewentualnie odpowiedź na pytanie, czy przytaczane przez Weisa (9) tak proste reakcje przemian biochemicznych są powtarzalne, co potwierdzają Hennig i Weise (3) sugerując zarazem, że z ilości oznaczonego CO₂ można jednocześnie sądzić o dynamice przemian biochemicznych, jakości kiszonki i wysokości strat cukrowców.

W badaniach własnych zawartość suchej masy, popiołu surowego, substancji organicznej i białka ogólnego oznaczono wg metody weendeńskiej, a kwasy organiczne metodą Leppera. Alkohol etylowy oznaczano wg metody Weissbacha i Laube (11), a cukry proste — metodą podaną przez Soczyńskiego (8). Zawartość skrobi po hydrolizie z 3% kwasem solnym oznaczano jako sumę uzyskanych tą drogą cukrów prostych wg tej samej metody. Dwutlenek węgla oznaczano wg metody Henniga i Weise (3) opartej na wiązaniu CO₂ z określoną ilością mianowanego KOH. Wartość pokarmową wyrażoną w jednostkach owsianych wyliczono z procentowej zawartości substancji organicznej za pomocą równania regresji, opracowanego przez Podkówkę i Wolszczaka (7). Straty składników pokarmowych wyliczono metodą bilansową.

Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 1 i 2. Z tabeli 1 wynika, że straty suchej masy wynoszą 2,920 kg i w przybliżeniu pokrywają się z sumą lotnych substancji (2,909 kg): kwasu octowego, alkoholu etylowego

Tabela 1

Charakterystyka ziemniaków parowanych przed i po zakiszeniu
w pojemniku bilansowym 150 l

Wyszczególnienie	Ziemniaki parowane		Ziemniaki kiszone	
	%	kg	%	kg
Masa świeża	—	129,40	—	127,00
Sucha maśa	21,96	28,41	20,07	25,49
Popiół surowy	1,34	1,73	1,39	1,77
Substancja organiczna	20,62	26,68	18,68	23,72
Białko ogólne (N×6,25)	1,81	2,34	1,84	2,34
Cukry proste	0,70	0,91	0,21	0,27
Skrobia	15,21	19,68	12,45	15,81
Razem cukry proste po hydrolizie skrobi	17,60	22,77	14,04	17,83
Kwas mlekowy	—	—	3,626	4,605
Kwas octowy	—	—	1,503	1,909
Alkohol etylowy	—	—	0,430	0,546
CO ₂	—	—	0,357	0,454
Jednostki owsiane:				
w 1 kg	0,330		0,299	
globalnie	42,702		37,973	

Tabela 2

Wysokość strat przy zakiszeniu ziemniaków parowanych w pojemnikach 150 l

Grupy doświadczalne	Straty w %			
	świeżej masy	substancji organicznej	białka ogólnego	jednostek owsianych
Ziemniaki ostudzone bez odpływu soków	0,85	5,60	0	5,74
Ziemniaki gorące bez odpływu soków	0,85	5,85	0	6,05
Średnio bez odpływu soków	0,85	5,73	0	5,90
Ziemniaki ostudzone z odpływem soków	11,24	9,56	3,95	9,60
Ziemniaki gorące z odpływem soków	5,94	6,35	6,32	6,81
Średnio z odpływem soków	8,59	8,06	5,14	8,21
Średnio ziemniaki ostudzone	6,04	7,58	1,97	7,67
Średnio ziemniaki gorące	3,39	6,20	3,16	6,43
Ziemniaki ostudzone w pojemniku bilansowym z odpływem gazów	1,85	11,09	0	11,07

i dwutlenku węgla. Nieznaczną różnicę wyliczeń można tłumaczyć ewentualnym wydzielaniem się H_2 , który nie został oznaczony, a także być może błędem analiz. Suma ciężarów produktów fermentacji cukrów prostych wyniosła 7,514 kg. Z bilansu węglowego wynika, że dla ich uzyskania potrzeba 7,538 kg glukozy. Różnicę stanowi prawdopodobnie ułatwiający się H_2 . Z przebiegu reakcji chemicznych 6 i 8 wynika, że między ilością CO_2 i H_2 zachodzą stałe proporcje wagowe. Z zależności tej wynika, że mogło wytworzyć się 0,021 kg H_2 , co częściowo tłumaczy rozbieżności między sumą produktów fermentacji a ilością glukozy wyliczonej z bilansu węglowego, potrzebnej do uzyskania tychże produktów.

Z zestawienia sumy cukrów prostych wynika, że w procesie kiszenia straty wyniosły 4,940 kg, a nie 7,538 kg. Najprawdopodobniej przejściowe produkty fermentacji, wykazujące właściwości redukcyjne tak jak aldehyd octowy, zostały oznaczone jako cukry proste, zwłaszcza że stosowano metodę oznaczania opartą na właściwościach redukcyjnych cukrów.

Wprawdzie na podstawie ilości uzyskanych produktów fermentacji nie można ułożyć końcowego równania przemian biochemicznych, to jednak mogą one być miernikiem nasilenia fermentacji, a ich wzajemne proporcje wskazywać mogą na kierunek przemian. Substancje lotne są w głównej mierze przyczyną strat suchej masy. W badaniach własnych stanowiły one 2,29% świeżej masy kiszonki i 10,24% w stosunku do suchej masy załadowanych ziemniaków, w tym kwas octowy — 6,72%, alkohol etylowy — 1,92% i CO_2 — 1,60%. Straty te w przeliczeniu na jednostki owsiane wyniosły 11,07%. W podobnych zbiornikach bez odpływu soków kiszonkowych i gazów straty wyniosły 5,90%, a przy odpływie soków — 8,21% (tab. 2). Z tego wynika, że należy zapobiegać ułatwianiu się gazów, budując silosy hermetycznie zamykane lub stwarzając warunki zbliżone do hermetycznych. Gromadzący się wówczas w silosie CO_2 spełnia rolę środka konserwującego kiszonkę. Powstrzymuje rozwój pleśni i bakterii gnilnych nie wpływając ujemnie na bakterie mlekowe. Natomiast przy swobodnym ułatwianiu się gazów przemiany biochemiczne cukrowców są bardziej intensywne i są przyczyną wzrastających strat w procesie zakiszania ziemniaków.

LITERATURA

1. Beck Th.: Die Mikrobiologie der Gärfutterbereitung. Eine zusammenfassende Darstellung des derzeitigen Wissensstandes. Wirtschaftseig. Futter, 12, s. 227, 1966.
2. Beck Th.: Der gegenwärtige Stand der Mikrobiologie der Einsäuerung und Trocknung von Futterpflanzen Berichte des 3 Kongresses der Europäischen Grünlandvereinigung. Braunschweig, s. 207, 1969.

3. Hennig A., G. Weise: Untersuchungen zur Dynamik der Gärprozesse. 1. Die Bestimmung des Gärgases Kohlendioxyd. *Archiv. f. Tierernähr.*, 19, s. 223, 1969.
4. Nehring K.: Ogólne żywienie zwierząt. PWRiL, Warszawa, 1959.
5. Podkówka W.: Badania nad przebiegiem procesów biochemicznych zachodzących przy zakiszaniu ziemniaków parowanych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 22, s. 193, 1960.
6. Podkówka W.: Badania nad przemianą węglowodanową w procesie zakiszania ziemniaków parowanych. *Roczniki Nauk Roln.*, 81-B-3, s. 463, 1963.
7. Podkówka W., J. Wolszczak: Wartość pokarmowa kiszonych ziemniaków parowanych. *Post. Nauk Roln.*, 4, s. 93, 1965.
8. Soczyński St.: Szybka metoda oznaczania substancji redukujących zwłaszcza cukrów. *Przemysł Spożywczy*, 10, s. 416, 1955.
9. Weise G.: Untersuchungen zur Ermittlung der Konservierungsverluste bei Luzerne. Die Bestimmung des Gärgases Kohlendioxyd. *Diss. Landwirtsch. Fak. Friedrich-Schiller-Univ. Jena*, 1966.
10. Weise G.: Untersuchungen zur Dynamik der Gärprozesse. 2. Die Dynamik der CO_2 — Bildung. *Archiv. f. Tierernähr.*, 19, s. 299, 1969.
11. Weissbach F., W. Laube: Beiträge zur Methodik der Gärfutteruntersuchung und zur Durchführung von Silierversuchen. 11. Die Bestimmung des Alkoholgehaltes im Gärfutter. *Z. Landwirtsch. Versuchs. — u. Untersuch. — Wes.*, 10, s. 65, 1964.
12. Zubrilin A., E. Miszustin, W. Charzenko: *Kiszonki*, PWRiL, Warszawa, 1952.