

WIOLETTA TUR, EWA SZCZEPANIK, WOJCIECH KRZYŻANIAK,
WOJCIECH BIAŁAS, WŁODZIMIERZ GRAJEK

CHARAKTERYSTYKA MALTODEKSTRYN OTRZYMANYCH ZE SKROBI ZIEMNIACZANEJ PRZY UŻYCIU PREPARATÓW AMYLOLITYCZNYCH

Streszczenie

Hydrolizę skrobi ziemniaczanej przeprowadzono przy użyciu sześciu preparatów amyloolitycznych pochodzenia bakteryjnego typu Gamalpha (Gamma Chemie, Niemcy). Do hydrolizy stosowano skrobię skleikowaną w autoklawie oraz skrobię poddaną ekstruzji. W wyniku depolimeryzacji skrobi uzyskano różne maltodekstryny o DE 3-12. Produkty te zostały scharakteryzowane pod względem składu chemicznego oligosacharydów z uwzględnieniem cukrów o stopniu polimeryzacji od 2 do 8. Wykazano, że preparaty o tym samym równoważniku glukozowym znacznie różniły się składem oligosacharydów. Zawartość oligosacharydów o stopniu polimeryzacji 3–8 w hydrolizatach skrobi autoklawowanej wahała się od 8,2 do 48,5%, a skrobi ekstrudowanej 7,2 do 59,8%. Największą zawartość tego typu oligosacharydów uzyskano przy zastosowaniu preparatu Gamalpha 900P. We wszystkich otrzymanych maltodekstrynach największy udział procentowy spośród oligosacharydów miały: maltoheksaoza, maltoheptaosa i maltooktaosa. Uzyskane maltodekstryny zostały scharakteryzowane pod względem lepkości i ciśnienia osmotycznego ich 10% roztworów wodnych. W większości hydrolizatów obserwowano wzrost lepkości pozornej w miarę wzrostu równoważnika glukozowego w maltodekstrynach. Stwierdzono odwrotną zależność między szybkością ścinania a lepkością pozorną badanych maltodekstryn. Wyjątek stanowiły maltodekstryny otrzymane za pomocą preparatu Gamalpha 300L. Ciśnienie osmotyczne hydrolizatów maltodekstrynowych było proporcjonalne do równoważnika glukozowego.

Słowa kluczowe: maltodekstryny, skrobia, oligosacharydy, lepkość, ciśnienie osmotyczne.

Wprowadzenie

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

Maltodekstryny są polisacharydami rozpuszczalnymi w wodzie, niewykazującymi 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 amylolytycznych. Wśród nich decydującą rolę odgrywają enzymy typu endo-glukanaz, przecinające łańcuchy polimerów glukozy wewnątrz długich łańcuchów. Zaliczają się do nich endo- α -1,4-glukanazy, głównie α -amylazy bakteryjne i pleśniowe, oraz endo- α -1,6-glukanazy, jak pululanaza i izoamylaza [4, 7]. Z uwagi na konieczność ograniczonego zakresu depolimeryzacji skrobi, przy produkcji maltodekstryn nie wykorzystuje się egzo-glukanaz, odcinających pojedyncze cukry lub krótkie oligosacharydy od nieredukujących końców polimerów skrobiowych.

Przy produkcji maltodekstryn istotą procesów enzymatycznych jest przeprowadzenie ograniczonej ilości cięć wewnątrz makrocząsteczki skrobi. Pamiętać jednak należy o tym, że preparaty alfa-amylazy wytwarzane przy użyciu bakterii *Bacillus* sp. zawierają zanieczyszczenia innymi enzymami, co ma wpływ na skład chemiczny hydrolizatów. Najczęściej występują w nich maltotrioza, maltotetraoza, maltopentaoza i maltoheksaoza [1].

Duża różnorodność endo-glukanaz, które pojawiły się na rynku w latach 70. i 80. XX w. oraz złożoność budowy atakowanego przez nie polimeru skrobiowego umożliwia uzyskanie wielu różnych maltodekstryn o tym samym równoważniku glukozy (DE), ale różniących się istotnie składem chemicznym cukrowców [6]. Ma to zasadniczy wpływ na kształtowanie się ich właściwości funkcjonalnych.

Na końcowy efekt działania enzymów ma wpływ wiele czynników, jak: czas, temperatura i pH reakcji, obecność jonów, stężenie enzymu i substratu, budowa skrobi, obecność rozpuszczalników organicznych, ciśnienie i inne. Istotną rolę odgrywa także sposób wstępnego przygotowania substratu. Kleikowanie skrobi polega na przejściu struktur krystalicznych gałeczek skrobiowych w stan nieuporządkowany. Proces ten jest zależny od temperatury i proporcji między skrobią a wodą [5]. Alternatywą wysokotemperaturowej inkubacji skrobi w roztworach wodnych jest ekstruzja [2, 3, 8].

Celem niniejszej pracy było określenie kinetyki hydrolizy skrobi autoklawowanej i ekstrudowanej katalizowanej przy użyciu preparatów amylolytycznych Gamalphi (Gamma Chemie, Niemcy) oraz charakterystyka uzyskanych maltodekstryn o równoważniku glukozy (DE) 3-12.

Materiał i metody badań

Skrobia

W badaniach stosowano skrobię ziemniaczaną Superior Standard [8], wyprodukowaną w Zakładach Przemysłu Ziemniaczanego w Luboniu. Badania przeprowadzono na dwóch rodzajach skrobi: skleikowanej przez autoklawowanie (autoklawowanej) oraz skrobi skleikowanej przez ekstruzję (ekstrudowanej).

Enzymy

Do hydrolizy skrobi wykorzystano bakteryjne preparaty amylolityczne firmy Gamma Chemie, Niemcy (aktualnie AB Enzymes, Niemcy), produkowane przez *Bacillus subtilis*, których charakterystykę przedstawiono w tab. 1. Dawki preparatów enzymatycznych dobrano doświadczalnie w taki sposób, aby DE hydrolizatów skrobiowych, otrzymanych w wyniku godzinnej hydrolizy, nie przekroczył wartości 20.

Tabela 1

Preparaty amylolityczne wykorzystywane do hydrolizy skrobi.
Amylolytic preparations used for the starch hydrolysis.

Enzym Enzyme	Optymalna temperatura Optimal temperature [°C]	Optymalne pH Optimal pH-value	Zastosowana dawka [ml/kg skrobi] Dosage applied [ml/kg starch]	
			Skrobia autoklawowana Autoclaved starch	Skrobia ekstrudowana Extruded starch
			Gamalpha PHL	80–90
Gamalpha TB150L	80–90	5,8–7,0	0,6	0,6
Gamalpha T400L	75–85	5,0–7,0	0,3	0,3
Gamalpha 900L	70–75	4,8–7,5	0,075	0,075
Gamalpha 300L	60–85	6,0	0,6	0,6
Gamalpha P120L	70–75	6,0	0,9	0,6

Kleikowanie skrobi w autoklawie

Roztwory skrobi natywnej o stężeniu 5% ogrzewano do temp. 70°C. Następnie, przy intensywnym mieszaniu dodawano kolejną porcję skrobi tak, aby końcowe stężenie skrobi wynosiło 10%. Przygotowaną zawiesinę przenoszono do zamkniętego naczynia z filtrem powietrza i autoklawowano przez 20 min w temp. 121°C. Uzyskane roztwory skleikowanej skrobi chłodzono do optymalnej temperatury działania poszczególnych enzymów i przeprowadzano proces hydrolizy.

Ekstruzja skrobi natywnej

Substrat skrobiowy nawilżano do 35% wilgotności wodą destylowaną o temp. 20°C, względnie wodą zawierającą dodatek enzymu. Całość mieszano w mieszarce laboratoryjnej w celu ujednoczenia wilgotności i dobrego rozprowadzenia enzymu. Tak przygotowane materiały poddawano procesowi ekstruzji w ekstruderze dwuślimakowym Krupp Werner & Pfleiderer, typ ZSK 25P8.2, zbudowanego z trzech sekcji grzejnych. W sekcji pierwszej temp. ekstruzji wynosiła 22°C, w sekcji drugiej i trzeciej 60°C a w głowicy 50°C. Szybkość mieszania skrobi była utrzymywana na poziomie 80 obr./min. Ekstrudat wychodzący z głowicy ekstrudera miał formę długich wałków o średnicy ok. 1 cm. W celu przyspieszenia procesu suszenia ekstrudatów

cięto je na kawałki o długości 1–1,5 cm. Suszenie przeprowadzano w suszarce w temp. 60°C, po czym wysuszone kawałki ekstrudatu mielono w młynku udarowym do postaci proszku.

Hydroliza skrobi

Hydrolizę 10% roztworu skrobi skleikowanej przez autoklawowanie lub ekstrudowanie prowadzono w ciągu 60 min, przy optymalnej temperaturze i pH działania danego enzymu. Dawki enzymu przedstawiono w tab. 1. Reakcję hydrolizy przeprowadzano w łaźni wodnej z wytrząsarką w zamkniętych naczyniach, przy ciągłym mieszaniu roztworu reakcyjnego. Reakcję zatrzymywano przez obniżenie pH roztworu reakcyjnego do 3,5 za pomocą kwasu cytrynowego i gotowaniu przez 5 min, a następnie schłodzenie do temp. 20°C. W trakcie hydrolizy, co 10 min pobierano próbki do analiz chemicznych i reologicznych. Wszystkie eksperymenty wykonano w trzech powtórzeniach.

Oznaczanie równoważnika glukozowego (DE)

Równoważnik glukozowy DE określa zdolność redukcyjną hydrolizatu skrobiowego wyrażoną jako D-glukoza w przeliczeniu na suchą substancję. Oznaczanie wartości DE wykonano według PN-78/A-74701 [9]. Oznaczenia wykonano w trzech powtórzeniach.

Oznaczanie cukrów metodą HPLC

Skład chemiczny hydrolizatów skrobi ustalano za pomocą wysokosprawnej chromatografii ciekowej (HPLC). Do oznaczenia zastosowano chromatograf ciekowy firmy Waters, wyposażony w detektor refraktometryczny typu 410 oraz pompę typu 501. Do rozdzielów używano kolumnę Ostion KS0403 (Lachema, Brno) o wymiarach 250 mm x 6 mm, wypełnioną żywicą usieciowaną sulfonowanym polistyrenem diwinylobenzenu w formie srebrowej. Do kolumny jednorazowo наносzono 20 µl próby, którą przed oznaczeniem rozcieńczano wodą destylowaną do 5° Bx i filtrowano przez sączki z porami wielkości 0,2 µm firmy Sartorius. Badane próby eluowano w temp. 85°C przy użyciu odgazowanej wody z prędkością 0,5 ml/min. Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono w postaci procentowego składu cukrowego uzyskanych maltodekstryn. Oznaczenia wykonano w trzech powtórzeniach.

Badanie lepkości roztworów maltodekstryn

Lepkość badanych roztworów maltodekstryn o DE 3, 5, 8, 12 oznaczano w reometrze rotacyjnym Rheo Stress 1 firmy ThermoHaake (Niemcy). Stosowano rotor z podwójną szczeliną DG 43Ti, a objętość próbki wynosiła 11,5 ml. Aparat pracował w trybie CR – kontrolowanej prędkości ścinania, przy czym pomiary wykonywano w zakresie 0–1000 s⁻¹. Próbki pobrane w trakcie reakcji hydrolizy, przeznaczone do badań reologicznych, umieszczano w łaźni wodnej, w celu utrzymania stałej temp.

60°C. Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono w postaci krzywych lepkości, na podstawie których obliczano następnie wartość współczynnika konsystencji (K) oraz wskaźnika płynięcia (n). Oznaczenia wykonano w trzech powtórzeniach.

Oznaczenie ciśnienia osmotycznego

Ciśnienie osmotyczne hydrolizatów mierzono za pomocą osmometru Marcel OS 3000, pobierając jednorazowo 100 µl roztworu. Oznaczenia wykonano w trzech powtórzeniach.

Oznaczanie suchej substancji

Oznaczenie suchej substancji skrobi dokonano metodą wagową, stosując temp. 105°C. Oznaczenia wykonano w trzech powtórzeniach.

Wyniki i ich omówienie

Kinetyka reakcji hydrolizy skrobi przy użyciu różnych preparatów enzymatycznych

W warunkach przeprowadzanych eksperymentów zakres DE w uzyskanych hydrolizatach zawierał się w zakresie 1,8–19,6 (tab. 2). Wyniki badań nad kinetyką reakcji enzymatycznych wskazują na duże różnice we właściwościach katalitycznych między poszczególnymi preparatami enzymatycznymi. Analizując dane zamieszczone w tab. 2. stwierdzono duże zróżnicowanie początkowej wartości równoważnika glukozowego (DE), wyznaczonego w ciągu 10 min reakcji enzymatycznych. Pewien wpływ na to miała zróżnicowana zawartość substancji redukujących w samych preparatach enzymatycznych. W celu właściwej oceny szybkości hydrolizy skrobi obliczono różnice wartości DE między 60 a 10 min reakcji.

Na tej podstawie można stwierdzić, że największy bezwzględny wzrost równoważnika glukozowego uzyskano przy stosowaniu preparatu Gamalpha 300L, który po 50 min reakcji w hydrolizatach skrobi autoklawowanej wynosił 15,4, a skrobi ekstrudowanej 14,0. Drugi w kolejności był preparat Gamalpha T400L, w przypadku którego wartość DE₆₀-DE₁₀ skrobi autoklawowanej wynosiła 13,2, a skrobi ekstrudowanej 14,9. Między preparatami Gamalpha PHL, Gamalpha TB150L i Gamalpha 900P nie było wyraźnych różnic. Najmniejszy przyrost wartości DE odnotowano w hydrolizatach skrobi autoklawowanej otrzymanych przy użyciu preparatu Gamalpha PHL i Gamalpha P120L. W przypadku tego ostatniego preparatu uzyskano wyraźnie zwiększoną hydrolizę skrobi autoklawowanej. Przedstawione zależności znajdują potwierdzenie także w wartościach współczynników kierunkowych prostych regresji opisujących zależność DE od czasu trwania reakcji hydrolizy (tab. 2). Porównując oba sposoby kleikowania skrobi należy stwierdzić, że w większości przypadków skrobia ekstrudowana była bardziej podatna na działanie zastosowanych amylaz niż skrobia autoklawowana, jednakże różnice te nie były tak istotne, jak różnice między działaniem poszczególnych enzymów.

Kinetyka reakcji hydrolizy skrobi autoklawowanej i ekstrudowanej przy użyciu różnych preparatów enzymatycznych.

The hydrolysis kinetics of starch autoclaved and extruded using different enzyme preparations.

Enzym Enzyme	Skrobia Starch	Czas hydrolizy [min] Hydrolysis time [min]						Różnica Difference: DE ₆₀ – DE ₁₀	Równanie regresji Regression equation
		10	20	30	40	50	60		
		Wartości DE / DE values							
Gamalpha PHL	Autoklawowana Autoclaved	5	7	8	9	10,8	12	7,0	Y=0,13x + 3,89
	Ekstrudowana Extruded	4	6,4	8,2	9,2	11	12,8	8,8	Y=0,17x + 2,72
Gamalpha TB150L	Autoklawowana Autoclaved	1,9	4,2	5,7	8,3	9	11,6	9,7	Y=0,19x + 0,23
	Ekstrudowana Extruded	1,8	3,6	5,0	7,2	8,6	9,6	7,8	Y=0,16x + 0,35
Gamalpha T400L	Autoklawowana Autoclaved	3,5	5,4	8,6	10,7	15	16,7	13,2	Y=0,28x + 0,29
	Ekstrudowana Extruded	2,8	6,1	8,6	12,6	13,6	17,7	14,9	Y=0,29x + 0,14
Gamalpha 900P	Autoklawowana Autoclaved	4,1	7,0	8,2	9,4	11,0	12,9	8,8	Y = 0,16x + 2,86
	Ekstrudowana Extruded	4	5,4	8,2	9,6	11	13,2	9,2	Y = 0,18x + 2,21
Gamalpha 300L	Autoklawowana Autoclaved	4,2	8,2	10,5	14,7	17,4	19,6	15,4	Y = 0,31x + 1,55
	Ekstrudowana Extruded	5	7,8	10	13	14	19	14,0	Y = 0,26x + 2,31
Gamalpha P120L	Autoklawowana Autoclaved	2,6	5,6	7,1	8,6	10,8	13,1	10,5	Y = 0,19x + 1,01
	Ekstrudowana Extruded	4,3	5,4	6,1	7,5	9,3	11,7	7,4	Y = 0,14x – 2,37

Y – ekwiwalent glukozy / glucose equivalent;

X – czas reakcji [min] / Time of reaction [min].

Na podstawie badań kinetycznych wyznaczono czas reakcji potrzebny do wytworzenia hydrolizatów o określonym równoważniku glukozy (tab. 3), co w dalszych etapach badań było wykorzystywane do produkcji określonych maltodekstryn używanych do badań nad właściwościami reologicznymi i ciśnieniem osmotycznym roztworów maltodekstryn. Analizując uzyskane dane należy odnotować, że szybkość uzyskania preparatów o DE 12 była bardzo zróżnicowana i wahała się od 33 min (Gamalpha 300L) do 72 min (Gamalpha TB150L).

Skład chemiczny maltodekstryn

Skład chemiczny poszczególnych próbek określano w oparciu o analizy wykonane w wysokosprawnym chromatografie cieczowym (HPLC) przy użyciu kolumny Ostion

KS0403 (Lachema, Brno). W tab. 4. przedstawiono skład węglowodanów zawartych w hydrolizatach skrobi autoklawowanej uzyskanych w

Tabela 3

Czas hydrolizy skrobi niezbędny do otrzymania maltodekstryn o DE 3, 5, 8 i 12.

Time of starch hydrolysis as required to obtain maltodextrins with DE 3, 5, 8, and 12.

Enzym Enzyme	Skrobia Starch	Wymagany czas hydrolizy [min] Required time of hydrolysis [min]			
		DE 3	DE 5	DE 8	DE 12
Gamalpha PHL	Autoklawowana Autoclaved	3	17	39	67
	Ekstrudowana Extruded	1,5	13	31	55
Gamalpha TB150L	Autoklawowana Autoclaved	14	25	41	62
	Ekstrudowana Extruded	16	28	47	72
Gamalpha T400L	Autoklawowana Autoclaved	10	17	27	42
	Ekstrudowana Extruded	10	16	27	41
Gamalpha 900P	Autoklawowana Autoclaved	1	12	30	55
	Ekstrudowana Extruded	4	15	32	54
Gamalpha 300L	Autoklawowana Autoclaved	5	11	20	33
	Ekstrudowana Extruded	3	10	21	37
Gamalpha P120L	Autoklawowana Autoclaved	10	20	35	55
	Ekstrudowana Extruded	5	18	39	67

wyniku hydrolizy enzymatycznej. Stwierdzono, że udział polimerów o stopniu spolimeryzowania (DP) 3–8 wynosił od 8,2% (Gamalpha 300L, DE 5) do 48,5% (Gamalpha 900P, DE 12) suchej substancji hydrolizatów. Zaobserwowano, że im mniejszy jest równoważnik glukozowy otrzymanych maltodekstryn, tym większy jest udział wysoko spolimeryzowanych oligosacharydów oraz cukrów wyższych (DP > 8).

Obecność glukozy stwierdzono w większości hydrolizatów o równoważniku glukozowym 12 oraz w hydrolizatach o DE 8 w przypadku użycia preparatów Gamalpha 120L i Gamalpha PHL. Jedynym preparatem, który w ogóle nie uwalniał glukozy był Gamalpha T400L. Obecność maltozy stwierdzono we wszystkich hydrolizatach o DE 8–12 i w kilku hydrolizatach o DE 5. Najbardziej maltotwórczymi preparatami były Gamalpha 900P i TB150L. W hydrolizatach skrobi autoklawowanej

o DE 3, uzyskanej przy zastosowaniu preparatów Gamalpha PHL, Gamalpha T400L, Gamalpha 900P, Gamalpha 300L i Gamalpha P120L nie wykryto maltotriozy i

Tabela 4

Skład chemiczny maltodekstryn uzyskanych w wyniku hydrolizy skrobi autoklawowanej.

The chemical composition of maltodextrins obtained as a result of the hydrolysis of autoclaved starch.

Enzym Enzyme	DE	Zawartość poszczególnych cukrów [%] Percentage contents of individual sugars [%]								
		Glukoza Glucose	Maltoza Maltose	Maltotrioza Maltotriose	Maltotetraoza Maltotetraose	Maltopentaoza Maltopentaose	Malto-heksaoza Maltohexaose	Maltoheptaoza Maltoheptaose	Maltooktaoza Maltooctaose	Cukry wyższe Higher sugars
Gamalpha PHL	3	0	0	0	0	0,98	2,94	2,96	2,22	90,90
	5	0	0	1,44	0,95	1,42	2,05	2,74	2,13	89,27
	8	0,48	1,36	3,04	1,71	2,32	3,39	4,29	3,02	80,39
	12	2,59	4,80	6,80	3,07	3,95	5,27	9,97	6,36	57,19
Gamalpha TB150L	3	0	0,64	1,79	0,97	1,48	2,23	2,99	2,20	87,70
	5	0	0,85	2,92	1,34	2,06	3,17	4,14	2,83	82,69
	8	0	1,30	3,10	2,17	3,60	5,06	7,35	5,25	72,17
	12	0,68	2,29	7,44	2,73	4,70	6,76	6,28	5,56	63,56
Gamalpha T400L	3	0	0	0	0	3,57	3,56	3,47	2,56	86,84
	5	0	0,54	1,88	0,78	1,02	3,36	4,46	3,08	84,88
	8	0	0,91	3,11	1,15	1,40	4,78	6,22	3,89	78,54
	12	0	1,49	4,85	1,72	2,11	6,92	7,46	5,71	69,74
Gamalpha 900P	3	0	0	0	0	0,77	3,11	0,97	5,26	89,89
	5	0	1,41	3,56	2,16	1,59	4,89	6,85	5,42	74,12
	8	0	2,51	4,86	3,94	3,11	5,71	7,93	3,51	68,43
	12	1,23	5,77	11,12	5,86	5,32	17,93	14,82	4,61	33,34
Gamalpha 300L	3	0	0	0	0	0	0	0	-	-
	5	0	0	0	0	1,05	0,64	4,83	1,71	91,77
	8	0	0,49	1,26	0,95	0,80	2,14	3,74	2,34	88,28
	12	0,46	1,02	2,13	1,51	1,17	3,05	5,19	3,06	82,41
Gamalpha P120L	3	0	0	0	0	0	0	0	9,32	90,68
	5	0	0,76	2,07	1,52	1,17	3,14	3,46	3,17	84,71
	8	1,64	0,73	3,39	1,91	1,78	3,23	8,83	2,33	76,16
	12	0,51	1,67	7,16	2,57	1,92	4,78	12,06	3,58	65,75

maltotetraozy. W przypadku preparatu Gamalpha 300L maltotriozy i maltotetraozy nie wykryto także w hydrolizacie o DE 5. Uwagę zwraca natomiast duży udział

maltotriozy w hydrolizatach o DE 12, otrzymanych po działaniu preparatów Gamalpa 900P, Gamalpa PHL i Gamalpa TB150L.

We wszystkich maltodekstrynach uzyskanych ze skrobi autoklawowanej największy udział procentowy w oligosacharydach miały maltoheksaoza, maltoheptaoza i maltooktaoza. W większości spośród badanych hydrolizatów w największym stężeniu występowała maltoheptaoza. W miarę zwiększania wartości DE maltodekstryn wzrastało stężenie tych oligosacharydów i zwiększał się udział oligosacharydów o większym stopniu polimeryzacji.

Dane zamieszczone w tab. 5 wskazują, że skrobia ekstrudowana była bardziej podatna na hydrolizę enzymatyczną niż skrobia autoklawowana. Udział polimerów o stopniu spolimeryzowania (DP) 3–8 wynosił od 7,2 do 59,8% suchej substancji hydrolizatów, a więc był zdecydowanie większy niż w hydrolizatach skrobi autoklawowanej.

Tabela 5

Skład chemiczny maltodekstryn uzyskanych w wyniku hydrolizy skrobi ekstrudowanej.

The chemical composition of maltodextrins obtained as a result of the hydrolysis of extruded starch.

Enzym Enzyme	DE	Zawartość poszczególnych cukrów [%] Percentage contents of individual sugars [%]								
		Glukoza Glucose	Maltoza Maltose	Maltotrioza Maltotriose	Maltotetraoza Maltotetraose	Maltopentaoza Maltopentaose	Malto-heksaoz Maltohexaose	Malto-heptaoz Maltoheptaose	Maltooktaoza Maltooctaose	Cukry wyższe Higher sugars
Gamalpa PHL	3	0	0	0	0	0	0	0	0	100,0
	5	0	0,58	1,29	0,80	1,45	1,99	2,69	2,02	89,18
	8	0	0,75	2,21	1,25	1,92	2,86	3,74	2,64	84,63
	12	0,57	1,68	4,01	2,11	2,99	4,32	5,31	3,38	75,62
Gamalpa TB150 L	3	0	0,52	1,75	0,82	1,41	2,21	3,01	2,16	88,12
	5	0,57	1,52	4,13	1,81	2,69	4,08	5,15	3,25	76,81
	8	0,60	2,36	6,15	3,13	3,45	7,41	8,08	6,46	62,36
	12	0,65	2,85	9,08	3,22	5,81	8,30	7,69	5,31	57,10
Gamalpa T400L	3	0	0,62	1,52	0,74	1,00	2,81	3,65	2,59	87,09
	5	0	0,96	3,13	1,15	1,15	4,86	6,19	3,65	78,57
	8	0	1,07	3,47	1,24	1,62	5,29	6,70	3,54	77,07
	12	0	1,68	4,98	1,72	2,22	7,07	6,73	6,15	69,45
Gamalpa 900P	3	0	0	0	0	1,33	0,83	3,14	6,02	88,68
	5	0,58	2,39	6,17	2,51	3,89	5,84	6,25	4,64	68,07
	8	0,73	3,39	8,06	4,66	3,51	11,25	14,98	4,50	48,92
	12	1,28	5,86	11,12	5,95	5,34	17,96	14,49	4,98	33,02

Gamalpa 300L	3	0	0	0	0	0	0	0	0	100
	5	0	0	0	0	0	1,15	4,48	1,58	92,79
	8	0	0	1,18	0,85	0,71	2,06	3,65	2,24	89,31
	12	0	0,69	2,12	1,46	1,10	3,21	5,60	3,22	82,60
Gamalpa P120L	3	0	0	0	0	0	0	0	7,35	92,65
	5	0	0	0,98	0,71	2,43	2,52	3,31	2,04	88,01
	8	0	0,57	1,63	1,15	1,85	2,64	4,70	2,78	84,68
	12	0	1,25	2,90	2,58	1,99	3,67	4,24	3,54	79,83

Największą aktywność hydrolityczną wykazał preparat Gamalpa 900P, który efektywnie rozkładał skrobię ekstrudowaną do cukrów niskopolimeryzowanych i oligosacharydów. Było to szczególnie widoczne w hydrolizatach o DE 8-12, w których indywidualny udział maltoheksaozy i maltoheptaozy sięgał kilkunastu procent. Warto także odnotować, że hydrolizaty uzyskane przy użyciu preparatów Gamalpa T400L, Gamalpa 300L i Gamalpa P120L nie zawierały w ogóle glukozy. Dwa ostatnie charakteryzowały się także małą zawartością maltozy. Najbardziej maltotwórczym preparatem był Gamalpa TB150L i Gamalpa 900P. W hydrolizatach skrobi ekstrudowanej o DE 3, uzyskanej przy zastosowaniu preparatów Gamalpa PHL, Gamalpa 900P, Gamalpa 300L i Gamalpa P120L nie wykryto maltotriozy i maltotetraozy.

Na uwagę zasługuje fakt, że w maltodekstrynach uzyskanych ze skrobi ekstrudowanej największy udział procentowy w oligosacharydach miały maltoheksaoza i maltoheptaosa. Suma zawartości oligosacharydów o wysokim stopniu polimeryzacji była większa niż łączna zawartość cukrów niższych.

Właściwości reologiczne hydrolizatów skrobiowych

Wszystkie hydrolizaty skrobiowe uzyskane w wyniku działania preparatów enzymatycznych na skrobię autoklawowaną i ekstrudowaną poddano badaniom reologicznym w reometrze rotacyjnym Haake'a, wyznaczając krzywe płynięcia. Krzywe te poddano następnie analizie regresji z wykorzystaniem modelu cieczy pseudoplastycznych rozrzedzanych ścinaniem Ostwalda de Waele'a:

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad \text{w odniesieniu do naprężenia ścinającego,}$$

$$\eta = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{w odniesieniu do lepkości,}$$

gdzie:

τ – naprężenie ścinające [Pa],

K – współczynnik konsystencji [$\text{Pa}\cdot\text{s}^n$],

$\dot{\gamma}$ – prędkość ścinania [s^{-1}],

η – lepkość pozorna [$\text{Pa}\cdot\text{s}$],

n – indeks płynięcia.

Na podstawie regresji obliczono współczynniki konsystencji K, będące miarą lepkości pozornej roztworów maltodekstryn oraz indeksy płynięcia n, wskazujące jak dalece właściwości badanej cieczy odbiegają od właściwości cieczy newtonowskiej (im bardziej odległe od 1, tym większe odchylenie od właściwości cieczy newtonowskiej). Wyniki przedstawiono w tab. 6.

Na lepkość istotny wpływ miał skład chemiczny hydrolizatów, a szczególnie zawartości cukrów wyższych. W większości hydrolizatów obserwowano wzrost lepkości pozornej w miarę wzrostu wartości DE. Wiązało się to z rosnącym udziałem wyższych oligosacharydów w suchej masie maltodekstryn. Jedyny wyjątek stanowiła maltodekstryna otrzymana przy użyciu preparatu Gamalpha 300L. W tym przypadku, niezależnie od sposobu kleikowania skrobi, w miarę wzrostu wartości DE, lepkość pozorna badanych roztworów malała. Było to szczególnie widoczne w przypadku hydrolizatów otrzymanych ze skrobi ekstrudowanej. Hydrolizaty te wyróżniały się małym zakresem depolimeryzacji skrobi. W hydrolizatach skrobi ekstrudowanej o

Tabela 6

Wartości K i n roztworów maltodekstryn otrzymanych ze skrobi autoklawowanej i ekstrudowanej.
The values of K and n for the maltodextrin solutions obtained from the autoclaved and extruded starch.

Enzym Enzyme	DE	K	n	Enzym Enzyme	DE	K	n
Maltodekstryny ze skrobi autoklawowanej Maltodextrins from autoclaved starch				Maltodekstryny ze skrobi ekstrudowanej Maltodextrins from extruded starch			
Gamalpha PHL	3	0,06982	0,65750	Gamalpha PHL	3	0,04836	0,56296
Gamalpha PHL	5	0,08402	0,32930	Gamalpha PHL	5	0,06739	0,49660
Gamalpha PHL	8	0,08093	0,24750	Gamalpha PHL	8	0,07725	0,42146
Gamalpha PHL	12	0,07949	0,21376	Gamalpha PHL	12	0,08848	0,39640
Gamalpha TB150L	3	0,00237	0,84520	Gamalpha TB150L	3	0,00689	0,84150
Gamalpha TB150L	5	0,00411	0,80420	Gamalpha TB150L	5	0,01885	0,73555
Gamalpha TB150L	8	0,00664	0,75710	Gamalpha TB150L	8	0,01959	0,67065
Gamalpha TB150L	12	0,00630	0,75590	Gamalpha TB150L	12	0,02804	0,64105
Gamalpha 400L	3	0,07750	0,35820	Gamalpha 400L	3	0,06890	0,51260
Gamalpha 400L	5	0,08744	0,24070	Gamalpha 400L	5	0,08503	0,45903
Gamalpha 400L	8	0,07740	0,24960	Gamalpha 400L	8	0,13080	0,41770
Gamalpha 400L	12	0,08600	0,18870	Gamalpha 400L	12	0,12227	0,36820
Gamalpha 900P	3	0,00883	0,87335	Gamalpha 900P	3	0,00766	0,82790
Gamalpha 900P	5	0,00695	0,75140	Gamalpha 900P	5	0,08714	0,40945
Gamalpha 900P	8	0,00862	0,69050	Gamalpha 900P	8	0,03545	0,59000
Gamalpha 900P	12	0,01173	0,68130	Gamalpha 900P	12	0,12925	0,37385
Gamalpha 300L	3	0,00970	0,89993	Gamalpha 300L	3	0,16650	0,66370
Gamalpha 300L	5	0,00653	0,87250	Gamalpha 300L	5	0,06996	0,50210
Gamalpha 300L	8	0,00559	0,85790	Gamalpha 300L	8	0,07615	0,42877

Gamalpha 300L	12	0,00542	0,79810	Gamalpha 300L	12	0,08315	0,43900
Gamalpha P120L	3	0,00562	0,86810	Gamalpha P120L	3	0,00258	0,64800
Gamalpha P120L	5	0,00607	0,84550	Gamalpha P120L	5	0,00945	0,87820
Gamalpha P120L	8	0,00563	0,80140	Gamalpha P120L	8	0,01802	0,77110
Gamalpha P120L	12	0,00544	0,81380	Gamalpha P120L	12	0,02947	0,68320

DE = 3 otrzymanych za pomocą Gamalpha 300L i PHL w ogóle nie stwierdzono obecności mono- i oligosacharydów. W tab. 6. przedstawiono wyniki badań dotyczących właściwości reologicznych maltodekstryn uzyskanych ze skrobi skleikowanej w autoklawie. Największą lepkość wykazały hydrolizaty otrzymane w wyniku użycia preparatu Gamalpha 400L i Gamalpha PHL, zaś najmniejszą przy użyciu preparatu Gamalpha P120L i Gamalpha 300L (skrobia autoklawowana). Podobne relacje odnotowano w przypadku hydrolizatów uzyskanych ze skrobi ekstrudowanej. W tym przypadku wysoką lepkością odznaczały się dodatkowo hydrolizaty wyprodukowane przy użyciu Gamalpha 900P.

Analiza porównawcza wskazuje, że w większości przypadków lepkość hydrolizatów otrzymanych ze skrobi ekstrudowanej była nieco większa niż ze skrobi autoklawowanej. We wszystkich przypadkach obserwowano zmniejszenie się wartości indeksu płynięcia w miarę wzrostu wartości DE hydrolizatów, co wskazuje na występowanie odwrotnej zależności pomiędzy szybkością ścinania a lepkością pozorną badanych preparatów. Badane hydrolizaty stawały się zatem bardziej nienewtonowskie. Zastanawiający jest brak zbieżności między malejącą lepkością hydrolizatów wytworzonych przy użyciu preparatu Gamalpha 300L a kierunkiem zmian wartości indeksu płynięcia przy zwiększaniu się DE hydrolizatów. Trudno w tym przypadku znaleźć zadowalające wytłumaczenie.

Tabela 7

Wartości ciśnienia osmotycznego roztworów maltodekstryn otrzymanych ze skrobi autoklawowanej i ekstrudowanej.

The osmotic pressure of maltodextrin solutions obtained from the autoclaved and extruded starch.

Enzym Enzyme	DE	Ciśnienie osmotyczne	Enzym Enzyme	DE	Ciśnienie osmotyczne
-----------------	----	-------------------------	-----------------	----	-------------------------

		Osmotic pressure [mosmol/kg]			Osmotic pressure [mosmol/kg]
Skrobia autoklawowana / Autoclaved starch					
Gamalpha PHL	3	3	Gamalpha 900P	3	4
Gamalpha PHL	5	4	Gamalpha 900P	5	11
Gamalpha PHL	8	6	Gamalpha 900P	8	14
Gamalpha PHL	12	10	Gamalpha 900P	12	29
Gamalpha TB150L	3	9	Gamalpha 300L	3	2
Gamalpha TB150L	5	11	Gamalpha 300L	5	3
Gamalpha TB150L	8	11	Gamalpha 300L	8	3
Gamalpha TB150L	12	17	Gamalpha 300L	12	5
Gamalpha 400L	3	7	Gamalpha P120L	3	6
Gamalpha 400L	5	8	Gamalpha P120L	5	8
Gamalpha 400L	8	12	Gamalpha 4P120L	8	11
Gamalpha 400L	12	13	Gamalpha P120L	12	16
Skrobia ekstrudowana / Extruded starch					
Gamalpha PHL	3	3	Gamalpha 900P	3	6
Gamalpha PHL	5	3	Gamalpha 900P	5	11
Gamalpha PHL	8	5	Gamalpha 900P	8	21
Gamalpha PHL	12	6	Gamalpha 900P	12	26
Gamalpha TB150L	3	9	Gamalpha 300L	3	9
Gamalpha TB150L	5	11	Gamalpha 300L	5	9
Gamalpha TB150L	8	16	Gamalpha 300L	8	10
Gamalpha TB150L	12	16	Gamalpha 300L	12	12
Gamalpha 400L	3	8	Gamalpha P120L	3	5
Gamalpha 400L	5	15	Gamalpha P120L	5	7
Gamalpha 400L	8	16	Gamalpha P120L	8	10

Gamalpha 400L	12	17	Gamalpha P120L	12	20
------------------	----	----	-------------------	----	----

Ciśnienie osmotyczne hydrolizatów skrobiowych

Wartość ciśnienia osmotycznego określono przy użyciu osmometru. Wykazano, że jest ono proporcjonalne do równoważnika glukozowego. Jest to spowodowane zwiększającą się ilością cukrów redukujących, odzwierciedloną w wartości DE.

Największe ciśnienie osmotyczne stwierdzono w hydrolizatach otrzymanych w wyniku działania preparatu Gamalpha 900L (tab. 7). Wysokimi ciśnieniami osmotycznymi charakteryzowały się także hydrolizaty wyprodukowane przy udziale preparatu Gamalpha TB150L.

Wnioski

1. Wykazano, że kinetyka reakcji hydrolizy skrobi zależna jest od zastosowanego enzymu oraz sposobu przygotowania substratu.
2. Stwierdzono, że proces hydrolizy skrobi ekstrudowanej był szybszy niż skrobi autoklawowanej.
3. Maltodekstryny o tym samym równoważniku glukozowym mają odmienny skład węglowodanowy, co jest skutkiem zróżnicowanej aktywności stosowanych enzymów i odmiennego przygotowania substratu.
4. Wraz ze wzrostem równoważnika glukozowego i zawartości wyższych oligosacharydów lepkość pozorna hydrolizatów zwiększa się.
5. Hydrolizaty skrobi autoklawowanej mają mniejszą lepkość pozorną niż hydrolizaty skrobi ekstrudowanej.
6. Na podstawie krzywych płynięcia wykazano, że badane hydrolizaty zmieniały swoją reologię w kierunku cieczy o charakterze bardziej nienewtonowskim.
7. Ciśnienie osmotyczne roztworów badanych maltodekstryn zwiększa się wraz ze wzrostem współczynnika DE.

Praca była finansowana ze środków Komitetu Badań Naukowych jako projekt badawczy nr PBZ-KBN/021/P06/99/13.

Autorzy składają podziękowanie firmie Gammazym, Sieradz Polska, za przekazane preparaty enzymatyczne, które wykorzystano w tych badaniach oraz za pełną informację technologiczną.

Literatura

- [1] Duedahl-Olsen L., Pedersen L.H., Larsen K.L.: Suitability and limitation of methods for characterisation of activity of malto-oligosaccharide-forming amylases. *Carbohydr. Res.* 2000, **329**, 109-119.
- [2] Govindasamy S., Campanella O.H., Oates C.G.: Enzymatic hydrolysis of sago starch in a twin- screw extruder. *J. Food Eng.*, 1997, **32**, 403-426.
- [3] Grafelman D.D., Meagher M.M.: Liquefaction of starch by a single-screw extruder and post-extrusion static-mixer reactor. *J. Food Eng.* 1995, **24**, 529-542.

- [4] Maarel van M.J.E.C., Veen van der B., Uitdehaag J.C.M., Leemhuis H., Dijkhuizen L.: Properties and application of starch-converting enzymes of the α -amylase family. *J. Biotechnol.* 2002, **94**, 137-155.
- [5] Maaruf A.G., Man Y.B.Ch., Asbi B.A., Junainah A.H., Kennedy J.F.: Effect of water content on the gelatinisation temperature of sago starch. *Carbohydr. Polym.* 2001, **46**, 331-337.
- [6] Marchal L.M., Beeftink H.H., Tramper J.: Towards a rational design of commercial maltodextrins. *Trends Food Sci. Technol.* 1999, **10**, 345-355.
- [7] Nigam P., Singh D.: Enzyme and microbial systems involved in starch processing. *Enzyme Microb. Technol.* 1995, **17**, 770-778.
- [8] PN 93/A-74710. Przetwory ziemniaczane. Skrobia ziemniaczana.
- [9] PN-78/A-74701. Hydrolizaty skrobiowe. Metody badań.
- [10] Valle G.D., Boche Y., Vergnes B.: The extrusion behaviour of potato starch. *Carbohydrate Polym.* 1995, **28**, 255-264.

THE CHARACTERISTICS OF MALTODEXTRINS OBTAINED FROM POTATO STARCH USING AMYLOLYTIC PREPARATIONS GAMALPHA

S u m m a r y

The enzymatic hydrolysis of potato starch was performed using six amylolytic preparations of the bacterial origin. The type of the preparations was Gamalpha (Gamma Chemie, Germany). In the hydrolysis reaction, there were used two kinds of starches; the first one was gelatinized in an autoclave, and the second one was extruded. From the hydrolysis reaction, there were obtained various maltodextrins of a DE 3-12 value. These products were characterized with regard to the composition of oligosaccharides contained in them including sugars of a polymerization degree from 1 to 8. It was shown that hydrolysates with the similar DE value significantly differed in the chemical composition of oligosaccharides. A content of oligosaccharides, with a DP from 3 to 8, in the hydrolysates produced of the autoclaved starch ranged between 8,2% and 48,5%, and in the hydrolysates of the extruded starch varied from 7,2% to 59,8%. In all the maltodextrins obtained, the maltohexaose, maltoheptaose and maltooctaose constituted the highest percentage among all the oligosaccharides. For the maltodextrins produced, viscosity and osmotic pressure profiles of their 10% water solutions were developed. For the majority of the hydrolysates, as the dextrose equivalent rose in the maltodextrins, the apparent viscosity also rose. It was stated that with regard to the maltodextrin solutions investigated, their share rate was inversely proportional to their apparent except for the maltodextrins obtained using a Gamalpha 300L preparation. The osmotic pressure of the starch hydrolysates was proportional to their dextrose equivalent.

Key words: maltodextrin, starch, oligosaccharide, viscosity, osmotic pressure 