

PRÍSPEVOK K ŠTÚDIU REDUKUJÚCICH LÁTOK V KUKURIČNOM VÝLUHU

J. ZELINKA, J. JAKAB, J. ZAPLETAL

Pokusné pracovisko kukuričného výluhu Slovenských škrobární, n. p., Boleráz

V literatúre sa uvádzajú tieto kritériá pre kvalitu kukuričného výluhu (corn-steep liquor), vyplývajúce z chemických analýz: pomer N aminového k N celkovému, vysoký obsah kyseliny mliečnej a nízky obsah cukrov [4]. Weigner [9] k tomu dodáva, že nevhodným sa ukázal kukuričný výluh s vysokým obsahom cukrov (nad 20 %) a s nízkym obsahom kyseliny mliečnej (ca 5 %). Podrobný rozbor týchto údajov sme vykonali v našej predchádzajúcej práci [10].

Podľa Smolka [7] jediným objektívnym kritériom pre posúdenie kvality jednotlivých vyrobených šarží je biologický test. Tento Smolkov názor potvrdzujú zatiaľ i vlastné skúsenosti nášho pracoviska získané sledovaním hotového produktu, ako aj celého procesu výroby bežnými analyticko-chemickými metódami.

Pri preverovaní údajov týkajúcich sa hladiny redukujúcich látok v máčacích vodách a v zahustenom kukuričnom výluhu, ako aj jej závislosti od biologickej hodnoty hotového produktu nebolo možné dosiahnuť reprodukovateľné výsledky pri ich stanovení. Preto bolo potrebné vypracovať reprodukovateľnú analytickú metódu na stanovenie redukujúcich látok v tomto heterogénnom biologickom materiáli.

Experimentálna časť

Pri preskúšaní bežne používaných a doteraz modifikovaných metód na stanovenie redukujúcich látok podľa Offnera [7], Bertranda [1, 3], Kolthoffa [5] a Schoorla [8] sme aj po dokonalom vyčerení kukuričného výluhu octanom olovnatým alebo volfrámanom sodným nedostali reprodukovateľné výsledky. Zistili sme, že použitie jodometrických metód je nevhodné jednak pre obsah SO_2 v kukuričnom výluhu, jednak preto, že v kukuričnom výluhu sú látky, ktoré zabraňujú presne zistiť ekvivalentný bod. Tak isto aj v prípade Bertrandovej metódy sa ťažko zisťoval ekvivalentný bod.

Po viacerých pokusoch sa nám podarilo vypracovať modifikovaný spôsob čerenia kukuričného výluhu, ktorý spočíva v čerení neutrálnym octanom olovnatým a v následnom čerení volfrámanom sodným. Pri následnom čerení ide pravdepodobne o dokonalejšie vyžrážanie bielkovín alebo ich fragmentov, ktoré závisí od množstva volfrámanu, pH analyzovaného roztoku a od doby pôsobenia volfrámanu [2]. Týmto spôsobom vyčerené roztoky KV dávajú reprodukovateľné výsledky pri použití Bertrandovej metódy na stanovenie redukujúcich látok.

Metóda

Návažok 20 g kukuričného výluhu (o sušine ca 60 %) sa rozpustí v malom množstve vody, preleje sa do odmernej banky (200 ml), pridá sa 50 ml 25 % roztoku neutrálného octanu olovnatého, doplní sa po značku, premieša a odfiltruje sa na Büchnerovom lieviku.

Z filtrátu sa odpipetuje 100 ml roztoku do odmernej banky (200 ml), pridá sa 50 ml 10 % roztoku K_2HPO_4 , doplní sa po značku, premieša a odfiltruje sa na Büchnerovom lieviku s pridaním malého množstva kremeliny. Z číreho filtrátu sa 100 ml odpipetuje do odmernej banky (200 ml), pridá sa 50 ml 10 % volfrámanu sodného, 15 ml kyseliny sírovej (1 : 2), doplní sa po značku a vzniknutá zrazenina sa po ustáti odfiltruje na kremeline na Büchnerovom lieviku. Takto získaný číry filtrát sa nechá ustáť podľa zloženia KV asi 1 hodinu (z Fehlingovho roztoku vyredukovaný Cu_2O musí byť čisto červenohnedý, nesmie byť obalený koloidnými látkami a musí sa dobre filtrovať na filtri S 4). Vylúči sa šedobiela zrazenina, ktorá sa odfiltruje na Büchnerovom lieviku na kremeline. Z číreho filtrátu sa odpipetuje 20 ml, t. j. 0,5 g pôvodného návažku (ak KV obsahuje málo redukujúcich látok, 40 ml, t. j. 1 g pôvodného návažku) a postupuje sa obvyklým spôsobom podľa Bertrandovej metódy [1, 3]. Na Schoorlovej tabulke sa podľa spotreby 0,1 N- $KMnO_4$ odčítajú mg glukózy; % redukujúcich látok v sušine počítané ako glukóza vypočítame podľa vzorca

$$\% \text{ v sušine} = \frac{10 \cdot \text{počet mg glukózy nájdených v tabulke}}{\text{počet g z pôvodného návažku}} \cdot \text{sušina kukuričného výluhu}$$

Správnosť metodiky sme preskúšali jednak analýzou rozličných množstiev kukuričného výluhu, jednak pridávaním rozličných množstiev roztoku glukózy o známej koncentrácii k vzorkám kukuričného výluhu a analýzou týchto zmesí.

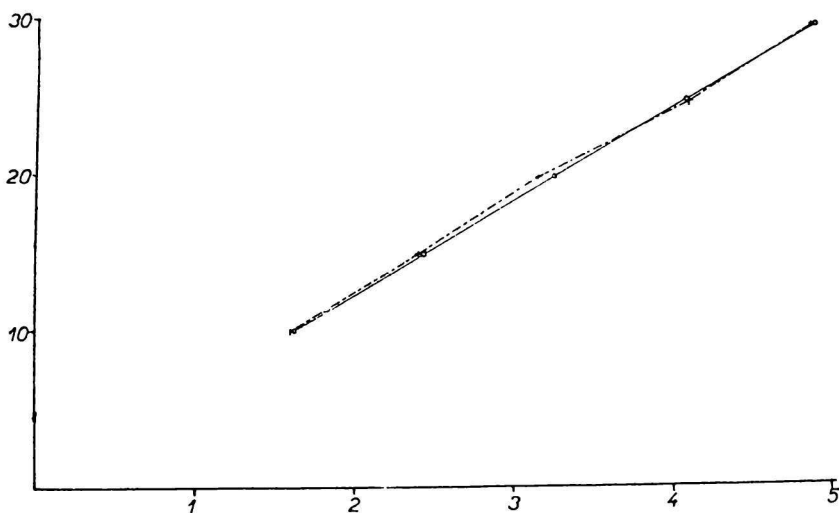
V druhom pokuse sme stanovili hodnotu 10 % roztoku glukózy Bertrandovou metódou bez čerenia a po uvedenom čerení. Týmto pokusom sa mal zistiť prípadný úbytok glukózy priebehom čerenia. Z tab. 1 je zrejmé, že čerením nenastáva úbytok glukózy v roztoku.

Tab. 1. Analýzy ca 10 % roztoku glukózy pred čerením a po čerení

pipetovaný roztok v ml	spotreba ml 0,1 N- $KMnO_4$	vypočítané % glukózy
pred čerením		
1	30,50	9,76
1	30,46	9,74
po čerení		
10	38,20	9,76
10	38,18	9,75
1	3,81	9,73
1	3,82	9,77

V treťom pokuse sme prešetrili vplyv množstva pipetovaného vyčereného roztoku na konečné výsledky analýz. Lineárna závislosť spotrebovaného množstva 0,1 N- $KMnO_4$ od pipetovaného množstva vyčereného roztoku je zrejماً z grafu 1.

V štvrtom pokuse sme sledovali závislosť spotreby 0,1 N-KMnO₄ od množstva pipetovaného vyčereného roztoku kukuričného výluhu, do ktorého sme ešte pred vyčerením pridali 20 ml 10 % roztoku glukózy. Vyššie uvedeným čerením sme pôvodný návažok kukuričného výluhu a roztoku glukózy zriedili tak, že 10 ml vyčereného roztoku obsahovalo 0,25 g kukuričného výluhu a 0,025 g glukózy. Z tab. 2 je zrejmé, že priebehom nášho modifikovaného čerenia nenastáva úbytok pridaných redukujúcich látok.



Graf. 1. Vplyv množstva pipetovaného vyčereného roztoku na výsledky analýz. os x — spotreba ml 0,1 N-KMnO₄, os y — ml pipetovaného vyčereného roztoku KV ——— a, —.—.—.—.— b.

V ďalšom sme sledovali závislosť kvality kukuričného výluhu vyjadrenej výsledkami trepačkových biologických testov od množstva redukujúcich látok. Testy sú vyjadrené pomerom produkcie penicilínu dosiahnutej na pôdach s jednotlivými vzorkami kukuričného výluhu vzhľadom na kontrolu (štandardný kukuričný výluh), pri ktorej výsledok produkcie je 100 %. Produkciu penicilínu vo fermentačnej pôde sme sledovali mikrobiologickou difúznou metódou odoberaním vzoriek 5., 6. a 7. deň po inokulácii spórami kmeňa *Penicillium chrysogenum* Q 176. Výsledky sú uvedené v tab. 3 a 4.

Diskusia

Z tab. 3 je zrejmé, že sa zatiaľ nezistila závislosť kvality kukuričného výluhu od obsahu redukujúcich látok.

V tab. 4 uvedené príklady nasvedčujú tomu, že výška obsahu redukujúcich látok je relatívna, keďže v niektorých vzorkách nachádzame pomerne vysoký obsah kyseliny mliečnej pri súčasnom pomerne vysokom obsahu redukujúcich látok. Táto skutočnosť poukazuje na to, že priebehom procesu máčania kuku-

Tab. 2. Vplyv množstva pipetovaného spoločne vyčereného roztoku, obsahujúceho kukuričný výluh a glukózu, na výsledky analýz

pipetované množstvo vyčereného roztoku ml	v pipetovanom množstve sa nachádza		spotreba 0,1 N-KMnO ₄ v ml	
	KV g	glukózy g	a	b
10	0,25	0,025	9,25	9,20
20	0,50	0,050	18,45	18,40
30	0,75	0,075	27,58	27,55
40	1,00	0,100	36,86	36,80

Tab. 3. Porovnanie hladiny redukujúcich látok (ako glukóza) s biologickými testami hotového produktu

č. vzorky	% glukózy z pôvodnej vzorky	biologický test %
1	0,934	125 — 154 — 146
2	4,44	110 — 125 — 141
3	0,208	129 — 133 — 124
4	2,168	122 — 101 — 127
5	4,608	111 — 139 — 120
6	3,312	63 — 59 — 57
7	3,724	81 — 85 — 83
8	0,192	71 — 75 — 86
9	0,128	78 — 81 — 67
10	5,762	96 — 101 — 76

rice nielenže neprebíha v jednotlivých máčacích vodách rovnomerne biochemický proces premeny cukrov na kyselinu mliečnu, ale neprebíha rovnomerne ani proces vylúhovania redukujúcich látok, čo je pravdepodobne okrem iného zapríčinené aj tým, že počas skladovania kukurice v niektorých prípadoch „zvýšenie vlhkosti zrna a zintenzívnenie biochemických a fyziologických procesov vedie ku klíčeniu, štiepeniu škrobu a hromadeniu rozpustných cukrov“ [6].

Podľa nášho názoru priebehom prevádzkového máčania kukurice vplyvajú na hladinu redukujúcich látok až 3 faktory:

- obsah rozpustných cukrov v kukurici,
- intenzita vylúhovania cukrov a ostatných redukujúcich látok,
- intenzita biochemickej premeny cukrov na kyselinu mliečnu.

Tab. 4. Porovnanie hladiny redukujúcich látok (ako glukóza) a kyseliny mliečnej s biologickými testami hotového produktu

č. vzorky	glukóza %	kyselina mliečna %	biologický test %
1	0,915	22,54	106 — 105,5 — 101
2	1,78	19,73	96 — 100 — 91
3	8,24	19,10	90 — 118 — 123
4	7,55	20,55	88 — 97 — 90
5	0,466	19,74	99 — 92 — 89
6	1,09	20,30	96,5 — 122 — 143
7	0,38	19,45	115 — 118,5 — 106
8	0,22	19,60	130 — 106 — 101,5
9	6,27	23,80	111,5 — 91 — 90,5
10	5,50	23,30	101 — 75,5 — 72,5
11	10,63	19,70	116 — 120,5 — 143,5
12	3,92	25,90	113,5 — 111 — 128,5
13	6,16	26,50	122 — 128 — 122
14	32,80	1,98	96,5 — 89,5 — 96

Pri vzorke č. 14 (tab. 4), ktorá bola laboratórne vyrobená vo Výskumnom ústave potravinárskeho priemyslu (inž. Hanula) a ktorej analýzy a biologický test sa vykonali na našom pracovisku, je z vysokého obsahu redukujúcich látok a z nízkeho obsahu kyseliny mliečnej zrejme, že biochemický proces premeny cukrov na kyselinu mliečnu bol málo intenzívny. Pretože tu však išlo o výluh vyrobený zo zdravotne závadnej kukurice, jeho pomerne dobrá kvalita je podmienená odbúraním bielkovín ešte pred biochemickým procesom máčania, čo sa prejavilo v pomere N aminového k N celkovému, ktorý bol 0,344. Takto sa obsah redukujúcich látok, ktorý prevyšuje 20%, neprejavil v kvalite tohto výluhu.

Tu treba zdôrazniť, že laboratórne podmienky sú podstatne odlišné od podmienok prevádzkovej výroby kukuričného výluhu, kde je táto spojená s výrobou škrobu a tým s biochemickými procesmi, ktoré prebiehajú počas cirkulácie procesových vôd. Z toho pravdepodobne vyplývajú všetky nezrovnalosti v údajoch literatúry.

Naše skúsenosti s laboratórnym fermentovaním prevádzkových máčacích vôd potvrdzujú, že kvalita kukuričného výluhu v niektorých prípadoch závisí od intenzity mliečneho kvasenia, ale len v jednej a tej istej máčacej vode, a že nie je zatiaľ možné nájsť závislosť medzi intenzitou biochemickej premeny cukrov na kyselinu mliečnu, teda hladinou redukujúcich látok, a kvalitou kukuričného výluhu pri dvoch rozličných prevádzkove vyrobených šaržiach.

Súčasne na základe našich laboratórných skúseností s fermentovaním má-

čacích vôd môžeme konštatovať, že pri stanovených redukujúcich látkach ide prevažne o skvasiteľné cukry.

Súhrn

Autori vypracovali modifikovaný spôsob čerenia roztoku kukuričného výluhu, ktorý umožňuje použitím Bertrandovej metódy na stanovenie redukujúcich látok dosiahnuť reprodukovateľné výsledky. Pri takto stanovených redukujúcich látkach ide prevažne o skvasiteľné cukry.

Pokiaľ nie sú známe ďalšie faktory ovplyvňujúce kvalitu kukuričného výluhu, obsah redukujúcich látok v hotovom, doterajším technologickým postupom vyrobenom produkte nemôže byť ukazovateľom kvality kukuričného výluhu.

ЗАМЕТКА К ИЗУЧЕНИЮ ВОССТАНАВЛИВАЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В КУКУРУЗНОМ ЩЕЛОКЕ

И. ЗЕЛИНКА, Я. ЯКАБ, Я. ЗАПЛЕТАЛ

Опытная станция для исследования кукурузного щелока Словацкого крахмального завода в Болеразе

Выводы

Авторы проработали модифицированный способ осветления раствора кукурузного щелока, который позволяет при применении метода Бертранда для определения восстанавливающих веществ, получить репродуковательные результаты.

Вследствии того, что пока не известны дальнейшие факторы, имеющие влияние на качество кукурузного щелока, содержание восстанавливающих сахаров в готовом продукте, приготовленном существующим технологическим способом, не может служить показателем качества кукурузного щелока.

Поступило в редакцию 12. IX. 1955 г.

BEITRAG ZUM STUDIUM REDUZIERENDER STOFFE IM MAISQUELLWASSER (CORN-STEEP LIQUOR)

J. ZELINKA, J. JAKAB, J. ZAPLETAL

Versuchsarbeitsstätte für Maisquellwasser der Slowakischen Stärkefabriken, Nationalunternehmen in Boleráz

Zusammenfassung

Die Autoren haben ein modifiziertes Verfahren der Scheidung einer Lösung von Maisquellwasser ausgearbeitet, welches bei Anwendung der Methode von Bertrand zur Bestimmung reduzierender Zuckerstoffe reproduzierbare Werte zu erzielen ermöglicht.

Soweit keine weiteren Faktoren bekannt sind, welche die Qualität des Maisquellwassers

beeinflussen, kann der Gehalt an reduzierenden Zuckerstoffen im fertigen, nach dem bisherigen technischen Verfahren erzeugten Produkte, nicht als Qualitätsmerkmal des Maisquellwassers angesehen werden.

In die Redaktion eingelangt den 12. IX. 1955

LITERATÚRA

1. Belozerskij A. N., Proskuriakov N. I., *Praktičeskoje rukovodstvo po biochímii rastenij*, Moskva 1951, 14. 2. Dědek J., Ivančenko D., *Annales des Fermentations* 3, 105 (1937). 3. Herold M., *Antibiotika*, Praha 1953, 43. 4. Liggett R. W., Koffler H., *Corn-steep liquor in microbiology*, *Bact. Rev.* 12, 297—311 (1948). 5. Prístavka D., *Analytická chémia odmerná*, Bratislava 1950, 300. 6. Sipiagin A. S., Miľutin A. A., Bakanov N. A., Byčkov B. K., Kravčenko S. F., Veksler B. A., Lukojanov B. I., *Technologija krachmalo-patočnogo proizvodstva*, Moskva 1950, 71. 7. Smolek K., *Požadavky na jakost corn-steepu pro výrobu antibiotik*, *Průmysl potravin* 3, 447—449 (1952). 8. Tomiček O., *Odměrná analyza*, Praha 1949, 243—245. 9. Weigner K., *Verwendung von Maisquellwasser in der Penicillinindustrie*, *Die Stärke* 4, 121—123 (1952). 10. Zelinka J., *Príspevok k štúdiu účinku mliečneho kvasenia na kvalitu kukuričného výluhu*, *Biológia* 9, 437—449 (1954).

Došlo do redakcie 12. IX. 1955