

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) (13)
197774 B

(22) A bejelentés napja: 83.02.16.

(21) 545/83

(51) Int.Cl.₄
C 13 K 1/06

(41) (42) A közzététel napja: 1985.04.29.

(45) Megjelent: 1989.12.27.

(72)/(71) PÁSZNER László, Vancouver, Co-
lumbia, CA

(54) SZERVES OLDÓSZERES ELJÁRÁS KEMÉNYÍTŐ TÍPUSÚ NÖVÉNYI ANYAGOK HIDROLITIKUS ELCUKROSÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány értelmében úgy járnak el, hogy a feldarabolt keményítő anyagot 70—95 térfogat% acetont és legfeljebb 2 tömeg% ásványi savat tartalmazó vizes oldattal elegyítik, az elegyet 145°C és 230°C közötti hőmérsékleten 20 másodperc és 4 óra közötti időn át nyomás alá helyezhető tartályban hevítik, a hidrolizátumot — amely a potenciálisan rendelkezésre álló szénhidrátoknak 50—75 tömegszázalékát tartalmazza elcukrosított és oldott állapotban — eltávolítják és kívánt esetben friss hidrolizáló oldattal kiegészítik és az

elcukrosítási lépést megismétlik, így a jelenlévő szénhidrátok legalább 90 tömeg%-át cukorra alakítják, ezután a cukrokat tartalmazó oldatot 50°C és 100°C közötti hőmérsékletre hűtik a szerves oldószer és az illó degradációs termékek 6000 kPa-ról 50 kPa-ra való nyomáscsökkenéssel járó kondenzálásával, a visszamaradó vizes oldatot ezt követően 95°C és 105°C közötti hőmérsékleten 10 perc és 40 perc közötti időn át hevítik, majd a vízben oldhatatlan anyagokat ismert módon, célszerűen szűréssel eltávolítják.

A találmány tárgya javított szerves oldószeres eljárás keményítő típusú növényi anyagok elcukrosítására.

A szerves oldószeres oldás különleges hatását a keményítő- és cellulóz-szénhidrátokat egyaránt tartalmazó gabonafélék és gumósok hidrolitikus feldolgozásában eddig nem alkalmazták, egyrészt a teljesen eltérő hidrolízis-körülmények miatt, másrészt az értékes fehérjefrakció roncsolódásának elkerülése végett. A technika jelenlegi állása szerint különféle módszerek ismeretese a cellulózanyagok és a növényi keményítők hidrolitikus feltárására és/vagy elcukrosítására.

A keményítő tartalmú anyagokat, például gabonaszemeket vagy gumókat először hagyományosan őrléssel vagy reszeléssel feldarabolják, hogy a különböző frakciókat, így a csírárt, cellulózt, héjkeményítőt és fehérjét elválasszák egymástól továbbfeldolgozásuk előtt. Az alkohollá történő erjesztést csak a keményítő-cukrokra alapozzák. A gabonaszemek cellulóz- és fehérjefrakciói mint melléktermék kerülnek értékesítésre. A keményítő-cukrok alkohollá való feldolgozásának megkönnyítésére a keményítőfrakciót először hidrolizálni kell, savasan és enzimesen kombinálva.

Általában a cellulózok egy lépcsőben, gyenge sav vizes oldatában végzett hidrolízissel cukrosíthatók. Ilyen típusú kezeléssel a keményítők csak részben bonthatók le a bennük előforduló, elágazó láncú glukánpolimerek miatt. A keményítők teljes mértékű hidrolíziséhez két vagy több lépcsős kezelés szükséges. Az eljárás nehézkes és a kitermelés kisebb, mint a szemekben elméletileg hozzáférhető szénhidrát mennyisége, mivel az az 5–20 t% szénhidrát, mely cellulóz és hüvely- vagy rostfálban lévő hemicellulózok és pektinek formájában van, ezen módon nem hidrolizálódik. A magvakból történő etanol gyártásánál nem használják fel a hüvely (pelyva) és maghéj (gyümölcsök és gumósok) maradványokat és ezek mint hulladék kerülnek értékesítésre. A keményítők elválasztására és hidrolízisére alkalmas eljárást ismert Radley „A keményítő előállítási technológiája” című, 1967-ben megjelent könyvében.

A magasabb keményítőtartalmú gumók jelentős haszonnal alkalmazhatók biomassza termelésére, beleértve a föld feletti képződményeket (növényi szárazakat), valamint erjesztéses alkoholgyártási célokra. Ide tartozik a jeruzsálemi articsóka (csicsóka), a kasszava vagy manióka (Iatropha manihot és más fajtái), mint a Ráktérítő környékén élő növények. Mostanáig csak a keményítőtartalom volt iparilag fontos; a keményítőszemcséket vizes őrléssel távolították el az aprított gumópépből. Mint a gabonamag-keményítőt, az alkohollá történő erjesztés előtt kombinált gyenge savas/enzimes hidrolízissel kell a keményítőszemcséket előkezelni. A visszamaradó pép 10–15 t% cellulózt és körülbelül ugyanilyen mennyiségű fehérjét tartalmaz. A keményítőterme-

lésben a cellulózmaradványt és fehérjét állattakarmányként értékesítik vagy elégetik.

A keményítők kémiaiag kevert szénhidrátok, melyek amilázból és amilopektinből állnak. Ezeket a szénhidrátokat az α -1,4 és α -1,6 glükozidos kötések jellemzik. Ennek következtében a keményítők hidrolíziséhez vagy lebontásához a gyenge savas hidrolízist amiláz enzimek másodlagos beiktatásával kell kiegészíteni, az amilóz, illetve amilopektinek lebontására, mint az már fentebb említésre került. Általában az amiláz és az amilopektinek ellenállók a gyenge savas hidrolízissel szemben, mint ez különböző irodalmi forrásokból (például Rosaric, N. és munkatársai: „Alkalmazott mikrobiológia”, 26. kötet: „Erjesztéses etanoltermelés: Cseppfolyós üzemanyag alternatíva” 167–168, 171–172 és 174–175. oldal megjelent 1980-ban a Perlman kiadó gondozásában) kivehető. Ezért a keményítők hidrolízise ma is két lépcsőben történik. Eszerint a keményítők cukrokká való teljes lebontásához és feloldásához jelenleg még egy magas hőmérsékletű főzést (130–160°C) és egy másodlagos, α -amiláz enzimmel 60–70°C-on való kezelést alkalmaznak, majd ezt β -amiláz enzimmel 30–60°C-on végzett hidrolízissel fejezik be. Az így kezelt keményítőből monomerek és hét glükóz egységig terjedő oligomerek keletkeznek, melyek a hidrolízist követő erjesztést igen lelassítják (72 óra a glükóz erjesztéséhez szükséges 12–18 óra helyett).

Vandamme és munkatársai „Mikrobiális inulináz enzimek: Erjesztési eljárások, lehetőségek és alkalmazások” című cikkükben a 174. oldalon eljárást írnak le a jeruzsálemi articsóka gumó-pépjének kezelésére, mely 2-es pH-n 121°C-on 30 perces kezeléssel történik. A hidrolizátumot erjesztő gombákkal oltják be etanol előállítás céljából. A 174. oldalon az elégtelen hidrolízis következtében beálló magas viszkozitás és a hidrolízist követő magas hőmérsékleten végbemenő sterilizációs lépések hátrányos voltát tárgyalják a szerzők.

A kukoricaliszt erjeszhető cukorra való hidrolízisét Tegge ismerteti a „Glükóz szirupok — a nyersanyagok” című cikkében (Dzi-edzik, S. C. és munkatársai: Elsevier Applied Science Publishers Ltd, 1984). A 21–31. oldalakon a szerző jelzi, hogy a kukoricakeményítő-hidrolizátumok főként különböző módon kötött diszacharidokat (amiláz cukrok) tartalmaznak, melyek könnyen képeznek nem-erjeszhető D-glükóz reverziós vegyületeket meg lehetőségen jelentős százalékban. Ugyanakkor legalább két típusú amiláz, úgynevezett „dextrinizing” és „saccharifying” enzimekre van szükség, hogy a kukoricakeményítőtől malátacukrot nyerjenek és azt a sikértől (glutein) elkülönítsék. (Ennek következtében a kukorica alkohollá való jelenlegi feldolgozásában a három lépcsős (gyenge savas hidrolízis és két erős enzimes kezelés) módszert alkalmazzák, mely messze eltér a cellulózok hidrolíziséhez szükséges követelményektől. Ezért a keményítőfajták hidrolíziséhez alkalmazott ismert el-

járásoknál a cellulózanyagot, mely a magvak héjában és hüvelyében és a gumósok felhasználásánál visszamaradó pépben található (2 t% a jeruzsálemi articsókában, 13 t% a kukorica- és 16 t% a burgonyapépben), rendszerint mint nem hidrolizálható mellékterméket állati takarmánként, alacsony áron értékesítik (Treadway, R. H.: „A burgonyakeményítő előállítása”, 96. oldal (Starch: „Chemistry and Technology”, megjelent 1980-ban). Viszont a keményítők hidrolíziséhez alkalmazott körülmények a cellulóz hidrolizálására nem alkalmasak, és így az alkoholkivonat 10–15%-kal alacsonyabb, mint az elméletileg lehetséges a szénhidrát tartalom alapján.

A keményítők cukorszármazékokká való átalakítása savas, vízmentes acetonnal ismeretes (Ueno és munkatársai: „Maltóz reakciója 2,2'-dimetoxi-propanollal”, Carbohydrate Research, 89, 271–278 (1981), ez az eljárás víz jelenlétében, szobahőmérsékleten nem eredményes és a kívánt cukoraceton komplexek nem képződnek. Mindebből arra lehet következtetni, hogy az acetonalási eljárások (melyeket ezideig a kutatásban alkalmaztak) nem alkalmasak a keményítő jellegű polimer szénhidrátok glükóz típusú cukorra való hidrolizálására és az oligomerek szobahőmérsékleten történő acetonalásánál monomer cukrok nem képződnek.

Célul tüztük ki olyan eljárás kidolgozását, amely alkalmas keményítőtartalmú növényi anyagok szénhidrátjainak gyors hidrolitikus oldására és kémiai komponenseinek kvantitatív visszanyerésére a hidrolízis idő jelentős csökkentése és a cukorképződési sebesség számottevő növelése mellett. Célul tüztük ki továbbá, hogy az eljárásnál a cukoroldatban a sav jelenlétében, magas hőmérsékleten történő hidrolízis alatt a redukáló cukrok formává történő degradációja csökkenjen, hogy a hidrolízist oly módon lehessen lefolytatni, hogy amikor a szerves illóanyagokat a hidrolízis utáni oldatból eltávolítjuk és a fehérjemaradékot elkülönítjük, az oldat cukortartalma 10 t%-nál magasabb legyen, és hogy a hidrolízishez szükséges savkoncentráció számottevően csökkenthető legyen a hidrolízis sebesség lelassítása nélkül (a savkoncentráció csökkenése az oldott cukrok magas hőmérsékleten lejátszódó degradációjának elkerülését teszi lehetővé).

Felismertük, hogy a fenti célkitűzések megvalósíthatók, ha a keményítő típusú anyagokat magas nyomású tartályban, magas hőmérsékleten hidrolizáljuk legalább 70 térfogatszázalékos aceton-víz elegyben, amely kis mennyiségben savas vegyületet is tartalmaz.

Az említett oldószeranyagok a keményítő típusú anyag kezelése addig történik, míg az anyag legalább részben feloldódik és a polimer szénhidrátokból hidrolizálással leválasztott cukrok a növényi keményítőben előforduló szénhidrátok mennyiségének legalább 90%-át teszik ki anélkül, hogy nem cukor típusú vegyületekké degradálódnának.

A cukoroldatot azután a nyomás alatti tartályból gyorsan eltávolítjuk, nyomáscsökkenéssel lehűtjük, a szerves oldószert ilyen módon részlegesen visszanyerjük, a vízben nem oldódó anyagokat kicsapjuk és szűréssel eltávolítjuk. Ezután a vizes oldatban visszamaradó cukor-aceton komplexeket és esetleges oligomer cukrokat forralással felszabadítjuk, illetve tovább hidrolizáljuk és a komplexben lekötött acetont ilyen módon visszanyerjük.

A találmány szerinti megoldás tehát nemcsak egy lépéses, gyors hidrolízist biztosít a keményítőkben lévő szénhidrátok kivonására enzimés utánkezelés nélkül, hanem megoldja a keményítők feldolgozásánál melléktermékként visszamaradó szénhidrátok párhuzamosan erjeszhető cukrokká történő hidrolízisét is.

Megállapítottuk, hogy mind szemes (például kukorica és búza), mind részlegesen szárított gumók (például jeruzsálemi articsóka és kasszava) 70–95 térfogat%-os aceton-víz eleggyel, 0,005–0,1 normál ásványi sav jelenlétében, 145–230°C-on, nyomás alatti tartályban, 50–70%-os hidrolizálhatósági fokig történő kezelése folyamán csak enyhén elszínezett (sárgás) cukoroldatot adnak, mely cukoroldat nem tartalmaz hidroximetil-furfurolt. A fehérjerács, amely normál körülmények között körülveszi a keményítőszemcséket, oldhatatlan marad, szivacsos, világosbarna, könnyen lesűrhető maradékot képez, megtartja az eredeti szerkezetet a reaktorban, a benne lévő cukoroldat préseléssel vagy centrifugálással távolítható el. Képződik még az oldatban lévő szerves komponensekből egy sötétbarna, könnyű kicsapódás az aceton elpárologtatása után. Ezt a csapadékot a színes vizes oldattal együtt aktív szénrel kezeljük, vagy aktív szénágyon átszűrjük és így kristálytisztá cukoroldatot állítunk elő. Amikor az aceton elpárologtatása után a visszamaradt oldat savtartalmát 0,5–1,5 térfogat%-ra állítjuk be és az oldatot 20 percig forraljuk csökkentett nyomáson, a lehűtött oldat a cukrokat redukáló formában tartalmazza. Ilyen módon 45 t%-os cukorkoncentrációt érhetünk el kétszeri oldatcserével (teljes oldatmennyiség és gumó aránya 10:1, víz:gumó arány 1,3:1) és 95%-os vagy magasabb redukáló cukorkivonattal kapunk a kiindulási anyagban jelenévő szénhidrátokra vonatkoztatva, amit úgy határozhatunk meg, hogy a kiindulási anyagokat kombinált savas/enzimés (amiláz) hidrolízisnek vetjük alá és a redukáló cukormennyiséget savas kémhatású fenol hozzáadásával spektrofotométerrel analizáljuk. A teljes hidrolízis idő az alkalmazott hőmérséklet függvényében 1 perctől 6 óráig terjedhet. Megállapítható, hogy a gumók, mint a gabonaszemek, mint biomassza együtt hidrolizálhatók. Meglepőnek találtuk, hogy hidrolízis sebességük nem sokban különbözik és hatásos védelmet nyújt az oldott cukrok savkatalizált módon furfurollá

való dehidrálódása ellen a mindkét szubsztrá-
tumból képződő cukor-aceton komplex.

Célszerűen inert béléstű reakciótartályt
használunk, hogy elkerüljük a cukrok degra-
dálódásában katalitikus hatással bíró fémio-
nok, például Ni, Co, Cr, Fe és különösen a Cu
jelenlétét, amelyek előfordulhatnak fémtartá-
lyok, csövek, hőcserélők falaiban és megta-
lálhatók kis mennyiségben a forrásvízben is.

A találmány szerinti eljárás az idő függvé-
nyében az anyagok részleges vagy teljes ol-
dódását (hidrolízisét) eredményezi. Az eljá-
rásban az oldószer perkolációja folyamatos,
adott sebességű, és a reaktorban való tartóz-
kodási idő kevesebb, mint ami a szilárd mara-
dék 50—70%-os hidrolíziséhez szükséges a
megválasztott savkondenzáció és hőmérséklet
mellett. Többlépcsős „batch” kezelés során,
ha a hidrolízist ugyanazzal vagy eltérő oldat-
keverékkel folytatjuk, teljes elcukrosodás áll
be és lehetővé válik a kiindulási anyag külön-
böző kémiai összetevőinek lépcsőzetes elválasz-
tása, nagy tisztaságban és magas kitermelé-
si fokkal. Az esetlegesen képződő pertóz- és
hexóz-komplexek oldatból történő elkülöní-
tése desztillációval, csökkentett nyomáson
vagy fosztóleparlással, vagy folyadék-folya-
dék extrakcióval végezhető az acetone-komp-
lexek lényegesen eltérő forráspontja, hidrolí-
zise sebessége és oldhatósága alapján.

Ha az anyagok hidrolízisét magas hőmér-
sékleten, meghatározott ideig folytatjuk, na-
gyon lényeges, hogy a cukrok nem kívánatos
bomlásának elkerülése céljából a reakcióelegy
hőmérsékletét a reaktorból való eltávolítása
után azonnal 100°C alá csökkentjük. Ez leg-
jobbban az illékony anyagok ellenőrzött, nyo-
más csökkentéssel történő előgőzölgtetésével
oldható meg, miután megállapítottuk, hogy a
cukrok degradációja elhanyagolható mértékű
a víz forráspontja alatt, még gyenge sav je-
lenlétében is. Általában a hűtést a környezeti
vagy alacsonyabb hőmérsékletig folytathat-
juk az erjesztés vagy más további kezelés előtt
Ha cukor-komplexek megóvása a cél, az oldat-
ot bikarbonáttal vagy ioncserélő gyantán
gyorsan semlegesítjük.

A találmány szerinti eljárás folyamatos
vagy félfolyamatos módon is végrehajtható,
az utóbbi esetben a „batch” főzési elvet alkalmazva.
A félfolyamatos cukrosításnál nyomás
alatti tartálysorokat alkalmazunk és a hidro-
lízis minden lépcsője folyamatos eljárást szimulál.
Másképpen, folyamatosan működő rend-
szerben a hidrolízis minden lépcsője különál-
ló nyomás alatti tartályban folyik és a termék-
keveréket konkrét esetre kidolgozott cukrosí-
tási programsorok határozzák meg. A felap-
rított szilárd anyagokat és a hidrolízisoldatot
folyamatosan adagoljuk a nyomás alatti tar-
tályba olyan sebességgel, hogy a betáplálás
és a termék távozása között eltelt idő ne halad-
ja meg az előzőleg meghatározottat, ami ah-
hoz szükséges, hogy a reaktortartályban min-
denkor jelenlévő szilárd maradék 50—70%-a

4

hidrolizálódjon. Így a hidrolízisoldat tartóz-
kodási sebességét mindig a legérzékenyebb fo-
kozat alapján határozzuk meg úgy, hogy 90—
95%-os cukorkihozatait kapjuk a partikulá-
ris nyersanyagban lévő szénhidrátokra vonat-
koztatva.

A keményítőben lévő szénhidrát anyagok
hidrolízise folyamatosan történik, miután a ke-
ményítő és cellulóz együtt megy oldatba a jó
hozzáférhetőség következtében. Amennyiben
az anyag xilózt is tartalmaz, így az a fentiek-
ben leírt módon a hidrolízis folyamat letele-
jén található meg az oldatban.

A folyamatos működésnél a hidrolízis kü-
lönöző fokozataiból összegyűjtött oldatok
mind tartalmaznak cukrot. Más különben a fo-
lyamatos eljárással is elkülöníthető az előhid-
rolízisben kivont cukor, ha a készülékbe olyan
részt iktatunk be, amely az előhidrolizált ol-
datot elválasztja a visszaadagolt, keményítő-
szénhidrátokat tartalmazó oldattól. A talá-
lmány szerinti eljárás alkalmazása esetén nin-
csen szükség a cukrok különleges tisztítására,
miután azok komplex formában vannak jelen
és a keverten megjelenő pentóz- és hexóz-cuk-
rok illékonyága eltérő.

Az esetlegesen előforduló lignint vízben
való oldhatatlansága alapján választjuk el a
reaktoron kívül az illó szerves oldószer elpá-
rologtatásával és szűréssel.

A hidrolízis során visszamaradó glutén és
fehérje szilárd anyagként marad vissza és meg-
felelő mosással tisztítható.

A találmány szerinti eljárás gyakorlati vég-
rehajtása során a félfolyamatos üzemmódnál
három teljes oldatsere szükséges a teljes el-
cukrosítás és oldódás eléréséhez, valamint ah-
hoz, hogy a tömegvisszanyerés 95%-nál ma-
gasabb legyen. A megfelelő oldat:nyersanyag
tömegarány 5:1-től 10:1-ig változtatható. Sü-
ritett vagy préselt anyagoknál az oldat:nyers-
anyag tömegarány 3:1 is lehet. Az apadó tö-
megágy miatt 100 kg száraz gumó nyersanyag
hidrolíziséhez 7:1-es oldatarány esetén 1356 kg
oldatra van szükség. E szerint a szükséges ol-
dat:gumó tömegaránya 13,56:1-re nő és az
egyesített vizes fázis maradványában (271 kg)
az átlagos cukorkoncentráció 30 t%, vagyis
82,3 kg a visszanyert cukor mennyisége.

A folyamatos áramoltatásos eljárással az
oldat:apríték tömegarány állandó, 10:1, mi-
után az apríték és folyadék folyamatos ada-
golása következtében a maradék hidrolízise
már a reaktorban párhuzamosan lejátsszódik.
Az illékony anyagok (oldószer stb.) elpárolog-
tatása után a cukorkoncentráció 37—40 t%
között változik. Ilyen magas cukorkoncentrá-
ció ezideig a keményítők hidrolízise során nem
sikerült elérni. Gyenge savas/enzimes hidro-
lízissel maximálisan csak 8 t%-os cukorkon-
centráció érhető el.

A találmány szerinti eljárás további elő-
nye még az, hogy a magas acetonekoncentrá-
ció elősegíti a körülményekhez képest stabil
acetone-cukor-komplexek kialakulását, a víz

jelenléte és a magas hőmérséklet ellenére. A cukorkomplexek stabilitása alapvetően befolyásolja az oldott cukrok magas kihozatalát és koncentrációját.

A különböző cukor-aceton-komplexek illékonyosságuk és oldékonyságuk alapján könnyen szétválaszthatók, amennyiben ez szükséges a cukrok további felhasználására. A víz jelenléte és a cukrok savas közegben való korlátolt stabilitása következtében szükségessé válhat a vizes oldat semlegesítése az illékony oldószer eltávolítása előtt. A visszamaradó szirupban lévő cukrokat ezután vízmentes acetonnal, 3 térfogat% sav jelenlétében 4—6 órán át állni hagyjuk, amíg az összes cukor oldatba nem megy, és a megfelelő aceton-komplexek kialakulnak. Az így készített cukor-komplexeket víz hozzáadása és lúggal vagy ioncserélő történő semlegesítés után egy megfelelő szerves oldószerrel (mint például etil-acetát, kloroform vagy dietil-éter) folyékony-folyékony fázisú extrahálással és az oldószer elpárologtatásával kristályos formában, nagy tisztasági fokkal nyerjük ki. Az így nyert szilárd cukor-komplex keveréket ismét feloldjuk vízben és óvatos savadagolással vagy ioncserélő gyanta segítségével szelektíven hidrolizáljuk. Ezután a nem hidrolizált cukor-komplexeket ismét szerves oldószerrel kivonjuk, míg vizes oldatban visszamaradt redukáló cukrokat semlegesítés után besűrítjük és kristályosítjuk. Máskülönb a kevert cukor-komplexeket közös savas kezeléssel (3 térfogat%) redukáló formájúvá alakíthatjuk át. A cukoroldat ily módon való kezelésével az úgynevezett cukor reverzió (1,6-glükózid kötésű oligomerek, magas hőmérsékleten történő képződése) teljesen elkerülhető.

A találmány szerinti eljárást a következő példákkal kívágjuk megvilágítani.

1. példa

1000 g, egyébként etetésre alkalmazott kukoricalisztet készítünk egy darálógépen. A darálást addig folytatjuk, míg az összes anyag 0,9 mm-es szitán át nem ment. A kukoricaliszt nedvességtartalma 16 tömeg% volt. A szárazanyagra vonatkoztatott kémiai összetétel a következő volt: etanol és benzol 50:50 tömegarányú elegyében oldható anyag: 5 tömeg%; ásványi anyag tartalom: 1,4 tömeg%; keményítő: 71 tömeg% és meghatározatlan veszteség: 5,4 tömeg%.

A gyenge savas és α/β -amiláz hidrolízis után kapott, nem hidrolizált szilárd anyag mennyisége 16,4 tömeg%-a volt a kiindulási anyag száraz tömegének, és erős (72 t%) kénssavval szobahőmérsékleten való kezelés után mindössze 0,2% volt a tömegveszteség (tehát további szénhidrátokat nem tartalmazott). A hidrolízis során felszabadított redukáló cukrok össz mennyisége a kiindulási kukoricaliszt 81 tömeg%-át tette ki, vagyis 0,899 g redukáló cukrot tartalmazott grammonként. A gyenge savas kezelést 130°C-on, az α -amiláz kezelést 65°C-on és a β -amiláz kezelést 45°C-on hajtottuk végre. A savas kezelés alatt a szubsztrátum: savoldat tömegaránya 1:8 volt és a hevítést 2 órás állás után (előduzzasztás) egy autoklávban gőz segítségével hajtottuk végre.

A szerves oldószeres kísérleteket egy üveggel bélelt, rozsdamentes, magasnyomású tartályban hajtottuk végre. Egy gramm száraz kukoricaliszthez 10 ml savanyított vizes acetont adtunk és a nyomás alá helyezhető tartály lezárása után azonnal a megfelelő hőmérsékletre hevítettük glicerin-fürdőben. A reakcióidők minden esetben magukba foglalják a felhevítéshez szükséges időt.

Az acetonos kezelés után a fel nem oldott szilárd anyagot üvegszűrőn először 50 térfogat%-os acetonnal, majd 2,5 ml meleg vízzel mostuk és exsikkátorban foszfor-pentoxid felett megszáritottuk. A fel nem oldott anyagban lévő maradék cukor mennyiséget a már fentiekben leírt gyenge savas/enzimes eljárással oldottuk ki a savanyított fenolos reakció után spektrofotometrius úton határoztuk meg.

Az acetonos cukoroldatokat, melyek a fő hidrolízisből és a nem hidrolizált anyag mosásából származtak, összegyűjtöttük, majd vákuumdesztillálás után közel 25 ml-re sűrítettük be, finom szűrőn 1 cm vastag aktív szénágyon átszűrtük és a szénágyat addig mostuk langyos vízzel, míg az semleges pH-t nem mutatott (3,5 ml). Az oldatot újjól 3 tömeg% savkoncentrációra állítottuk be ásványi sával, majd ismét 20 percig autoklávban 100—105°C-ra hevítettük és 25 ml-re koncentráltuk. Az oldat cukortartalmát a savanyított fenolos spektrofotométeres eljárással határoztuk meg.

Az alábbi 1. táblázatban az acetonkoncentráció hatását 180°C hőmérsékleten 0,04 N (0,190 tömeg%) kénssavkoncentráció mellett mutatjuk be.

1. táblázat
Az acetonkoncentráció hatása a reakció-
időre és redukáló cukor kitermelésre ku-
koricalisztból

Aceton-víz térfogat- arány	Reakcióidő (perc)	Nem hidrolizált maradék, (tö- meg%)	Oldatban lévő redukáló cukor kitermelés (%)
70 : 30	15	76	98 ^x
	32	48	87
	189	16	69
80 : 20	7	72	99
	14	41	95
	82	15	76
95 : 05	5	68	99
	8	33	96
	35	16	79

^x = mint a kiindulási anyag szénhidrátveszteségének százaléka

Az adatok azt mutatják, hogy azonos hő-
mérséklet és savkoncentráció mellett az ace-
tonkoncentrációnak fontos szerepe van a reak-
cióidő csökkentésében és a cukrok stabilizálá-
sában.

2. példa
Az 1. példában ismertetett módon jártunk
30 el, a savkoncentráció hatását 80:20 térfogat-
százalékos arányban kevert aceton:víz elegy-
ben 0,005 és 0,1 N közötti határokon belül,
180°C hőmérsékleten vizsgáltuk meg. Az ered-
ményeket a 2. táblázatban foglaltuk össze.

2. táblázat
A savkoncentráció hatása a kukoricaliszt
vizes acetonban való hidrolizálására

Sav N	Koncentrá- ció (tömeg%)	Reakció- idő (perc)	Nem hidroli- zált szilárd maradék (t%)	Oldatban lévő cukor kiterme- lése (%)
0,005	0,023	1	14	97 ^x
		14	44	96
		82	18	81
0,04	0,190	7	70	99
		14	41	95
		82	15	76
0,10	0,475	7	66	91
		14	30	90
		82	16	69

^x mint a kiindulási anyag szénhidrátveszteségének százaléka

A savkoncentráció hidrolizisgyorsító hatá-
sa könnyen felismerhető a 2. táblázatból.
Ugyanakkor az is megfigyelhető, hogy a ma-
gasabb savkoncentrációknál a cukrok stabi-
litása erősen lecsökkent.

Azonos savkoncentráció mellett a sósav
hatékonysága ugyanolyan, mint azt a kénsav
65 esetén találtuk.

0,04 HCl	7	68	99
	14	39	93
	82	15	70

3. példa

Az 1. példában ismertetett módon járunk el, s a hőmérséklet hatását 80:20 térfogatszázalékos arányban kevert aceton:víz elegyen,

10 0,01 N (0,047%) kénsav jelenlétében 145—230°C között vizsgáltuk. Az eredményeket a 3. táblázatban foglaltuk össze.

3. táblázat
A hőmérséklet befolyása a kukoricaliszt vizes acetonban történő hidrolízisére

Hőmérséklet (°C)	Reakcióidő (perc)	Nem hidrolizált szilárd maradék (tömeg%)	Oldatban lévő cukor kitermelése (%)
145	120	82	60 ^x
	820	45	46
160	60	75	62
	80	55	62
	120	39	60
180	30	72	89
	40	41	90
	80	20	85
200	8	65	95
	12	38	92
	30	16	81
220	3	48	99
	7	27	98
	12	16	91
230	2,5	36	99
	3	25	95
	4,5	18	93

^x mint a kiindulási anyag szénhidrátveszteségének százaléka.

Az eddig vizsgált paraméterek közül a hőmérsékletnek van a legdrasztikusabb hatása a hidrolízis sebességére. A reakcióidő csökkentésével a cukrok stabilitása erős javulást mutat.

4. példa

1 cm x 1 cm-es jeruzsálemi articsóka (*Helianthus tuberosus*) darabokat kezeltünk üveg csöves, rozsdamentes acéltartályban az 1. példában leírt módszerrel lényegében egyező módon.

A gumódarabokat levegőn szárítottuk közel 6 tömeg% nedvességtartalomig, hogy a

55 szilárd anyag tartalmát jobban ellenőrizhesük. Ha az anyag nedves, a víztartalmat figyelembe kell venni, amikor az oldószer víztartalmát számítjuk. 10—12 gumót helyeztünk a reakciótartályba, 50—70 ml oldószerrel együtt, mely 80:20 térfogatarányban acetont és vizet, valamint 0,02 N kénsavat tartalmazott. Az elegyet gyorsan felmelegítettük a 155—220°C magas reakcióhőmérsékletre, hogy a rendelkezésre álló szénhidrátok hidrolízisebességét meghatározzuk. A reakcióidő 155°C-on 60 perc, míg 220°C-on 1 percnél kevesebb volt a teljes feloldódásig, vagyis 9—

12 tömeg% szilárd maradékig. Amikor a maradékot 68–72 tömeg%-os kénsavval kezeljük, az sötétbarna lett, de nem oldódott fel állás után sem. Ez azt mutatja, hogy a maradék nem polimer szénhidrát.

A kapott hidrolizátum színe sötétbarnától a világosbarnáig változott, a hőmérséklettől és a reaktortartályban töltött tartózkodási idő nagyságától függően. Amikor az oldatot dekantáltuk, a szilárd maradékban abszorbeált oldatot legkönnyebben a szivacsos maradékból úgy nyerhettük vissza, hogy az eredeti, kocka formájú darabkákat centrifugálással vagy óvatos többszöri nyomással préseltük. A maradékot először acetonnal, majd háromszor vízzel mostuk, míg a víz tovább nem színeződött el. Amikor a maradékot péppé törtük össze, a szűrés nagyon nehéz lett és sok oldószer kellett ahhoz, hogy a visszamaradt hidrolízis-oldattól mentesre mossuk.

A hidrolízisoldatot elpárologtatóba vittük és az oldószert 50°C-on eltávolítottuk. Barna üledék maradt a vizes oldatban, amelyet hagyományos szűrőpapíron könnyen leszűrtük. A visszamaradt, világos ámbra színű vizes fázist aktív szénágyon történő átszűrés útján víztisztává tettük. (Hasonló eredményt ad a H+ típusú ioncserélő gyantán keresztüli szűrés is). Az oldatot ismert térfogatra töltöttük fel és a cukortartalmat fenol-kénsav módszerrel határoztuk meg. Mivel az articsóka szilárd része kb. 75 t% szénhidrátot tartalmaz, a hidrolízist követően az elméleti cukor kitermelés 8–10 g szabad glükóz formájában adódott. A cukorvisszanyerés 220°C-on 93%, 180°C-on 98%. A sötét színű üledék, amely az aceton eltávolítása után maradt vissza, a hidrolízisnek alávetett teljes mennyiségére vonatkoztatva 1%-nál kevesebb volt.

5. példa

A további kísérletekben 5 g, 2 mm-es szitán áteső, vagyis durvára örölt kukoricalisztet helyeztünk üvegbéléses, rozsdamentes magas nyomású acéltartályba és 25 ml 90:10 térfogatarányban kevert aceton-víz elegyet adtunk hozzá, melyhez még előzetesen 0,03 N kénsavat is adtunk. A tartályt gyorsan 200°C-ra hevítettük és 12 percig ezt a hőfokot tartottuk. Ezután a tartályt hideg vízben lehűtöttük és a tartalmát közöpes porozitású tégelyen átszűrtük. A maradék szilárd anyagot először az oldószerral, majd vízzel addig mostunk, amíg a mosóvíz szintelen maradt. Az illékony anyagokat 50°C-on, csökkentett nyomáson desztillációval eltávolítottuk, és a képződő sötét színű csapadékot szűrőpapíron kiszűrtük. A vizes oldatot aktív szénen átszűrtük és a tiszta oldatot 200 ml-re feltöltöttük. Az oldat cukortartalmát úgy határoztuk meg, hogy 1 ml-jét 100 ml-re hígítottuk és 2 ml-es egyenlő mennyiségeket kivéve összekevertük 1 ml 5 tö-

meg%-os fenololdattal és 5 ml koncentrált kénsavval. Az oldat abszorpcióját spektrofotometrián határoztuk meg 480 nm-en és összehasonlítottuk α -D-glükóz standard kalibrációs görbéjével, amit hasonló módon készítettünk, mint a hidrolizátumokat. Az összcukor visszanyerés 4,17 g (94%), az erős savban oldható maradék 0,4 g, míg a barna üledék 0,08 g volt. A szilárd maradékokat (0,75 g) összegyűjtve lehetséges volt a nitrogéntartalmukat meghatározni, amelynek alapján a fehérjetartalom 40%-ként adódott.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

- 15 1. Eljárás keményítő típusú növényi anyagok hidrolitikus elcukrosítására, *azzal jellemezve*, hogy a feldarabolt keményítő anyagot 70–95 térfogatszázalék acetont és legfeljebb 20 tömegszázalék ásványi savat tartalmazó vizes oldattal elegyítjük, az elegyet 145°C és 230°C közötti hőmérsékleten 20 másodperc és 4 óra közötti időn át nyomás alá helyezhető tartályban hevítjük, a hidrolizátumot — amely a potenciálisan rendelkezésre álló szénhidrátoknak 50–75 tömegszázalékát tartalmazza elcukrosított és oldott állapotban — eltávolítjuk és kívánt esetben friss hidrolizáló oldattal kiegészítjük és az elcukrosítási lépést megismételjük, így a jelenlévő szénhidrátok legalább 90 tömegszázalékát cukorra alakítjuk, ezután a cukrokat tartalmazó oldatot 50°C és 100°C közötti hőmérsékletre hűtjük a szerves oldószer és az illó degradációs termékek 35 6000 kPa-ról 50 kPa-ra való nyomáscsökkenéssel járó kondenzálásával, a visszamaradó vizes oldatot ezt követően 95°C és 105°C közötti hőmérsékleten 10 perc és 40 perc közötti időn át hevítjük, majd a vízben oldhatatlan anyagokat ismert módon, célszerűen szűréssel 40 eltávolítjuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az aceton-víz elegyben az aceton mennyiségét 80 térfogatszázalék és 90 térfogatszázalék közé állítjuk be.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az ásványi sav koncentrációját 0,001 n és 0,1 n közé állítjuk be.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a vizes oldat: növényi anyag tömegarányát 5:1 és 10:1 közé állítjuk be.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakcióhőmérsékletet 180°C és 220°C közé és a savkoncentrációt 0,005 n és 0,06 n közé állítjuk be.

6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy ásványi savként kénsavat vagy sósavat használunk.

Rajz nélkül