

A KEMÉNYÍTŐIPAR TÖRTÉNETE

Ókor: Amilum (malomnélküli)-Chios szigete - őrlés nélkül

Technológiai fejlődés:

XV. sz. Hollandia - búzából (Ipari előállítás, luxuscikk)

XVIII. sz. Németország-burgonyából - gépesített reszelékfeldolgozás
30 éves háború - 1680

1765 Nagy Frigyes (búza keményítő pótlása)
gépi reszelés, szita mosó, ülepítők

XIX.sz. Franciaország - burgonyakeményítő hidrolízise, dextrinsörp
Oroszország, Szentpétervár - Kirchoff - 1811

savas hidrolízissel édesítőszer előállítása

Németország - Dr. Gall - gallizálás

burgonyakeményítőből keményítőcukor, bor feljavítására

Amerika: kukoricakeményítő gyártás

A KEMÉNYÍTŐIPAR TÖRTÉNETE - Magyarországon

Középkor:

magyar néveredet - lenvaszon keményítés, írezés

1800-as évek eleje: házi-ipari jelleg

1880-1930 az ipari technológia meghonosodása, 5 x
termelés - fő export cikk (Ausztria, Cseh- és Morvaország)

Ászár (1887)	} Burgonya } } Búza }	Dextrin és
Fűzfő		Csiríz
Kisbér	Burgonya	Dextrin, enyv

Budapest 100 tonna/nap

Monarchia - 1914-20 20 ezer tonna/év Ászár

10 keményítőgyár, 5 dextrin / szörpüzem

1981. Szabadegyháza: komplex kukoricafeldolgozás,
származékok gyártása

A KEMÉNYÍTŐIPAR FEJLŐDÉSE

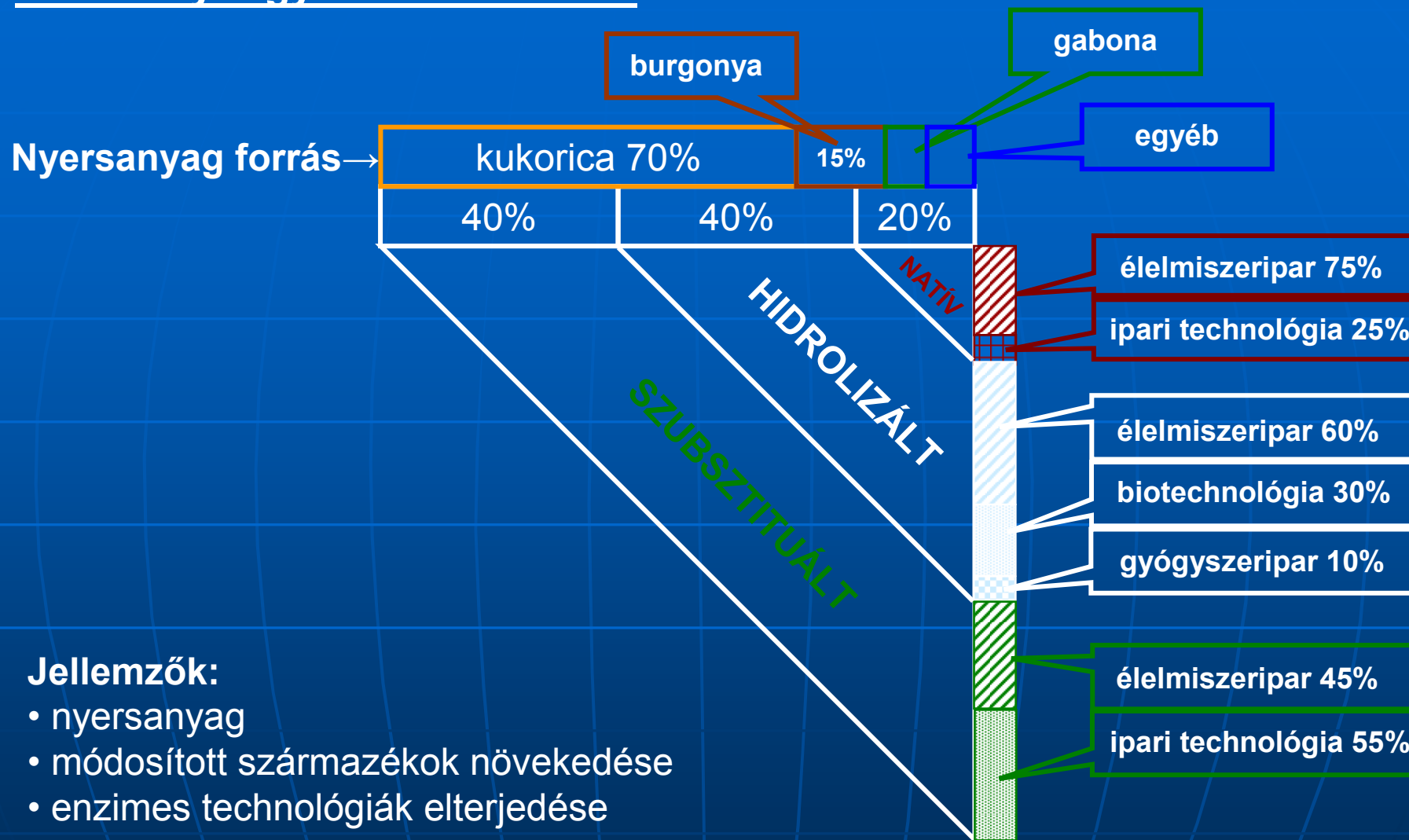
Tudomány: szerkezetkutatás (amilóz / amilopektin)
enzimes biokonverzió, amilázok, pullulanáz
rögzített enzimek / glükózizomeráz
természetes édesítőszerek / diabetikus célok

Művelet / Berendezés:
keményítő szeparálás, mosás
ívszita, hidrociklon, centrifugálszivattyú
szeparátor, porlasztva szárítás, fluidágyas szárító
hőinjektor, bioreaktor

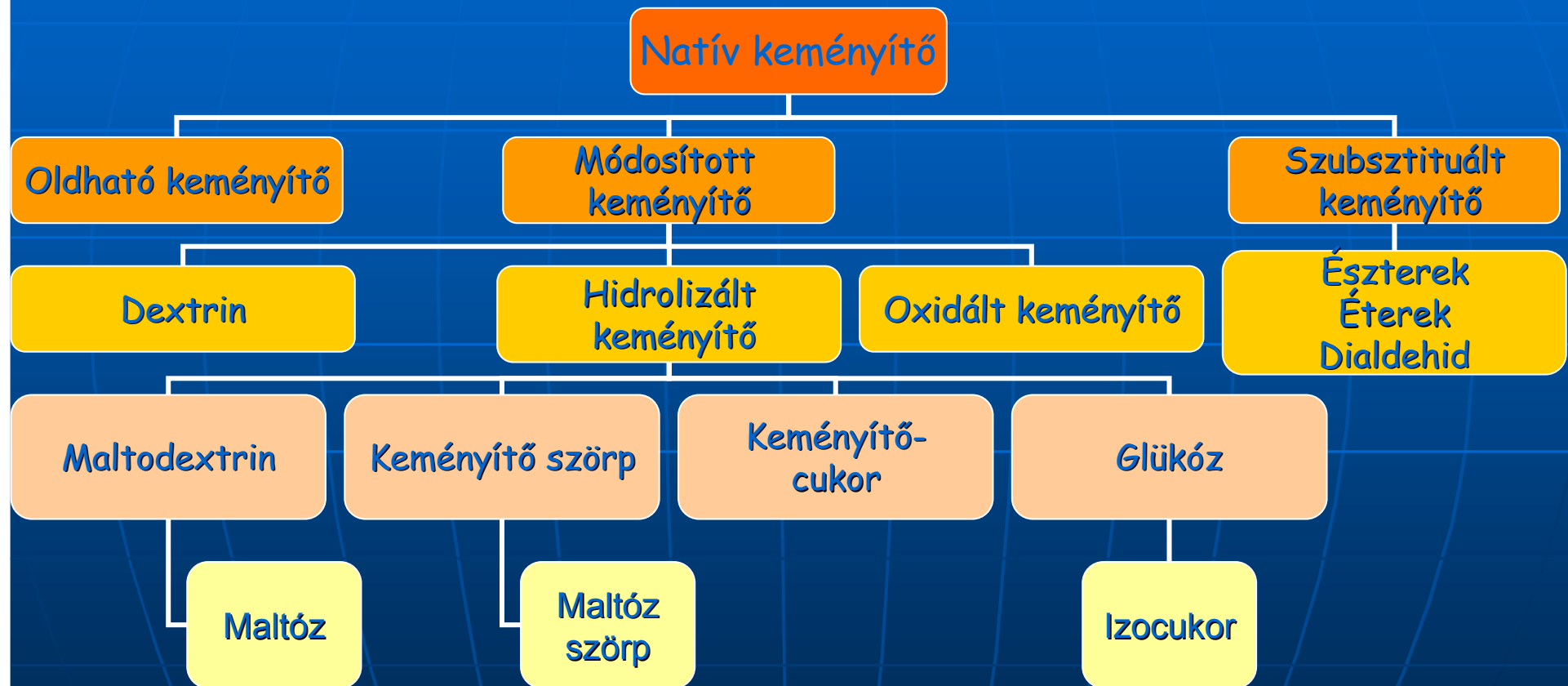
Technológia:
folytonos, nedvesőrléses technikák
keményítő biokonverzió, folytonos technológiák
izocukorgyártás rögzített enzimmel
fruktóz dúsítás

Gazdaságosság: „rotocell” vitális gluténgyártás
agrárgazdaság fejlődése (kukorica)
új termékek: keményítőszármazékok széles spektruma:
 > hidrolízistermékek
 > szubsztituált keményítő / adalékok
 > izocukor / új édesítőszer / zsírpótló emulgeátorok
politikai háttér (USA / Kuba)
Vitális glutén (glutamát)

A keményítőgyártás szerkezete



A KEMÉNYÍTŐSZÁRMAZÉKOK CSOPORTOSÍTÁSA



Keményítő

Előkészítő

Műveletek

Burgonya:

- Tárolás
- Mosás
- Aprítás
- Rost-elválasztás

Búza:

- Tárolás
- Örlés
- Dagasztás
- Tészta kimosás

Kukorica:

- Tárolás
- Osztályozás
- Áztatás
- Durvaörlés
- Csina leválasztás
- Finom örlés
- Rost-elválasztás
- Fehérje szeparáció

Keményítő-

gyártás

Tisztítás,
finomítás

Sűrítés

Víztelenítés

Szárítás

Hidrolizált

keményítő

DE érték:

Dextrose

Equivalent

(glükóz
egyenérték:
1-100)

Szubsztituált

keményítő

Sz.f.:

Szubsztitúciós
fok %

Nyersanyag

Nyerskeményítő tej

Keményítő tej vagy keményítőpor

A KEMÉNYÍTŐ

Definíció:

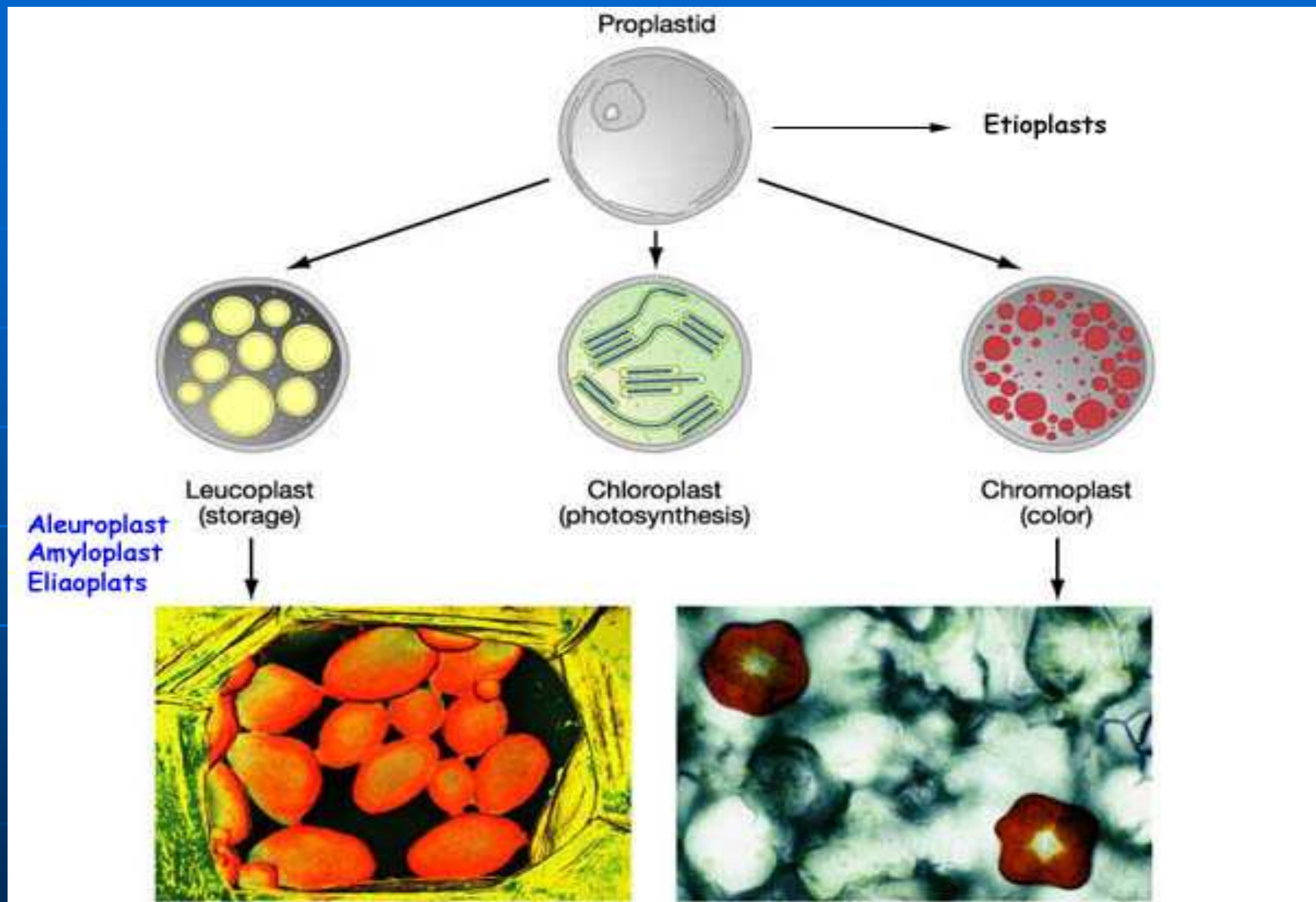
A keményítő a természetben előforduló egyik leggyakoribb poliszacharid. Növényekben fotoszintézissel keletkezik keményítőszemcse formájában a növényi protoplasztok jól elkülönült részében a plasztidokban (zöld-kloro-, sárga-kromo-, színtelen-leukoplasztidok).

Előfordulása:

Magokban, gumókban, gyökerekben, levelekben

Ipari alapanyagok:

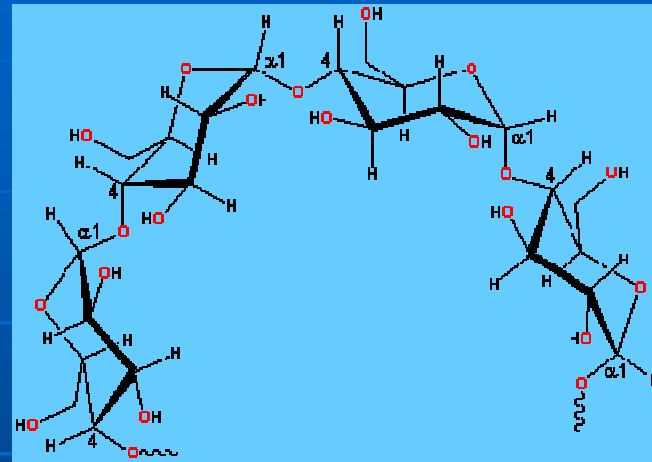
Kukorica, burgonya, búza, rizs, batáta, vadgesztenye, rozs, árpa, manióka, triticales, szágópálma



A KEMÉNYÍTŐ SZERKEZETE I.

- Elsődleges szerkezet:

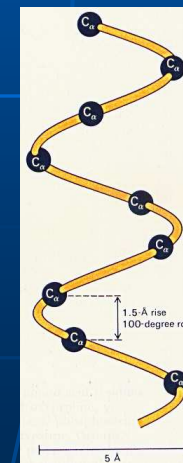
D-glükóz homopolimer



- Másodlagos szerkezet:

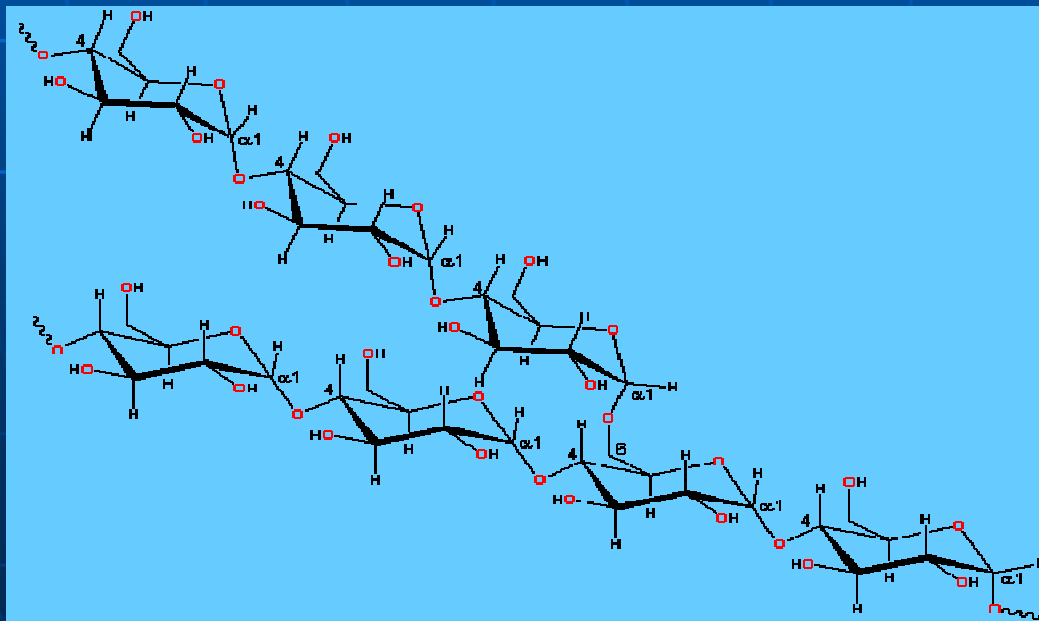
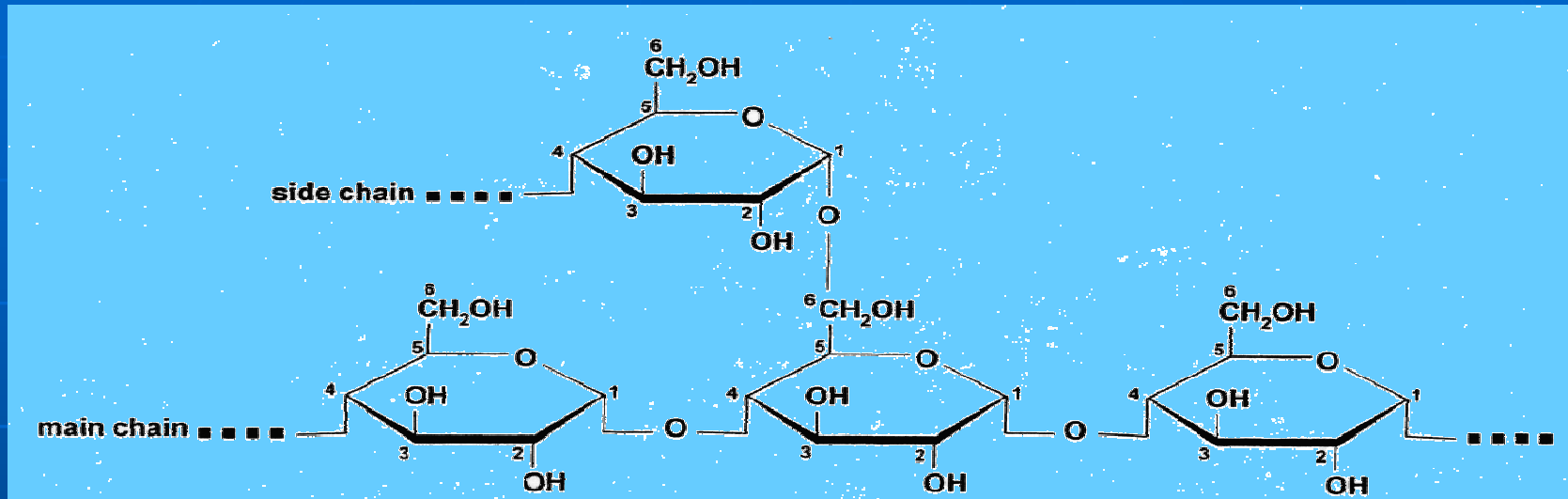
Heteropolimer

Líneáris amilózlánc (α , 1-4)
Elágazó amilopektin (α , 1-6)



Amilózlánc

AZ AMILOPEKTIN SZERKEZETE



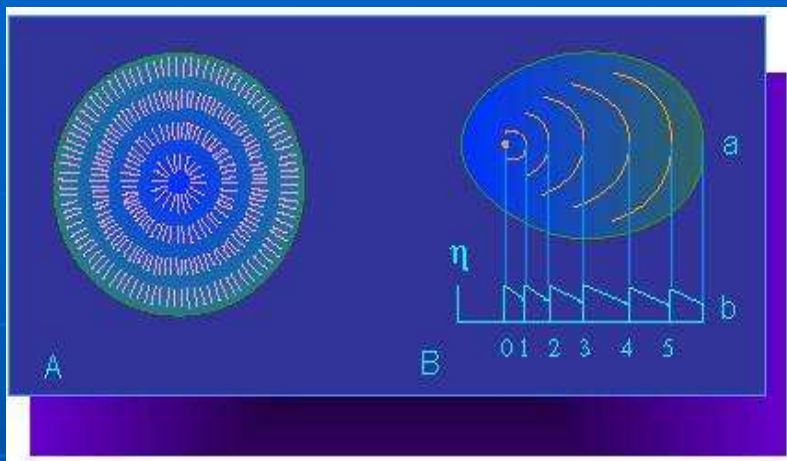
Amilopektin szerkezete:

α , 1-4 glikozidos
kötések mellett α , 1-6,
ritkábban α , 1-3-as
elágazások

Amilóz és amilopektin tulajdonságainak összehasonlítása

Tulajdonság	Amilóz	Amilopektin
Alapszerkezet	Líneáris α , 1-4 glikozidos kötés	Elágazó α , 1-4 glikozidos kötés α , 1-6 glikozidos kötés
Molekulatömeg	250.000	1.000.000
Vizes oldatának stabilitása	Retrogradálódik Instabil	Stabil
Polimerizációs fok	Kb. 300-1000	Kb. 10.000
Jód komplex (nm)	650	550
Vízmegkötő képessége	rossz	Kiváló, nagymértékű duzzadás

A KEMÉNYÍTŐ SZERKEZETE II.



Harmadlagos szerkezet:

- Kristályforma
- Szemcseméret
- Kristályos/amorf arány
- Vízkötés
- Szemcse morfológiája genetikailag meghatározó



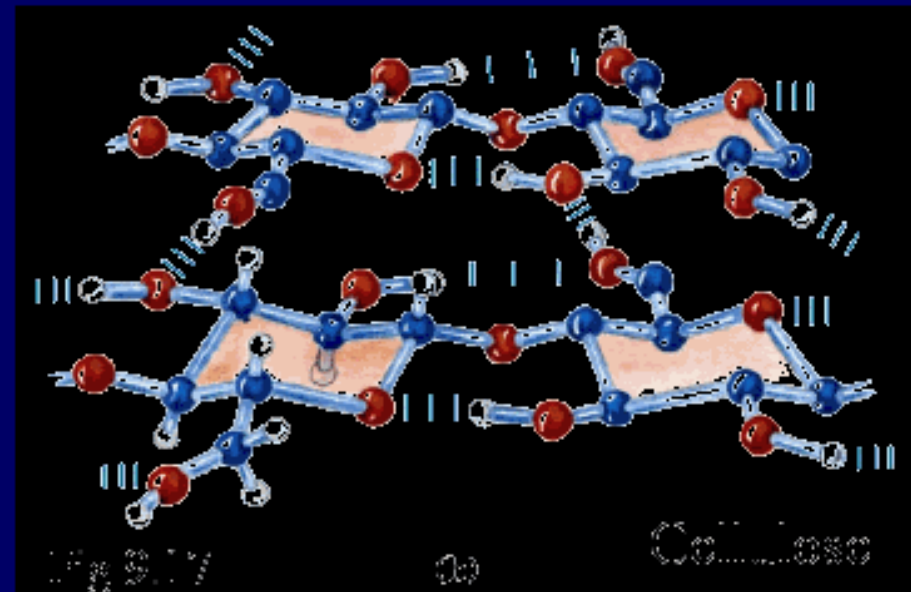
Negyedleges szerkezet:

- Anomália
- Hidrogénkötések
- Reaktív szabad hidroxil-csoportok
- Kölcsönhatás lehetősége élelmiszerek alkotóival

KEMÉNYÍTŐ VS CELLULÓZ

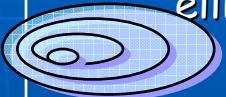
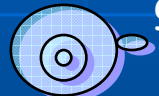


Alfa-hélix spirális térszerkezet
(amilóz frakcióra jellemző)



Líneáris láncok, egymás mellé
rendeződve

A KEMÉNYÍTŐ SZERKEZETE III.

Fajta	Elágazás fok	Amilóz tart. (%)	Méret (μm)	Alak
Burgonya	22-23	20	20-60	 ellipszoid
Búza	19-20	25	5-20	 gömb
Kukorica	20	24	5-20	Amorf sokszögűlap 
„High amylose corn”	-	80		
Waxy kukorica	20	1		
Velőborsó	-	100		

Képződés / Kristályozottság

Képződés: plasztidokban → excentrikus növekedés → rétegek képződése
eltérő formák → Kristályossági fok: 25%-30% részarány



Miscellából felépített
fibrilláris részek

Gömbszerű kristallitok

Négy kristályforma: (röntgen diffrakció)

B-forma: hexagonális (kem-H O-kem) 54 glükóz 18 láncban

Előfordulás: burgonya, borsó, nagy amilóz tart.kukorica, retrogradált k.

A-forma: triklin (kem.....kem)

Előfordulás: gabonákban, pl. búza

V-forma: helikális, ortorombos

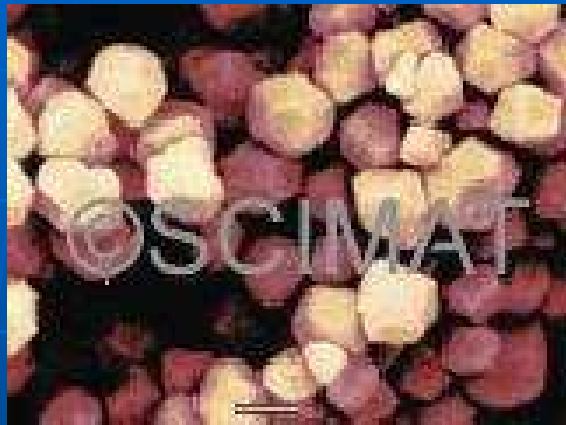
Előfordulás: amilóz komplex (alkohol és zsírsav komponensekkel)

C-forma: A és B forma keveréke

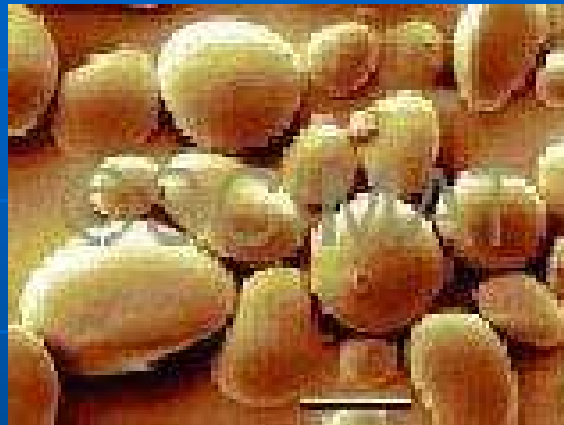
Előfordulás: banán, manióka, bab

Hidrogénkötések

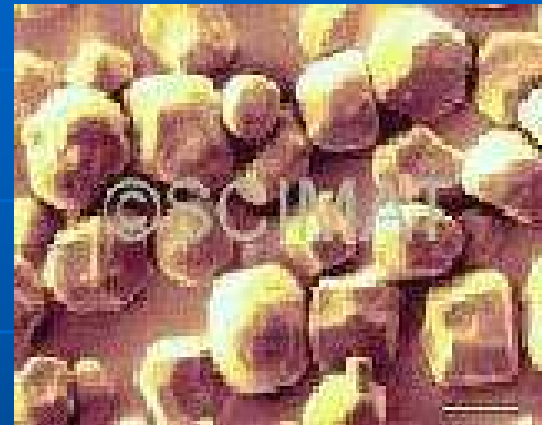
SZEMCSE MORFOLÓGIA I.



amarant



nyílgyökér



pohánka



manióka



tölgy



vetemény bab

SZEMCSE MORFOLÓGIA II.



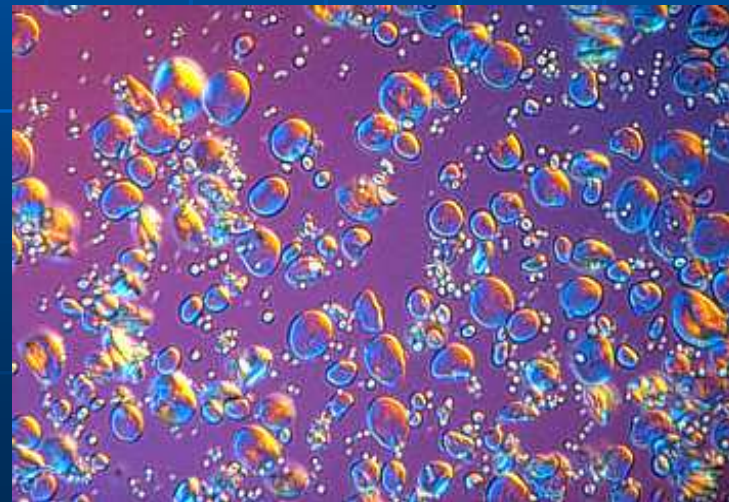
burgonya



rizs



kukorica



búza

A KEMÉNYÍTŐ VISELKEDÉSE VIZES KÖZEGBEN

- *Anomális jelenségek:* polimer - víz kapcsolat / másodlagos kötések
→ meghatározza a techno-funkcionális tulajdonságokat
ok: hidrogénkötések stabilitása
hőmérséklet függő
- *Csirízesedés*
- *Retrogradáció (öregedés)*
- *Komplexbépződés (jódkomplex)*

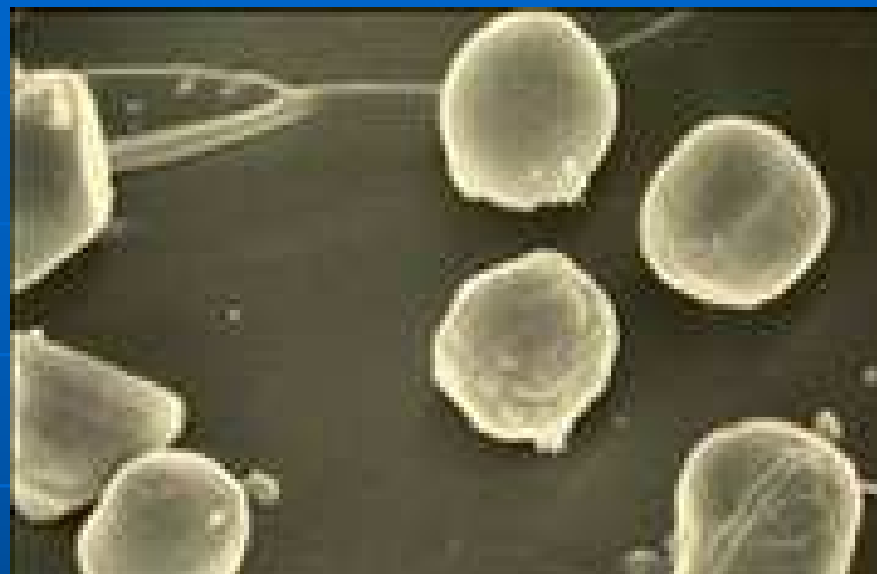
CSIRÍZESEDÉS

- 1. Keményítő hideg vízben
 - Nem oldódik, vízfelvétel nem jelentős, kb.10 %-os duzzadás (hüvelyesek beáztatása főzés előtt)
 - Víz molekulák főleg az amorf részbe hatolnak be, hidrogén kötést létesítenek a keményítőláncok szabad OH-csoportjaival - exoterm folyamat
- 2. Hőközlés (melegítés)
- 3. Vízfelvétel, duzzadás, csirízesedés
- 4. Hőelvonás (hűtés)
- 5. Gélképződés
- 6. Retrogradáció

A KEMÉNYÍTŐ CSIRIZESEDÉSE



5% CORNSTARCH, FRESH, 300x



5% CORNSTARCH, FRESH, 400x

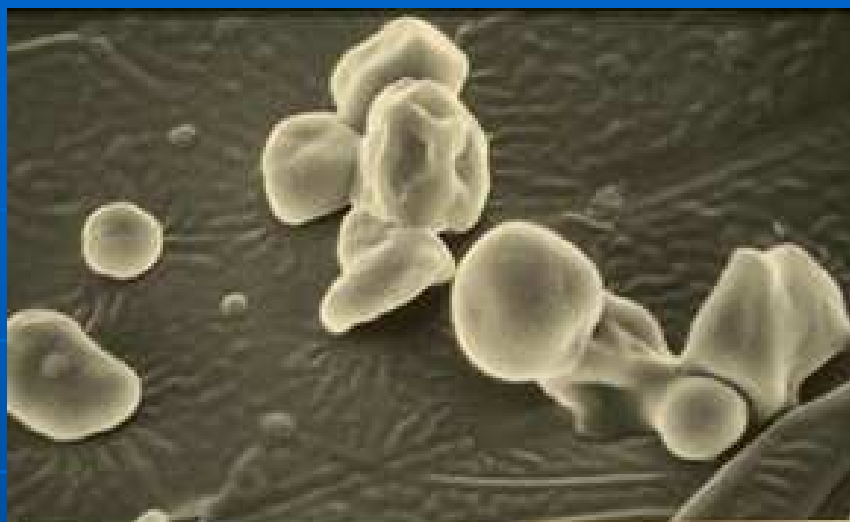


5% CORNSTARCH, FRESH, 3000x



5% CORNSTARCH, FRESH, 60°C (3000x)

A KEMÉNYÍTŐ CSIRIZESEDÉSE



5% CORNSTARCH, FRESH, 65°C (2000x)



5% CORNSTARCH, FRESH, 70°C (2000x)



5% CORNSTARCH, FRESH, 75°C (2000x)



5% CORNSTARCH, FRESH, 80°C (2000x)

A KEMÉNYÍTŐ CSIRIZESEDÉSE



5% CORNSTARCH, FRESH, 85°C (2000x)



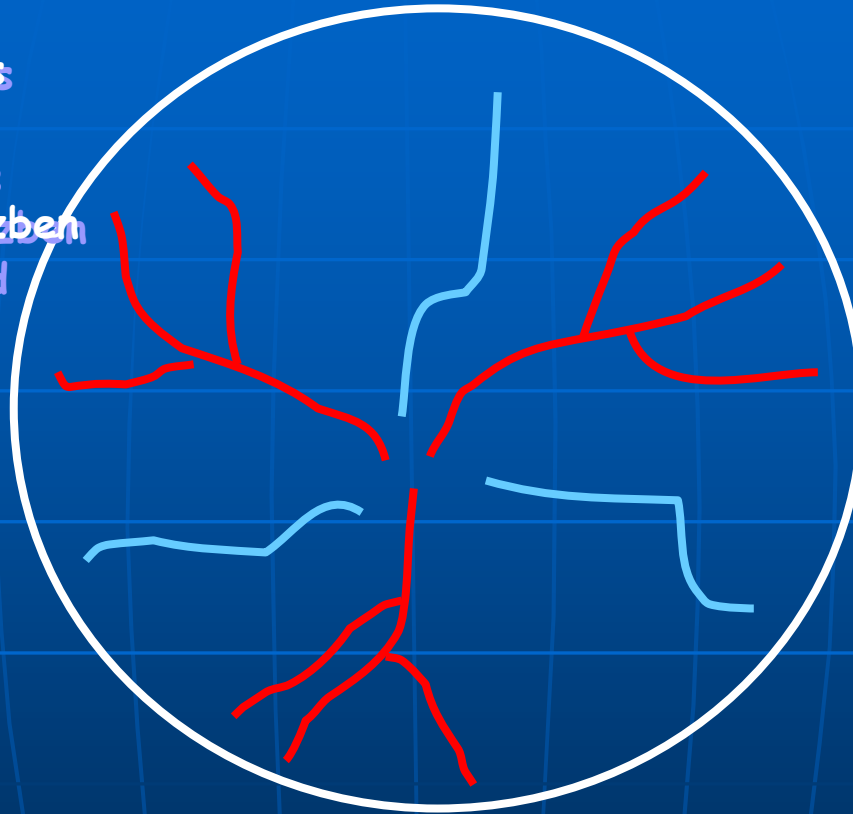
5% CORNSTARCH, FRESH, 90°C (2000x)

A DUZZADÁS ÉS CSIRIZESEDÉS FOLYAMATA

1. Hideg vizes duzzadás
Exoterm folyamat,
vízfelvétel nem jelentős
Víz molekulák amorf részben
Hidrogénkötések szabad
hidroxil-csoportokkal

Hidratáltsági fok:

gyenge:
gabónakeményítő
közepes:
gyökérkeményítő



A keményítő szemcse tartalmazza mind a línearis
amilózt, mind az elágazó amilopektint.

Melegítés 50°C - 60°C-ra



Jelentős duzzadás és
hidratálódás kezdődik

Már a kristályos részek is
megváltoznak



Szemcse átmérő: 2-3-szoros

Térfogata: 10-20-szoros



A natúr keményítő szemcséket hővel kezeljük
vizes közegben

CSIRIZESSEDÉS

A vízmolekulák már a
kristályos részbe is
behatolnak



Vízfelvétel, duzzadás,
a szemcse átmérő növekszik

Legnagyobb viszkozitási érték elérése

Csirízesedési pont



Tapasztalható amilóz veszteség a szemcsékből

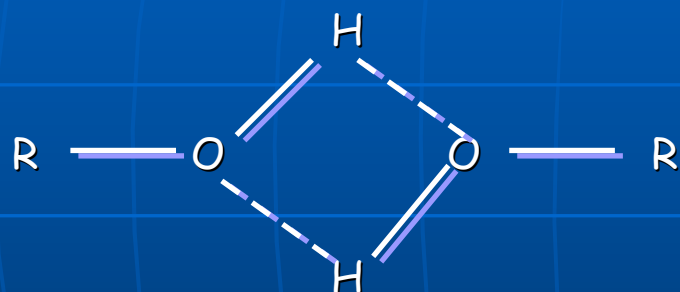
Térfogatnövekedés okai:

Hőenergia hatására a keményítőszem micellái közti kötések disszociálnak

A duzzadással egyidőben a hidratált, rövidebb lineáris láncok a közvetlen környezetbe diffundálnak

Szem szerkezete a fentiek miatt meglazul

Nagy mennyiségű vizet vesz fel, asszociációs struktúra:

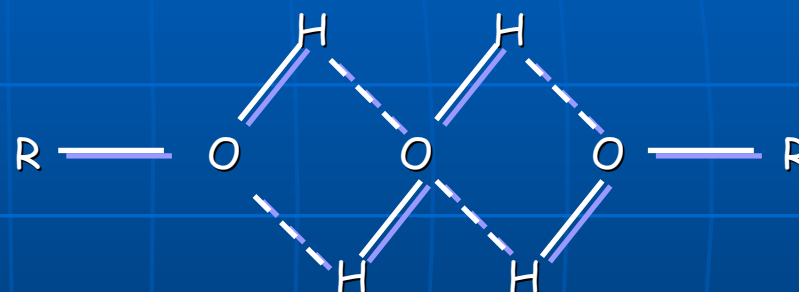


I. Típus

Két keményítő molekula hidroxil-csoportjai közvetlenül hidrogénhíddal kapcsolódnak

Teljesen kiszáritott keményítő

Retrogradált keményítő



II. Típus

Szabad hidroxil csoportok egy vagy több vízmolekulán keresztül kapcsolódnak hidrogénhíd közvetítésével

„Kötött” víz a keményítőben

Néhány szemcse „behorpadozik”,
a belső alkotók ~~kitüremkednek~~



A szemcse egy helyen felszakad, belső rész kitüremkedik,
zsákszerű alak marad vissza

100 °C

(Csinízesedési pont
fölött)

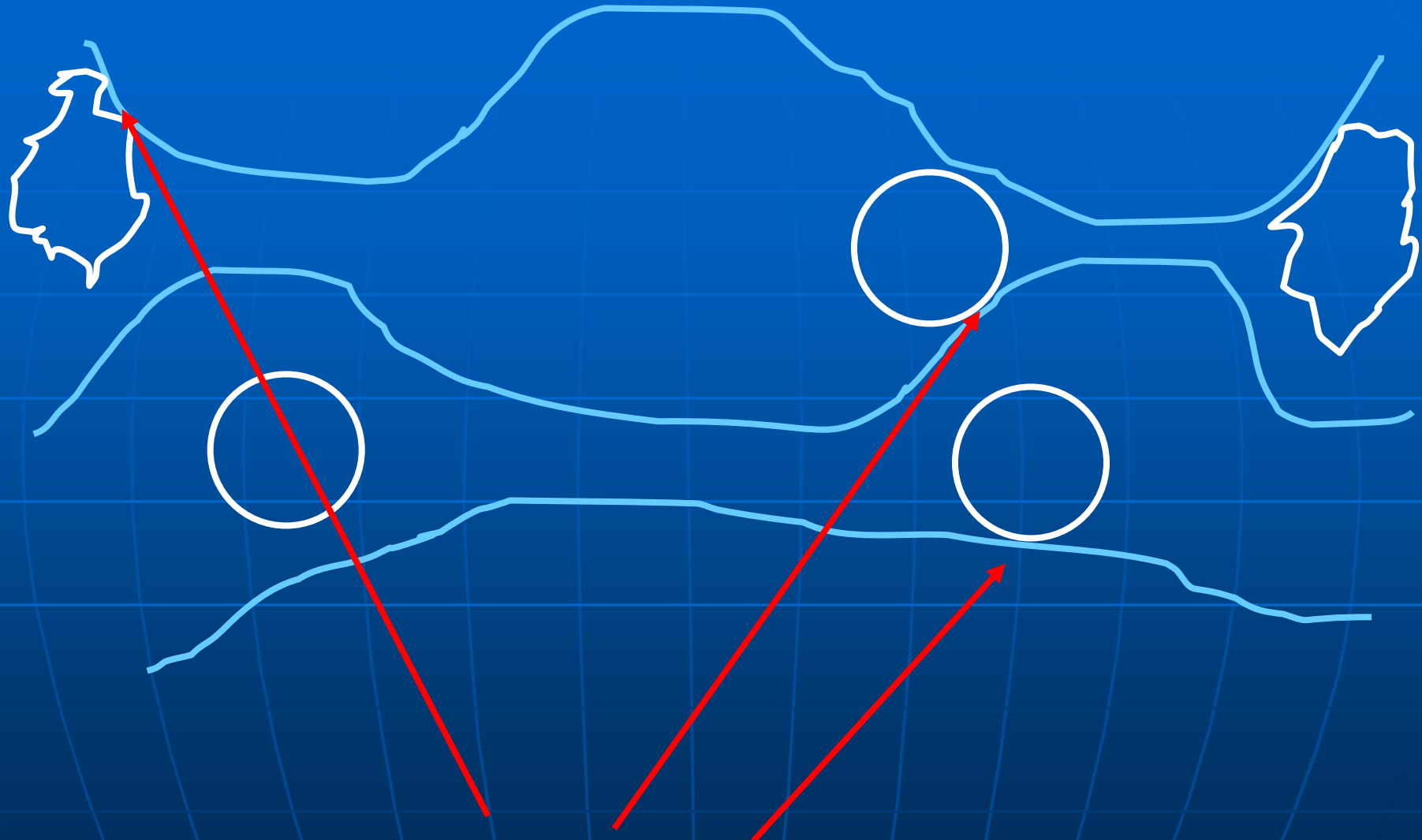


Irreverzibilis
szerkezetváltozás



100 °C fölött, autoklávozva
teljes homodiszperz rendszer érhető el.

Gélesedés



Most elkezdjük hűteni.
Hatására csirízből gél képződik, melyet kohéziós erők tartanak össze.
A rendszer áttetszősége csökken.



Keményítő gél

Minőségét mennyiségi viszonyok jelentősen befolyásolják
Kell egy minimális keményítő koncentráció az összefüggő váz
kialakulásához:

Burgonya	0,1%
Kukorica	4,4%
Búza	5,0%

Szinerézis



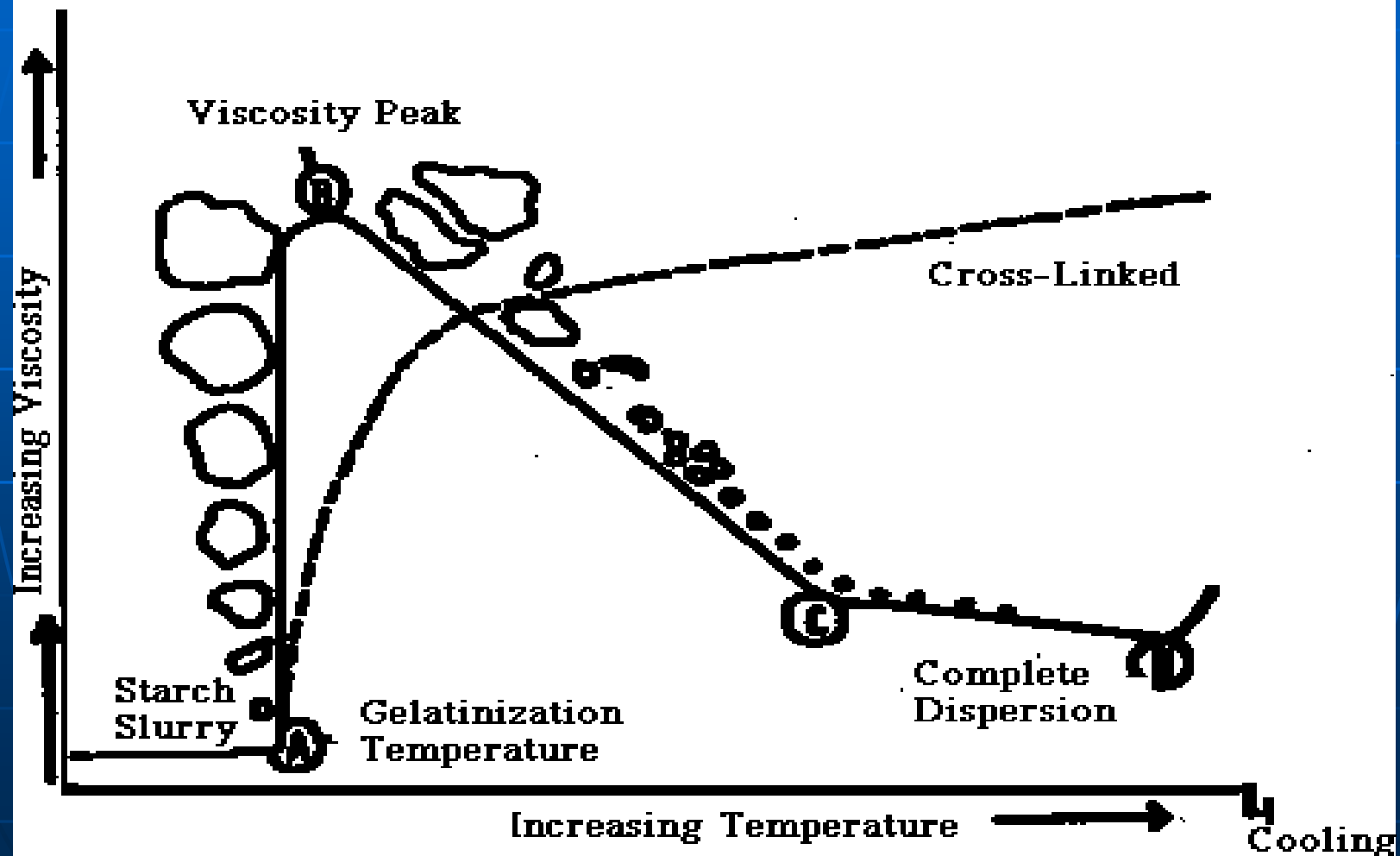
Szinerézis:

hőmérséklet csökken, idő előrehalad → konformációs változások
Amilóz spirál feszessége csökken (energiát a hidrogénhidak kialakulása biztosít)

Lineáris, megfeszített makromolekulák: orientálódnak
kölsönösen vonzzák egymást
aggregátokká asszociálódnak
szorosan egymás mellé kerülnek
hidratációs víz kiszorul
csökken a hidratált felület

A KEMÉNYÍTŐSZEMCSÉK VÁLTOZÁSA

Effect of Pasting Cycle on Starch Granules



VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

- Mikroszkópos: fűthető tárgyasztal, mikrofotográfia
- Szedimentációs: mért üledék térfogatából
- Oldhatóság alapján: felülúszóból mért szénhidráttartalom
- Fényabszorpciós módszer: fényáteresztő képesség alapján
- Viskozimetria:



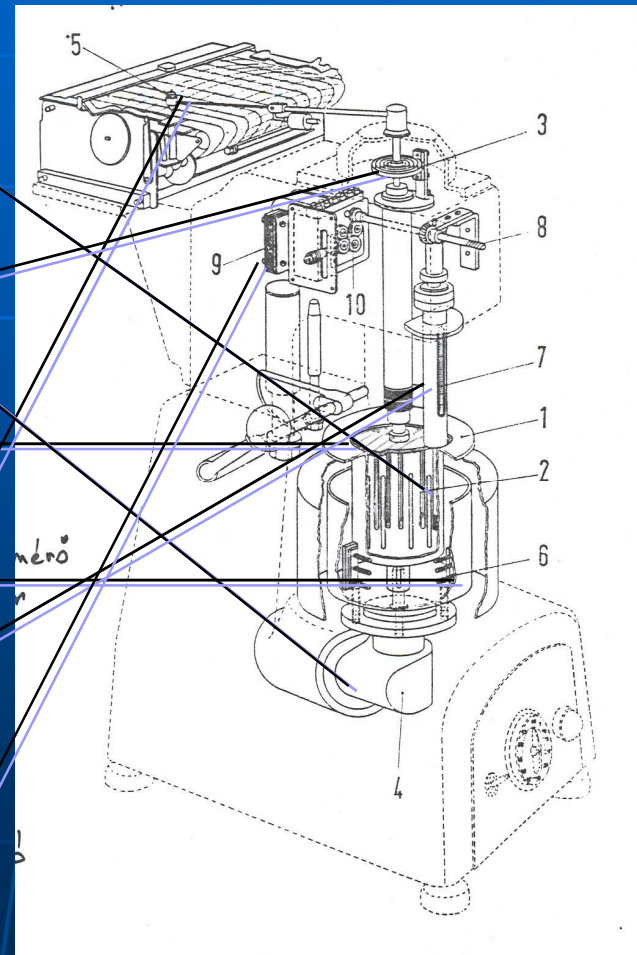
Ipari minősítés:

BRABENDER-AMILOGRÁF

Az amilográf felépítése



1. Mérőedény
2. Érzékelő fémtüskék
3. Dinamikus erőmérő
4. Meghajtó szinkronmotor
5. Toll / Írószerkezet
6. Fűtőelemek
7. Hőmérő
8. } Automatikus
9. } Hőmérséklet
- } szabályzó

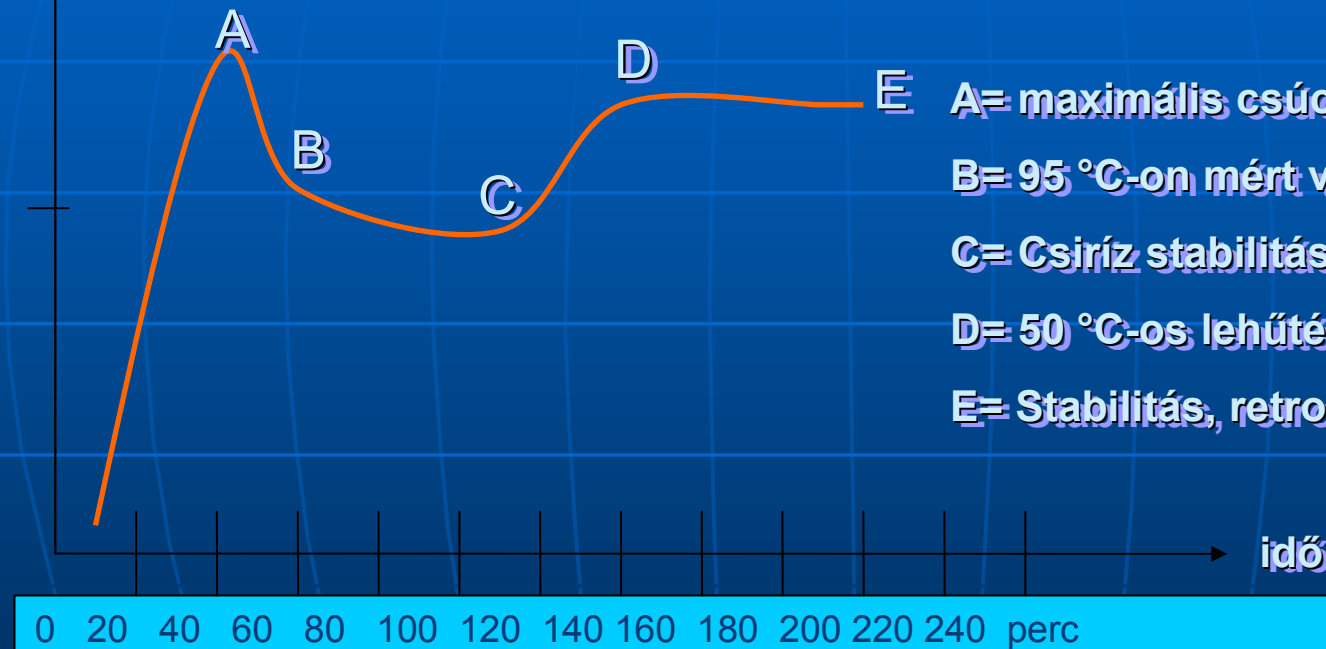


IPARI VIZSGÁLATI MÓDSZER

Viszkozitás

Brabender egység

95 → 95 → 50 → 50 → Hőmérséklet °C



A= maximális csúcsviszkozitás

B= 95 °C-on mért viszkozitás

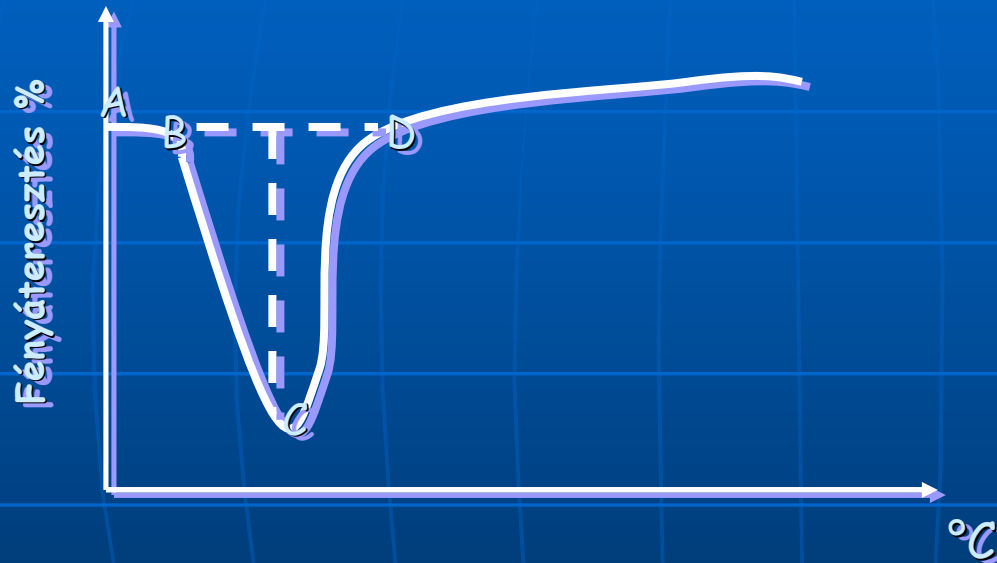
C= Csiríz stabilitás

D= 50 °C-os lehűtésekor mért viszkozitás

E= Stabilitás, retrogradáció, technológia

Forgó minta, dinamikus erő mérése, felfűtés-lehűtés: 1,5 °C/perc

Fényabszorpciós módszer



A → B: hideg, vizes; duzzadás, exoterm, hidrogénkötések

B → C: hidratálódás, duzzadás, $\emptyset$ ~2-3 szoros, térfogat ~10-30 szoros

C → D: csirizesedés

Csirizesedési hőmérséklet

Kukorica: 62-72 °C

Nagy amilóz

tart. kukorica: 67-100 °C

Burgonyai: 56-67 °C

Búza: 52-64 °C

Árpa: 51-60 °C

oxidált: 52-67 °C

savas hidr.: 68-78 °C

keneszt. kötött: 64-74 °C

lúgos előkezel.: 49-65 °C

NaCO₃: 92-100 °C

hőkezel.: 68-78 °C

BEFOLYÁSOLÓ TÉNYEZŐK

- Szemcsenagyság
- Nyersanyag érettségi foka
- Nyersanyag / keményítő szárítási paraméterei
- A közeg alkalitása (hőmérséklet csökkentő)

- Duzzadást csökkentők: nem ionos felületaktív anyagok, zsírok, keresztkötő reagensek
- Duzzadást serkentők: ionos felületaktív anyagok, elektrolitok kationjai, anionjai

Retrogradáció

- Keményítő spontán változása, öregedése:

- Gélben vízkiválás figyelhető meg

- Oldat zavarossá válik

Alapvetően kristályosodási folyamat (röntgendiffrakció)

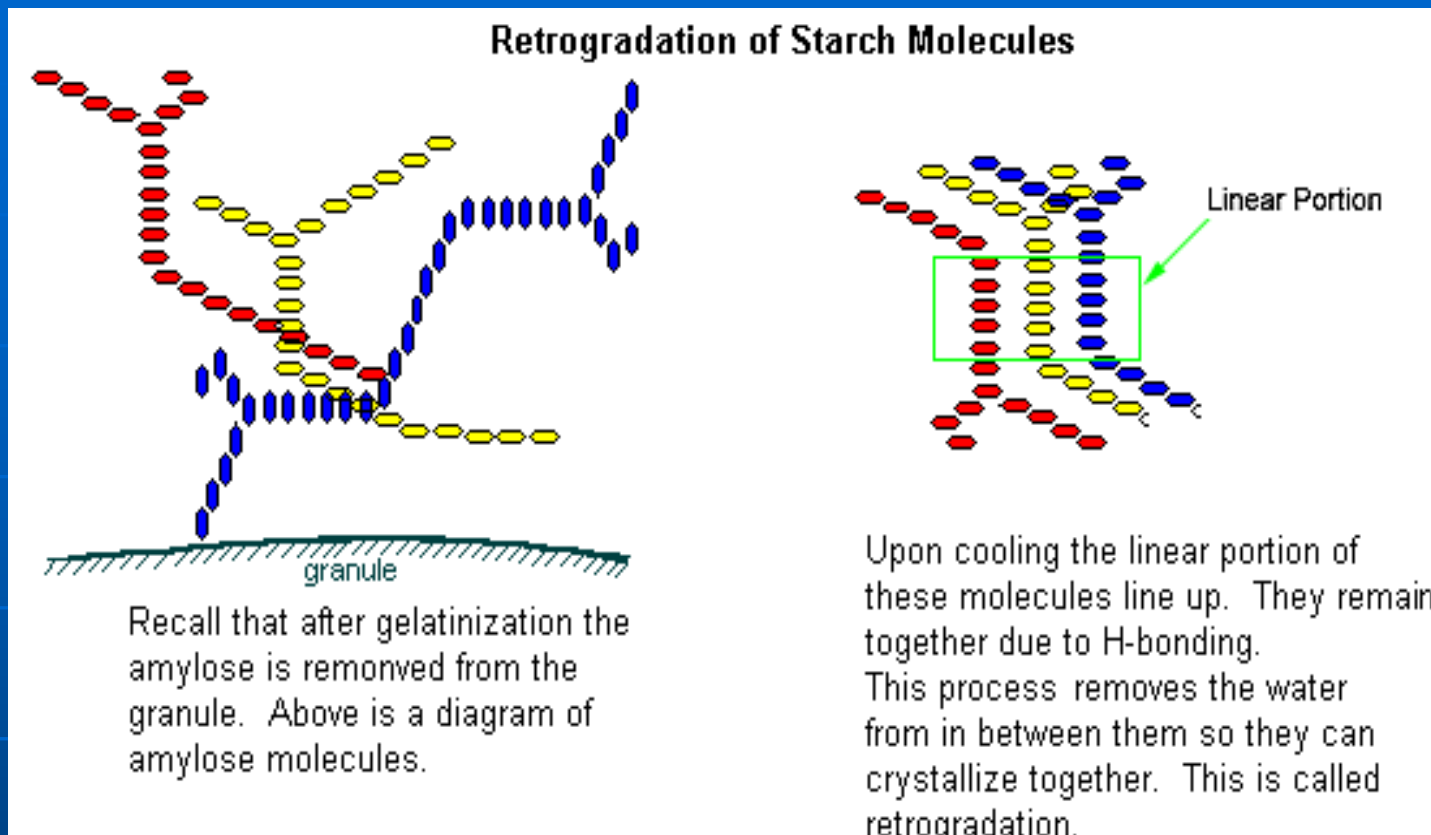
- Hidrogénkötés képződés keményítőláncok hidroxiljai között

- lineáris láncok egymás mellé rendeződnek - dehidratáció

- *amilóz* / amilopektin eltérő viselkedése

- aggregátumok képződnek - molekula asszociáció, flokkulálás

- irreverzibilis folyamat



Keményítőt felhasználó iparágakban káros jelenség:

- Pékáruk öregedése
- Konzervek zavarossága
- Textil- és papíriparban – káros bőrképződés
- Csökkenti a keményítő savas és enzimes hidrolizálhatóságát
- Csökkenti a jódkötőképeséget

Flötty!!!



Keményítőkomplexek

Komponensek:

- Szervetlen kationok (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Co^{2+} , stb.)
- Anionok (borát, molibdenát, stb.)
- Zsírsavak
- Gliceridek
- Ionos és nem ionos felületaktív anyagok
- Kvaterner ammónium-vegyületek
- Proteinek
- **Alkoholok**
- **Jód**

Jódkötőképesség: 6–8 glükóz / 1 Jód atom, rezonáns polijódlánc, hidrofób kötés

Alkalmazható: - Fotometriás méréseknél

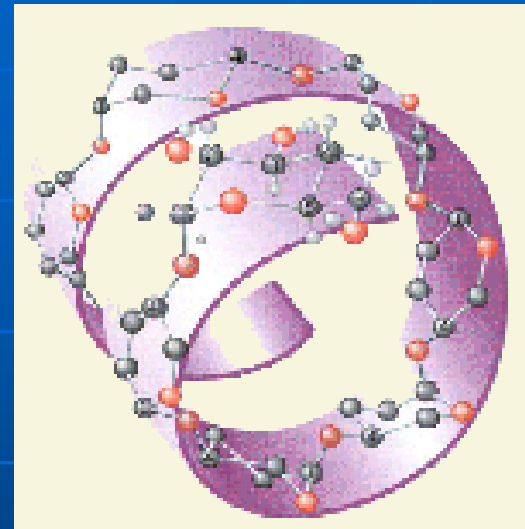
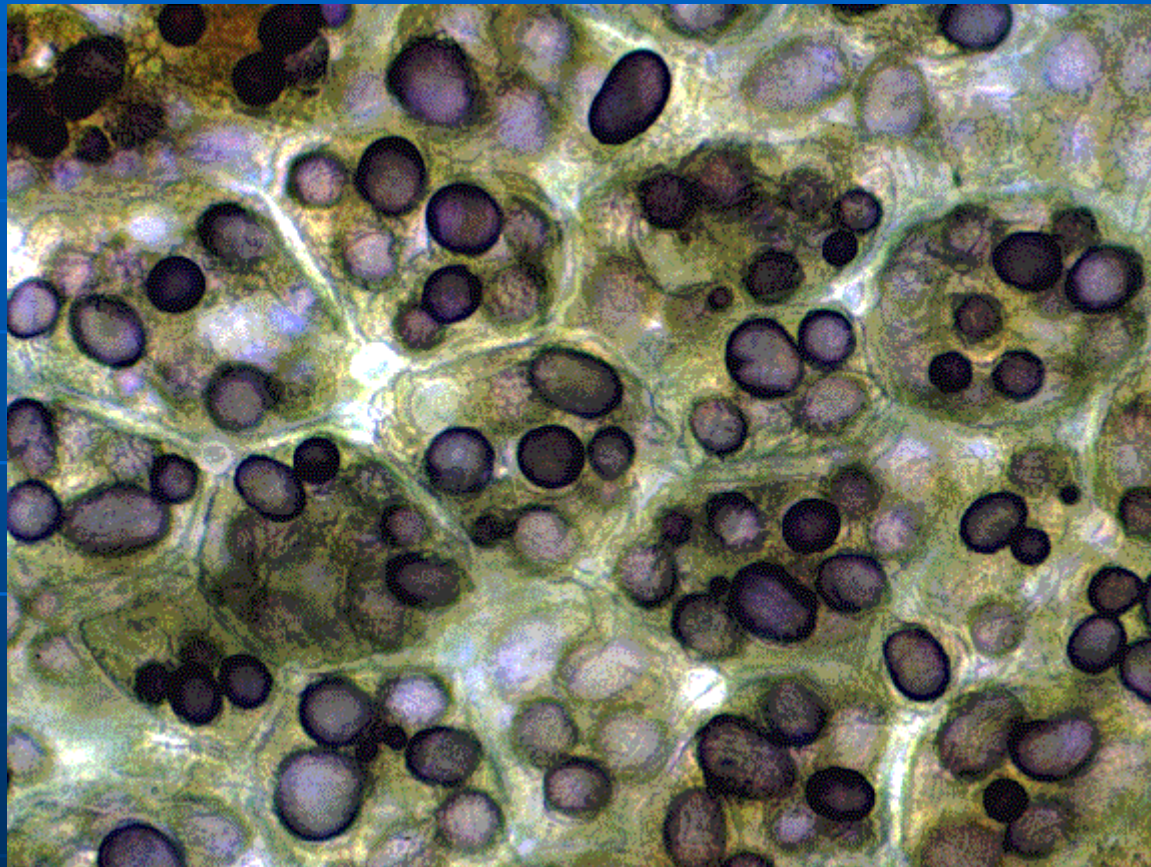
- Jodometriás analíziseknél

- Cefrézés befejeződését kimutatja a jódpróba

- Lebontási és módosítási reakciók követésére

- Keményítő kimutatására és meghatározására

Jódkomplex



I_5^-
komplex

A színreakció elve

- Apoláros jódmolekulák elérnek a hélix üregekbe
- Van der Waals-vonzás rögzíti, más apoláros jelleg mint vizes, vagy alkoholos közegnél
- Az alapállapotú és a gerjesztett állapotú jódmolekulák között más az energia különbség, mint a vizes oldatban → más hullámhosszúságú fényt nyelnek el
- Jód-amilóz komplexnél a jóddoldat 450 nm-es maximuma 600 nm környékére tolódik → **kék szín**
- Amilopektinnél 550 nm-re tolódik → **lilás szín**
- Színeződés jellege , az abszorpciós maximum eltolódásának mértéke a lineáris lánchossz függvénye