

ROZKŁAD INWERTU PODCZAS OCZYSZCZANIA SOKÓW W OBECNOŚCI TLENU POWIETRZA

Hubert Schiweck

Centralne Laboratorium Süddeutsche Zucker-AG
Obrigheim, RFN

Chociaż w literaturze można znaleźć wiele prac nad składem, strukturą i mechanizmem powstawania barwników występujących w czasie produkcji cukru, to jednak bardzo mało jest publikacji dotyczących środków zaradczych, jakie należy podjąć w fabryce, aby całkowicie lub chociaż częściowo zahamować powstawanie barwników. Dotychczasowe prace z tego zakresu dotyczą przede wszystkim zastosowania SO_2 w czasie oczyszczania soków i zagęszczania, albo użycia środków odbarwiających (węgli aktywnych, żywic jonowymiennych itp.), co polega na usuwaniu już powstałych barwników z soków lub syropów.

Na podstawie doświadczeń modelowych Dubourga i współpracowników [4] na temat alkalicznej odbudowy cukrów prostych zaproponowano, by oczyszczanie soków prowadzić w obecności tlenu powietrza. Ostatnio Prey [7] zaproponował oczyszczanie soków w atmosferze wodoru. O ile mi wiadomo, propozycja Dubourga nie była poparta doświadczeniami praktycznymi, natomiast pójście za radą Preya i prowadzenie oczyszczania soków w atmosferze wodoru może natrafić na duże trudności techniczne.

W naszych doświadczeniach z powstawaniem kwasu D- i L-mlekowego z inwertu w warunkach oczyszczania soków [9] stwierdziliśmy, jak i poprzedni badacze, że powstająca ilość kwasu mlekowego odpowiada masie tylko 50% inwertu, zaś pozostałe 50% musi przetwarzać się na inne związki. Część tych innych związków zidentyfikowano w czasie dalszych doświadczeń modelowych, a mianowicie według Steinlego [10] w warunkach oczyszczania soków powstaje z 1 mola inwertu około:

1,0 mol kwasu mlekowego (50% masy inwertu)

0,42 mol kwasu octowego (14% masy inwertu)

0,9 mol kwasu mrówkowego (15% masy inwertu)

0,3 mol metanolu (5% masy inwertu)

0,04 mol aldehydu octowego (1% masy inwertu).

Oprócz tego wykazano obecność aldehydu octowego w sokach i odciekach fabrycznych, należałoby więc według Langego, Piecka i Rensa [6] zbadać możliwość powstawania ciał barwnych z aldehydu octowego i hydroksymetylofurfuralu jako pośrednich substratów kondensacji aldolowej, przede wszystkim w warunkach reakcji panujących w produktowni. Jak wiadomo, ponad $\frac{2}{3}$ barwników melasu powstaje w produktowni a zaledwie 20—30% tworzy się podczas oczyszczania soku i zagęszczania. Szczególnie intensywne jest tworzenie barwników w produktowni, gdy wartość pH spada i w ten sposób zachodzi możliwość powstawania hydroksymetylofurfuralu [11]. W procesach produkcyjnych, gdy chodzi o zapobieganie powstawaniu barwników powinno być przede wszystkim hamowane powstawanie składników karbonylowych, ponieważ w sokach istnieje i tak zawsze dostateczna ilość aminokwasów i peptydów z grupą aminową. Skłoniło to nas do poszukiwania takich warunków reakcji w czasie oczyszczania soków, w których nie powstawałyby żadne związki z grupą karbonylową wskutek rozkładu inwertu.

Z metod oznaczania cukrów prostych płynami Fehlinga wiadomo, że cukry w tych warunkach reakcji, tzn. w obecności metali ciężkich, utleniają się całkowicie na kwasy. W sokach surowych zawartość metali ciężkich jest bardzo mała (miedź, ołów, żelazo), i dlatego też taki przebieg reakcji rozkładu inwertu nie ma znaczenia w procesie produkcji cukru.

Rozkładem glukozy i fruktozy w alkalicznych roztworach wodnych w obecności tlenu powietrza zajmowali się szczególnie De Wilt i współpracownicy [1, 2, 3]. Stwierdzili oni że w 50°C i przy stężeniu jonów OH wynoszącym 26 mval/l wskutek dodania ługu sodowego (pH około 12,5) i przy zawartości tlenu w roztworze 0,85 mmol/l (około 30 mg O₂/l) roztwory glukozy i fruktozy 35% (215 mmol/l) utleniają się całkowicie do kwasów w przeciągu 400 minut. Powstaje przy tym z 1 mola glukozy 2,36 moli kwasów, przy czym zużywa się 2,32 moli tlenu. Z 1 mola fruktozy powstaje 2,4 moli kwasów przy zużyciu 2,48 moli tlenu. Szybkość utleniania jest większa w roztworach fruktozy niż w roztworach glukozy. W roztworach fruktozy powstaje kwasów najwyżej 1,2 mmol/h · mmol zaś najwyżej 0,28 mmol/h · mmol z roztworów glukozy.

W warunkach naszych doświadczeń powstają takie same ilości produktów reakcji z glukozy co z fruktozy. W tabelce na str. 71 zestawiono dane przeliczone na 1 mmol użytej heksozy.

Jak wynika z tabelki, w tych warunkach reakcji nie powstaje kwas mlekowy. W przeciwieństwie do tego Samuelson i Thede [8] w ustalonych przez siebie warunkach (0,025 mmol glukozy w 1 l 18% ługu sodo-

Powstały kwas	Z glukozy mmol	Z fruktozy mmol	Ilość atomów węgla z heksozy %
węglowy (CO ₂)	0,23	0,22	ok. 4
mrówkowy	0,70	0,72	ok. 12
glikolowy	0,44	0,46	ok. 15
glicerynowy	0,24	0,24	ok. 12
erytronowy	0,22	0,26	ok. 15
arabonowy	0,53	0,50	ok. 42
razem	2,36	2,40	100

wego, 25°C, 1 atm ciśnienia tlenu) stwierdzili, że jako produkt utlenienia glukozy powstaje między innymi kwas mlekowy, chociaż w małej ilości. Z głównych produktów utleniania autorzy wyodrębnili kwas mrówkowy, kwas arabonowy, kwas glikolowy i kwas glicerynowy, następnie kwas erytronowy, mannonowy, mlekowy, glukonowy, rybonowy, 3,4-dwuhydroksymasłowy, metasacharynowy oraz dezoksy-D-erytronowy. Z produktów reakcji utleniania D-ksylozy, L-arabinozy i D-liksozy w 0,833 molowym roztworze KOH w 25°C pod ciśnieniem tlenu 1 atm Gleason i Barker [5] wyizolowali jako produkty utleniania kwas mrówkowy, erytronowy, glicerynowy i glikolowy. Poza warunkami reakcji — stężenie cukru, temperatura, pH, ciśnienie tlenu — wpływ na ilość i skład produktów wywierają także kationy w reagującym roztworze: jony sodowe, potasowe i wapniowe.

Aby sprawdzić, czy w zwykłych warunkach defekacji wstępnej i głównej rozkład inwertu przebiega w różny sposób zależnie od tego, czy w czasie nawapniania wprowadza się stale sprężone powietrze, tlen, azot lub wodór wykonaliśmy w czasie kampanii 1971/72 r. odpowiednie doświadczenia modelowe w skali laboratoryjnej. Do każdego doświadczenia brano 20 l soku surowego w 55°C z dodatkiem 0,2% CaO i prowadzono przez 20 min defekację wstępną a następnie przez 15 min defekację główną w 85°C, biorąc 0,9% CaO (w przeliczeniu na sok). Defekację wstępną i główną prowadzono z przedmuchiwaniem powietrzem, tlenem, azotem albo wodorem. Następnie otrzymany sok defekacji głównej przerabiano w zwykły sposób na sok gęsty i wykonywano analizy soków rzadkich i gęstych. Wyniki analityczne tych doświadczeń modelowych podano w tab. 1.

Jak wynika z danych zamieszczonych w tab. 1 w obecności tlenu powietrza uzyskuje się całkowite zniszczenie inwertu; jeżeli natomiast prowadzi się oczyszczanie soku w atmosferze azotu albo wodoru, wówczas rozkład inwertu jest niezupełny. Również przy prowadzeniu oczyszczania

Tabela 1

Wyniki doświadczeń modelowych

defekacja wstępna 0,2% CaO, 20 min, defekacja główna 85°C, 1,1% CaO, 15 min,
O — tlen, N — azot, H — wodór, pow. — powietrze sprężone

Temperatura defekacji wstępnej °C	55	55	55	55	55	55	55	40	55	70
Gaz użyty na:										
defekacji wstępnej	O	pow.	pow.	pow.	N	N	H	pow.	pow.	pow.
defekacji głównej	O	pow.	pow.	N	pow.	N	H	pow.	pow.	pow.
Zabarwienie:										
soku rzadkiego I	170	164	146	161	181	190	206	187	181	188
soku rzadkiego II	159	141	134	155	156	173	180	157	163	160
soku gęstego	197	147	149	171	174	233	260	161	176	178
Analiza soku gęstego:										
inwert g/100 Ck	0,19	0,01	—	—	0,01	0,27	0,48			
kwask mlekowy mg/100 Ck	264	267	—	—	318	351	554			
kwasy lotne mval/100 Ck	4,56	4,17	—	—	2,72	2,33	2,62			
pH	8,3	8,7	—	—	8,4	8,4	8,3			
czystość	90,15	91,23	—	—	90,96	91,11	90,00			

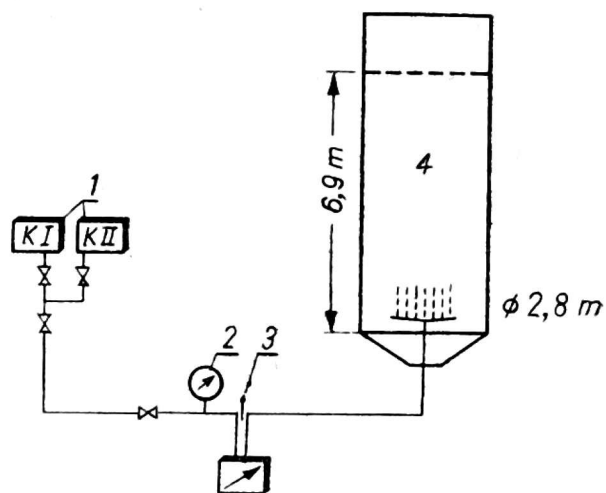
soków w czystej atmosferze tlenu znaleźliśmy jeszcze substancje redukujące w soku gęstym, prawdopodobnie w tych warunkach potencjał utleniający jest tak duży, że także sacharoza ulega rozkładowi (utlenianiu). Z danych tab. 1 wynika również, że gdy defekację wstępną i główną prowadzi się w obecności powietrza, to zabarwienie soku rzadkiego jest o około 20% niższe, a soku gęstego o około 35% niższe w porównaniu z oczyszczaniem soku w obecności azotu. Korzystne działanie powietrza objawia się zarówno w procesie defekacji wstępnej jak i głównej. W obecności tlenu tworzy się zgodnie z przewidywaniem więcej kwasów lotnych, zaś w warunkach beztlenowych powstaje — jak się zdaje — więcej kwasu mlekowego. Z ostatnich trzech doświadczeń, kiedy zmieniano temperaturę defekacji wstępnej, wynika, że na przebieg reakcji wpływa również ciśnienie cząstkowe tlenu (rozpuszczalność tlenu powietrza). Przy wyższej temperaturze defekacji wstępnej (słabsza rozpuszczalność tlenu) wzrasta zabarwienie soku gęstego, zgodnie z już znanymi obserwacjami innych autorów.

Na podstawie doświadczeń laboratoryjnych wykonano odpowiednie próby fabryczne w Cukrowni Plattling w czasie kampanii 1972/73 r. Cukrownia Plattling nadawała się do tych prób, ponieważ posiada główną defekację w postaci zbiornika cylindrycznego o poziomie soku 6,9 m,

co zapewnia dostateczny styk soku z przepuszczanym przenień powietrzem. Napowietrzanie soku w defekacji głównej prowadzono w doświadczeniach oznaczonych A w naczyniu gorącej defekacji głównej. Średni czas przebywania wynosił ok. 7 min, temperatura 90°C . Schemat aparatury doświadczalnej przedstawiono na rys. 1. Jeżeli gorący sok defekacji głównej był napowietrzany, to ilości wprowadzanego powietrza wynosiły od $0,35$ do $0,8 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ soku ($150\text{—}315 \text{ kg}$ powietrza na godzinę). Między

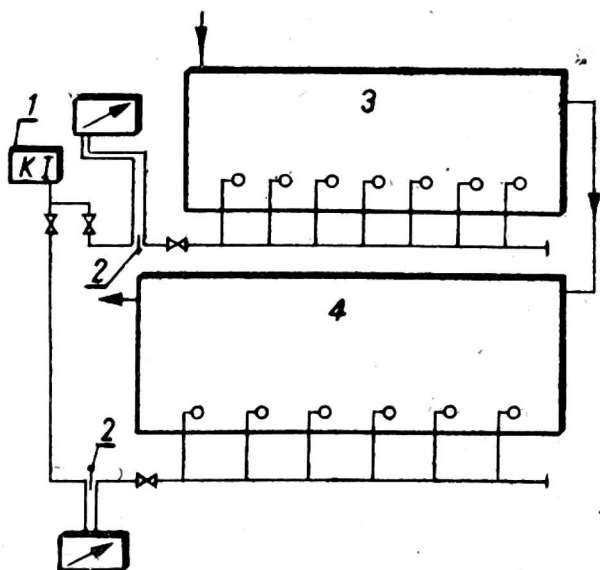
Rys. 1. Schemat prób z napowietrzaniem soku podczas gorącej defekacji głównej (seria A doświadczeń)

1 — sprężarki, 2 — manometr, 3 — zwężka, 4 — kocioł defekacji głównej (42 m^3)



poszczególnymi doświadczeniami, w których zmieniano ilość doprowadzanego powietrza, wykonywano próby porównawcze bez napowietrzania. Warto jednak wspomnieć, że w Cukrowni Plattling powierzchnia zetknięcia się soku z powietrzem jest większa niż w innych cukrowniach, bo np. sok surowy odwłóknia się na sitach łukowych a sok po I karbonatacji cedi się na filtrach obrotowych ciśnieniowych.

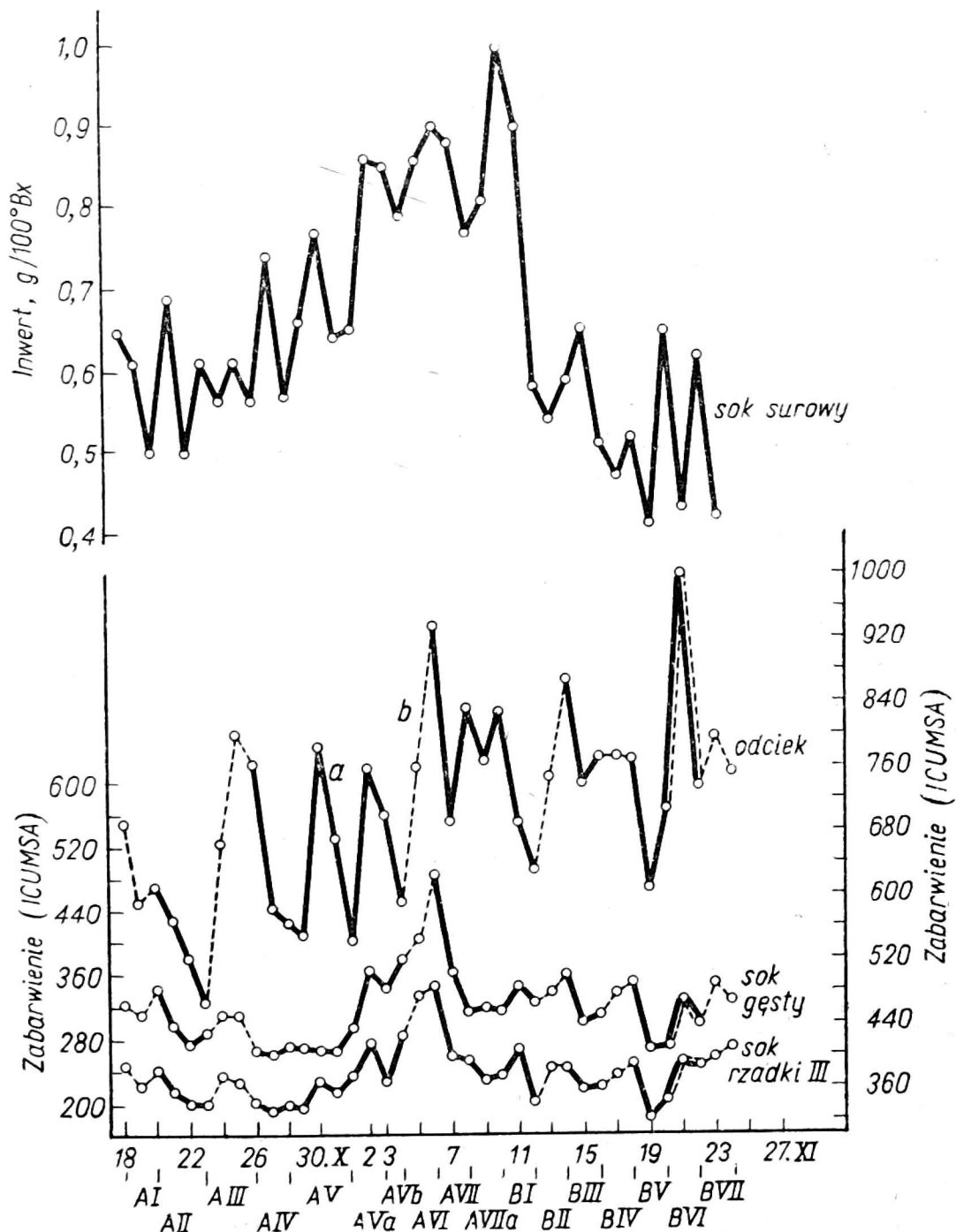
Drugą serię oznaczoną w omówieniu literą B wykonano według schematu przedstawionego na rys. 2. Defekacja wstępna trwała 20 min w 64°C , zimna defekacja główna — 12 min w 64°C . Oba aparaty są to leżące koryta, do których wprowadzano powietrze tylko punktowo w wie-



Rys. 2. Schemat prób z napowietrzaniem soku podczas zimnej defekacji wstępnej i zimnej defekacji głównej (seria B doświadczeń)
1 — sprężarka, 2 — zwężka, 3 — kocioł zimnej defekacji wstępnej, 4 — kocioł zimnej defekacji głównej

lu miejscach, bezpośrednio przy ścianie, na głębokości 2 m poniżej poziomu soku. Umyślnie zrezygnowaliśmy z instalowania układu rozdzielaczy powietrza stosowanych w pierwszej serii. Czas zetknięcia się powietrza z sokiem był więc zarówno w defekacji wstępnej jak i głównej bardzo krótki, przy czym powietrze z rur wychodziło dużymi pęcherzami.

Na rys. 3 przedstawionoienne średnie zabarwienie soków z próbek pobieranych co dwie godziny z soku rzadkiego III, soku gęstego oraz odcieku ciemnego od cukru białego II rzutu. Podano także zawartości inwertu w czasie badań. W tab. 2 zamieszczono wartości średnie z każdego doświadczenia. W okresie badań, kiedy dodawano powietrze do de-



Rys. 3. Wyniki napowietrzania soku w Cukrowni Plattling, kampania 1972/73
a — z napowietrzaniem, *b* — bez napowietrzania

fekacji wstępnej i głównej, uzyskano około 10% mniejsze zabarwienie soku rzadkiego, gęstego i odcieku, niż przy pracy według zwykłego schematu w Cukrowni Plattling. Wpływ działania wdmuchiwanego powietrza jest szczególnie wyraźny, gdy powietrze wprowadza się do gorącej defekacji głównej, a mniejszy kiedy napowietrzana jest zimna defekacja

Tabela 2

Średnie zabarwienia w jednostkach ICUMSA (ogółem średnie zmniejszenie zabarwienia wyniosło w soku rzadkim III 10,3%, w soku gęstym 12,8%, w odcieku II ciemnym 11,5%)

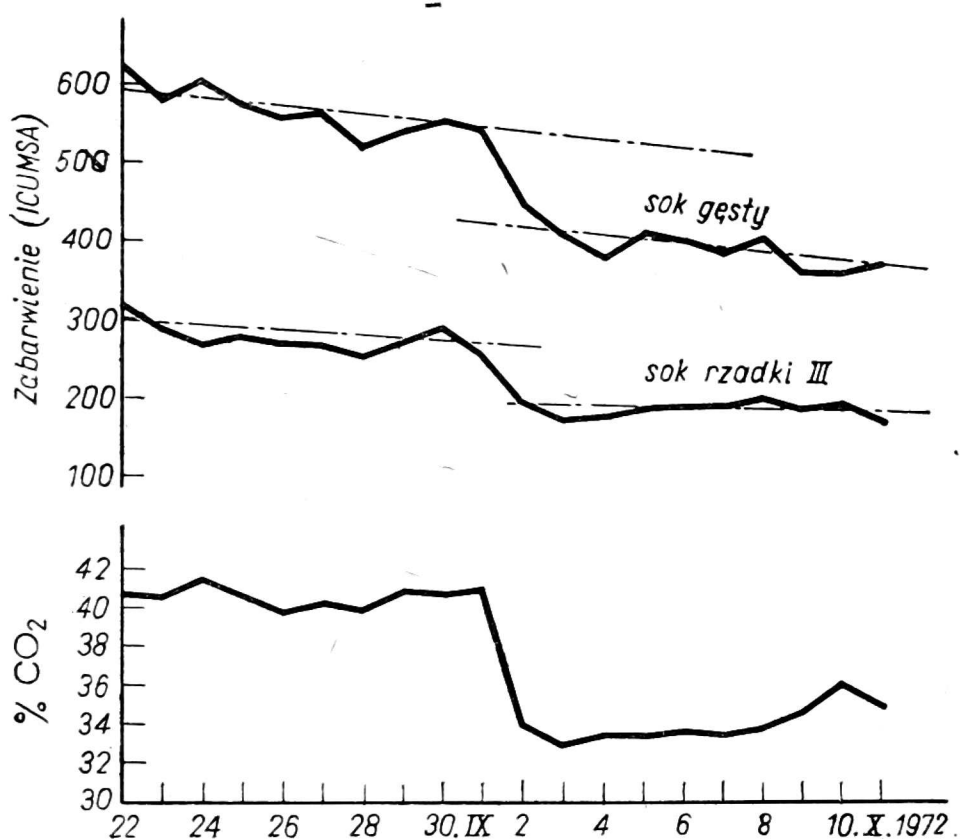
Nr próby	Bez napowietrzania			Z napowietrzaniem			Ilość powietrza kg/ha		
	sok rzadki	sok gęsty	odciek	sok rzadki	sok gęsty	odciek	defekacja wstępna	defekacja główna	
								zimna	gorąca
A I	241	327	632						
A II				210	290	523	—	—	315
A III	224	298	744						
A IV				199	269	576	—	—	315
A V				220	274	642	—	—	160
A Va				255	255	731	—	—	225
A Vb				287	381	593	—	—	245
A VI	345	447	848						
A VII				257	342	763	—	—	315
A VIIa				235	321	800	—	—	245
B I				250	340	663	—	245	245
B II	247	350	811						
B III				224	311	753	—	245	245
B IV	242	344	772						
B V				195	274	661	147		245
B VI				251	316	736	147	147	—
B VII	266	340	776						
Średnio	261	351	764	234	306	676			

główna. Powstawanie barwników w sokach było tym mniejsze, im więcej wprowadzano powietrza do gorącej defekacji głównej, jednak przekroczenie dawki 0,6 Nm³/m³ soku nie powodowało dalszej obniżki zabarwienia. Jeszcze raz trzeba podkreślić, że dokładna ocena doświadczeń jest trudna, ponieważ zawartość inwertu ma duży wpływ na przebieg oczyszczania a jak wynika z rys. 3 ilości inwertu wahały się znacznie.

Na podstawie doświadczeń fabrycznych w cukrowni Plattling można wnioskować, że rozkład inwertu w obecności tlenu powietrza również w warunkach technicznych daje korzystniejsze zabarwienie; optymalne działanie można jednak osiągnąć tylko wtedy, gdy powietrze jest tak

rozdzielane w soku, aby sok był nasycony tlenem przez cały czas reakcji. Jest to możliwe pod warunkiem, że powietrze doprowadza się do soku w małych pęcherzykach i przy dostatecznie wysokim słupie soku (minimum około 4 m). Istnieje możliwość prowadzenia defekacji wstępnej i głównej pod ciśnieniem (żeby uzyskać lepsze nasycenie powietrzem) jednak metoda ta jest zbyt skomplikowana.

Wyniki doświadczeń w Plattling zostały potwierdzone przez doświadczenia, które niezależnie prowadzono w cukrowniach Waghäusel i Rain. W Cukrowni Rain, w której sok oczyszcza się zmodyfikowaną defekosaturacją, dodawano do gazu około 15% powietrza za pomocą sprężarki



Rys. 4. Wyniki dodawania powietrza do gazu karbonatacyjnego w Cukrowni Rain

w celu obniżenia zawartości CO₂. Dzięki temu obniżyły się zabarwienia w soku rzadkim o ok. 80 jednostek (30%) i w soku gęstym o 130 jednostek ICUMSA (30%, rys. 4). Podczas defekosaturacji zachodzi jeszcze rozkład inwertu, można więc tę poprawę zabarwienia przypisać innym warunkom reakcji w obecności tlenu. Jeżeli gaz karbonatacyjny zawiera większe ilości tlenu, wówczas i w tym przypadku dochodzi do utleniania powstających związków karbonylowych.

Analogicznie do doświadczeń z 1971/72 r. wykonaliśmy również w czasie kampanii 1972/73 doświadczenia modelowe w laboratorium (tab. 3), które potwierdziły wyniki z poprzedniej kampanii. Posłużyliśmy się roztworami modelowymi przede wszystkim po to, żeby jeszcze raz zbadać

Tabela 3

Wyniki badań laboratoryjnych 1971/72

			róż- nica	%			róż- nica	%
Defekacja wstępna	pow.	N			pow.	N		
Defekacja główna	pow.	N			pow.	N		
Zabarwienie:								
sok rzadki I	228	287	59	20	147	177	30	17
sok rzadki II	245	345	100	29	166	194	28	17
sok gęsty	282	351	69	19	171	270	99	36
Kwasy lotne mval/kg s.s.								
sok rzadki I	31,6	23,2	8,4	26	38,5	27,4	11,1	30
sok rzadki II	31,9	21,6	10,3	32	40,4	27,9	12,5	31
sok gęsty	29,4	21,0	8,4	29	40,7	26,3	14,4	35

zawartości kwasów lotnych podczas oczyszczania soków, w obecności i bez obecności powietrza. Zwiększenie zawartości kwasów lotnych o ok. 1 mval/100° Bx powoduje wzrost zawartości soli wapniowych w gotowym soku rzadkim o ok. 28 mg CaO/100° Bx.

Z wykonanych dotąd doświadczeń można wyciągnąć wniosek, że osiąga się o 25—30% niższe zabarwienie soku gęstego, jeżeli rozkład inwertu prowadzi się w obecności tlenu. Ta poprawa zabarwienia utrzymuje się również w produktowni podczas gotowania cukrzyc. W ten sposób w skali fabrycznej zostały potwierdzone teoretyczne prace Dubourga i współpracowników [4] wykonane w roztworach modelowych. Czy poprawa zabarwienia tym sposobem jest ograniczona tylko do soków, czy ma znaczenie technologiczne, np. poprawa jakości cukru, zmniejszenie ilości wody zabielającej itp., przy obecnym stanie badań nie można rozstrzygnąć. W tym celu należałoby tygodniami prowadzić oczyszczanie soków bez i w obecności powietrza. Również byłoby przedwczesne ocenianie metody z punktu widzenia ekonomicznego.

Autor dziękuje p. inż. L. Rexiliusowi za wykonanie doświadczeń fabrycznych a Dyrekcji Cukrowni Plattling za wyrażenie zgody na przeprowadzanie doświadczeń.

LITERATURA

1. De Wilt H. G. J., Kuster B. F. M.: Carbohydrate Research, 1971, t. 19, s. 5
2. De Wilt H. G. J., Lindhout I.: Carbohydrate Research, 1972, t. 23, s. 333
3. De Wilt H. G. J., Kuster B. F. M.: Carbohydrate Research, 1972, t. 23, s. 343

4. Dubourg J., Saunier R., Devillers P., Lemaitre A.: CITS — Compte-rendu de la X^e Assemblée, Londyn 1957, s. 82
5. Gleason W. B., Barker R.: Canadian Journal of Chemistry, 1971, t. 49, s. 1425
6. Lange S., Pieck R., Rens G.: CITS — Compte-rendu de la X^e Assemblée Londyn 1957, s. 105
7. Prey V., Andres H., Braunsteiner W., Holle H.: Z. Zuckerind. 1971, t. 21, s. 323
8. Samuelson O., Thede L.: Acta Chemica Scandinavica, 1968, t. 22, s. 1913
9. Schiweck H., Büsching L.: Zucker, t. 25, 1972, s. 7
10. Steinle G.: Zucker 1972, t. 25, s. 81
11. Weidenhagen R., Stelzig C.: Zucker, 1959, t. 12, s. 244

Г. Шивек

РАСПАД ИНВЕРТНОГО САХАРА ВО ВРЕМЯ ОЧИСТКИ СОКОВ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА ВОЗДУХА

Резюме

Исходя из того факта, что увеличение окраски соков и оттеков во время очередных производственных операций обусловлено прежде всего образованием продуктов реакции Майяра можно образование окрашенных веществ приостановить или замедлить если удалять вещество содержащее аминокислоты или вещество содержащее карбоксильные группы. Однако, на практике невозможно заблокировать аминокислоты и пептидов выступающих в соках и поэтому остается единственная возможность, а именно воспрепятствовать образованию карбонильных групп.

Во время щелочного распада инвертного сахара, кроме кислот (молочной, уксусной, муравьиной и др.) могут образовываться в зависимости от условий реакции аналогичные карбонильные соединения.

Исследовался также в лабораторных и заводских условиях вопрос, о том, нельзя ли в присутствии кислорода воздуха при аэрации так провести распад инвертного сахара во время предварительной и основной дефекации, чтобы не образовались карбонильные соединения и чтобы получить таким образом менее окрашенный сатурационный сок. В лабораторных опытах было достигнуто снижение окрашенности на 30—50%, а в заводских условиях всего лишь на около 15%, если проводить предварительную или основную дефекацию при одновременном пропускании воздуха в количестве около 0,75 Нм³/м³ сока. Худший результат в заводских опытах приписывается неудовлетворительному распределению воздуха в реакционных сосудах.

H. Schiweck

THE DESTRUCTION OF INVERT SUGAR DURING JUICE CLARIFICATION
IN THE PRESENCE OF AIR

S u m m a r y

Assuming that the colour deterioration of juices and syrups during the process is mainly due to the formation of Maillard reaction products, one could reduce or prevent the colour deterioration by removing either the amino- or carbonyl-group carrying substances out of the reaction medium. Since it is practically impossible to block the amino acids and peptides present in the juices, the possibility remains only of preventing the formation of carbonyl-groups.

Carbonyl compounds analogue to the acids (lactic, acetic, formic, etc.) can be formed during the invert sugar destruction in alkaline media depending on the reaction conditions.

The possibility of conducting pre- and main-liming in the presence of air in such a way that the formation of carbonyl compounds were prevented, resulting in better juice colours, was investigated in the laboratory and on the factory scale. The colour improvement was 30 to 50% in laboratory experiments, but only 15% in factory conditions, when air was blown through the juice during both pre- and main-liming (about 0.75 Nm³ air/m³ of juice). The relatively poor results of the factory-scale experiments are mainly due to an insufficient distribution of air in the reaction vessels.