

ROZKŁAD SACHAROZY W WODNYCH ROZTWORACH  
JAKO REAKCJA WIELOSTOPNIOWA

W. A. Gołybin, S. Z. Iwanow

Woroneski Instytut Technologiczny  
Woroneż, ZSRR

Chemiczna odporność sacharozy jest ograniczona. W warunkach przetworu buraków sacharoza ulega częściowemu rozkładowi. Podstawowymi parametrami, od których zależy wielkość rozkładu są: czas trwania operacji technologicznych, temperatura, pH środowiska i związane z tym zbuforowanie roztworów. W procesie produkcji sacharoza występuje w wodnych roztworach i w kryształach. Odporność jej w stanie krystalicznym jest znacznie wyższa [7]. W związku z tym dla celów praktycznych można scharakteryzować proces produkcji cukru udziałem sacharozy występującej w roztworze i w stanie stałym. W warunkach ZSRR w produkcji cukru białego o czystości 99,8%, około 54% sacharozy istnieje w roztworach, a 36% w stanie krystalicznym [2]. W ZSRR około 25% cukru białego przerabia się na cukier rafinowany o czystości 99,9%. W schemacie technologicznym produkcji rafinady z sześciu krystalizacjami, z których z trzech otrzymuje się rafinadę, a z trzech żółty cukier, przy produkcji rafinady prasowanej całkowita ilość sacharozy w półproduktach wynosiła 151% produkcji dobowej, z której 65% występowało w stanie ciekłym, a 86% w stanie stałym. Odpowiednie liczby dla produkcji rafinady lanej z zastosowaniem bielienia w wirówce wynoszą 60% i 141% dobowej produkcji sacharozy [2].

Oczywiste jest, że rozkład sacharozy zachodzi w mniejszym stopniu podczas produkcji białego cukru bezpośrednio z buraków z pominięciem pośredniego stadium cukru surowego, ponieważ przy produkcji bezpośrednio pomija się przekryształizowanie, skraca się cykl i czas przebywania w stanie półproduktu. Z tego punktu widzenia w produkcji rafinady przewagę ma produkcja cukru prasowanego w porównaniu z lanym. Stanowiło to główną przyczynę niemal całkowitego zaprzestania w ZSRR produkcji cukru lanej.

Ustaliliśmy, że rozkład sacharozy podczas długotrwałego ogrzewania

roztworów jest reakcją konsekwentną, tj. przebiegającą wielostopniowo [3]. W początkowym okresie reakcja ta jest hydrolizą (inwersją) sacharozy zachodzącą pod wpływem jonów wodorowych wody i samej sacharozy jako słabego kwasu. Rozkład sacharozy ulega przyspieszeniu pod wpływem zwiększania stężenia jonów wodorowych, ponieważ tworzenie glukozy i fruktozy warunkuje zwiększenie tego stężenia. Wielkość stałej dysocjacji glukozy jest trzykrotnie, a fruktozy sześciokrotnie większa od stałej dysocjacji sacharozy. Hydroliza sacharozy nasila się jeszcze bardziej w wyniku rozkładu fruktozy i glukozy na szereg kwasów. Przy dostatecznie długim ogrzewaniu początkowo obojętnego wodnego roztworu sacharozy pH roztworu może obniżyć się do 3,6 [3]. Oczywiście w warunkach przemysłowych nie dochodzi do tak znacznego obniżenia pH, ponieważ roztwory występujące w produkcji cukru są zbuforowane.

Jednym z ważnych parametrów odporności sacharozy jest czas trwania operacji technologicznych, to znaczy długość cyklu produkcyjnego. Według naszych badań [2] cykl produkcyjny wynosi dla cukru białego 8—10 godzin, dla melasu 48—50 godzin, dla rafinady prasowanej 30 godzin, a dla melasu z rafinady 110 godzin. Odpowiednie liczby dla lanej rafinady wynoszą 67 i 144 godziny.

Ustaliliśmy, że reakcja rozkładu sacharozy jest autokatalityczna i wielostopniowa [3]. Dla praktyki przemysłu cukrowniczego ważne znaczenie ma czas trwania okresu indukcyjnego. Występują w nim reakcje zarówno silnie alkaliczne (ciemnienie) jak i kwasowe (inwersja). W konsekwencji okres indukcyjny może być użyty jako wskaźnik odporności termicznej produktu [4]. W produkcji cukru białego zwykle udaje się zrealizować wszystkie operacje technologiczne w ramach okresu indukcyjnego, wykorzystując wysokie zbuforowanie produktów. Tylko przy przeróbce buraków zepsutych, z których otrzymuje się sok z wysoką zawartością substancji redukujących, występuje niebezpieczeństwo przechodzenia reakcji autoinwersji sacharozy w drugie stadium szybkiego rozkładu. W produkcji rafinady nie udaje się przeprowadzić wszystkich operacji technologicznych w ramach okresu indukcyjnego z powodu zbyt małego zbuforowania produktów i należy przedłużać ten okres alkalizowaniem. Wskaźnikiem autoinwersji sacharozy jest wysoka zawartość cukrów redukujących w melasie rafinerskim. Długość okresu indukcyjnego jest wskaźnikiem odporności termicznej sacharozy i zbuforowania produktu [5].

Złożona reakcja rozkładu sacharozy w wodnych roztworach charakteryzuje się dużą liczbą mało zbadanych przemian. O jej przebiegu świadczy zmniejszenie zawartości sacharozy, obniżenie skręcalności roztworu, obniżenie pH, wzrost zawartości substancji redukujących, wzrost zabarwienia i inne.

Pożądana byłaby znajomość całego ciągu reakcji rozkładu i wpływ różnych czynników na rozkład. Jednakże zbadanie tego jest bardzo trudne. Należy więc przede wszystkim skupić uwagę na tych stadiach reakcji wielostopniowej, które są ważne w technologii cukrownictwa, a mianowicie: a) początkowy okres rozkładu sacharozy, b) zakończenie okresu indukcyjnego autoinwersji sacharozy, c) tworzenie się związków barwnych.

W celu wykrycia rozpoczynającego się rozkładu sacharozy zastosowaliśmy wiele metod, z których najdokładniejszymi i najczulszymi okazały się: zmiana stężenia jonów wodorowych (potencjometrem w odpowiednich temperaturach), zmiana ekstynkcji w ultrafioletowej części widma (spektrofotometrem), oznaczenie refrakcji (interferometrem). Mniej czułymi okazały się metody: oznaczenie zawartości substancji redukujących, zmiana zdolności skręcenia (polarymetrem), oznaczenie zawartości sacharozy (metoda jodometryczna Silina i Sapieginy [6]).

Z wyraźnymi objawami wielostopniowej reakcji rozkładu sacharozy spotkaliśmy się w badaniach nad otrzymywaniem wodnych roztworów inwertu [1]. Okazało się, że żadna ze znanych metod nie prowadzi do otrzymania czystego roztworu inwertu. W wyniku reakcji wielostopniowej obok inwertu powstają także produkty rozkładu fruktozy. Stwierdzono to przy pomocy oznaczeń spektrofotometrycznych w ultrafioletowym zakresie widma. Wielostopniowość reakcji wykazaliśmy w szczegółowych badaniach melasu rafinerskiego [8], w którym występuje duża ilość cukrów redukujących i produktów ich rozkładu. Ważne jest regulowanie pH ulepów, szczególnie pierwszych rzutów. Technolog prowadzący proces rafinacji cukru musi uniknąć destrukcyjnego wpływu jonów wodorowych (inwersja) i wodorotlenowych (tworzenie związków barwnych). Z tego punktu widzenia korzystnie przedstawiają się perspektywy zastosowania w produkcji rafinady anionitów odbarwiających, które dając wysokie efekty odbarwiania mogą równocześnie regulować pH syropów.

W wyniku rozkładu i syntezy dalszych produktów degradacji cukrów tworzą się związki barwne, stanowiące duże utrudnienie w produkcji cukru rafinowanego. Niektóre z procesów tworzenia związków barwnych były badane w licznych pracach Saprónowa [9]. Badania te są kontynuowane.

Zbadanie odporności sacharozy w warunkach produkcji w aspekcie praw reakcji autokatalitycznych i wielostopniowych ułatwiają opracowane fizykochemiczne podstawy odporności sacharozy [10]. Ułatwiają one opracowanie optymalnych warunków prowadzenie procesów technologicznych. Ten aspekt zagadnienia wskazuje na kierunki dalszych badań fizykochemii i technologii odporności sacharozy. Należy wykonać jesz-

cze ogromną pracę w celu pełniejszego poznania tej złożonej reakcji, aby móc wykorzystać otrzymane rezultaty dla optymalizacji procesów technologicznych przemysłu cukrowniczego.

#### LITERATURA

1. Голыбин В. А., Иванов С. Э.: О методике приготовления растворов инвертного сахара. Известия ВУЗов. Пищевая технология. Вып. 3, Краснодар, 1973
2. Иванов С. Э., Агеев Л. М.: Производственный цикл предприятий пищевой промышленности. Труды Ленинград. технологич. института пищевой промышленности. Т. XI, 3, Ленинград, 1953
3. Иванов С. Э.: Физико-химические основы устойчивости сахарозы в системе „сахароза—вода” при нагревании. Труды Ленинград. технологич. института пищевой промышленности. Т. XIV, 155, Ленинград, 1958
4. Иванов С. Э., Палаш В. П.: Научно-технич. информация. Сахарная и крахмало-паточн. пром. Цинтипищепром. Вып. № 10, 7, Москва, 1968
5. Иванов С. Э., Лосева В. А., Милькова З. А.: Использование закономерностей реакции автоинверсии сахарозы для характеристики термоустойчивости и буферности сахарных растворов. Сборник Ионный обмен и хроматография, 23, Воронеж, 1968
6. Иванов С. Э., Лыгин Е. С.: Журнал прикладной химии Академии наук СССР. № 12, 2722, Ленинград, 1968
7. Иванов С. Э.: Автоинверсия сахарозы и ее технологическое значение
8. Палаш В. П.: Сахарная промьшл., № 5, 12, Москва, 1968
9. Сапронов А. Р.: Исследование процессов распада сахаров и образования цветных веществ в сахарном производе, Киев, 1970
10. Силин П. М.: Технология сахара. Москва, 1967

*В. А. Голыбин, С. Э. Иванов*

#### РАСПАД САХАРОЗЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КАК КОНСЕКУТИВНАЯ РЕАКЦИЯ И ЕЕ ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

##### Резюме

Распад сахарозы в водных растворах при длительном нагревании происходит согласно закономерностям автокаталитических консекутивных реакции. Ее автокаталитичность обусловлена начальным действием водородных ионов воды и сахарозы, как слабой кислоты. Дальнейшее ускорение реакция получает от образующихся вследствие гидролиза сахарозы, глюкозы и фруктозы константа электролитической диссоциации, которых в 3—6 раз больше сахарозы. В дальнейшем реакция автоинверсии сахарозы ускоряется от кислот, образующихся вследствие распада ионов.

Среди многих ступеней этой консекутивной реакции представляет наибольший практический интерес для сахарного производства начальная стадия автоинверсии, так как она обуславливает распад известной части сахарозы и дает начало ускорению этого распада.



Консекутивность реакции наблюдается при известных условиях даже на самых начальных стадиях распада сахарозы, как это нами установлено спектрофотометрией в ультрафиолете. Последнее имеет практическое значение при необходимости получения чистых растворов инвертного сахара.

Величины индукционного периода автоинверсии сахарозы можно принять за меру термоустойчивости и одновременно буферности гомогенных продуктов сахарного производства (соков, сиропов, оттеков).

V. A. Golybin, S. Z. Ivanov

## SUCROSE DECOMPOSITION IN AQUEOUS SOLUTIONS AS CONSECUTIVE REACTION AND ITS PRACTICAL USE

### Summary

Sucrose decomposition in aqueous solutions in long heating takes place according to the regularities of autocatalytic consecutive reactions. Autocatalyticity is caused by the primary action of hydrogen ions of water and sucrose as weak acid. Reaction has the acceleration from formed glucose and fructose. Their constant of electrolytic dissociation is 3—6 times more than sucrose. In the later sucrose autoinversion reaction is increased from formed acids. The greatest practical interest for the sugar industry is the initial stage, as it calls decomposition of sucrose part and gives the beginning to the acceleration.

Consecutiveness of reaction is noted even in the most initial sucrose decomposition stages, as it is proved by the spectrophotometry in ultraviolet. The latter is of practical importance in the necessity of obtaining pure solutions of inverted sugar.

The value of induction period of the sucrose autoinversion can be taken as a measure of thermal stability and simultaneously buffering of homogeneous products of the sugar manufacture (juices, syrups, run-off).