

BADANIA ROZKŁADU SACHAROZY W TEMPERATURACH POWYŻEJ 100°C

K. Bohn

Sekcja Ekonomiki i Technologii Środków Spożywczych
Uniwersytetu Humboldta
Berlin, NRD

Rozkład sacharozy podczas produkcji cukru jest jedną z głównych przyczyn strat nieoznaczonych. Choć problem ten jest opracowywany od dawna, to jednak nie ma dotychczas dokładnych danych o wysokości tych strat. Przyczyną tego jest przede wszystkim niedostateczna dokładność polarymetrycznego oznaczenia sacharozy, która nie wystarczy, aby zmierzyć stosunkowo małe ale ekonomicznie istotne ilości rozłożonej sacharozy. Jak wiadomo, w trakcie kontroli przerobu określa się straty nieoznaczone z różnicy między ilością cukru wprowadzonego do fabryki w burakach i cukru otrzymanego w półproduktach i produktach końcowych. Stosując teorię błędów łatwo się przekonać, że wskutek dużych błędów względnych określania masy i zawartości cukru produktów obliczenia strat nieoznaczonych są obciążone niepewnością $\pm 30\text{--}50\%$. Dlatego z tak określonych strat cukru nie można wyciągnąć wniosków oceniających jakość pracy cukrowni, ani nawet pojedynczego działu cukrowni.

Straty spowodowane przez rozkład sacharozy można w części zmniejszyć i przez to zwiększyć wydajność cukru o około 0,5% nb. Na tej podstawie cukrownictwo NRD mogłoby uzyskać zwiększenie dochodu rzędu 20 mln marek rocznie.

Niebezpieczeństwo rozkładu sacharozy jest różne w różnych punktach schematu przerobowego. W ostatnich latach stwierdzono, że wskutek zakazów mikrobiologicznych mogą wystąpić znaczne straty podczas procesu ekstrakcji, i znaleziono sposoby daleko idącego ograniczenia tych strat. W roztworach słabo alkalicznych sacharoza jest co prawda che-

micznie dość odporna, ale również w takim środowisku, zwłaszcza w wysokich temperaturach, może zachodzić rozkład. Takie warunki, które sprzyjają rozkładowi, występują w czasie procesu zagęszczania soku, ponieważ ze względu na gospodarkę cieplną pracuje się w temperaturach 110—130°C. Dlatego w ostatnich latach zainteresowano się tym odcinkiem przerobu.

Nasuwa się pytanie, w jaki sposób można dokładniej określić straty w czasie zagęszczania soku. Jedną z możliwości jest obliczenie strat z równań opisujących kinetykę reakcji rozkładu sacharozy. Tę metodę w ostatnich latach rozwinęli Vukov oraz autorzy angielscy i radzieccy. W załączniku 1 podano kilka wzorów niezbędnych do obliczeń. Trudność polega jednak na tym, że stała szybkości reakcji k_1 jest trudna do oznaczenia, a jej obliczenie bardzo niedokładne. Z tego powodu wartości spotykane w literaturze bywają bardzo rozbieżne.

Wybraliśmy więc inny sposób. Oznaczenie zawartości typowych produktów odbudowy cukru jest stosunkowo dokładne. Jeżeli znamy ilości powstałych produktów, to można na tej podstawie wnosić o ilości rozłożonej sacharozy. Aby opracować tę metodę, konieczna była odpowiedź na trzy pytania:

1. Jakie produkty rozkładu powstają w czasie alkalicznej odbudowy sacharozy na stacji wyparnej?

1. W jakich ilościach te produkty powstają w warunkach panujących na stacji wyparnej?

3. Jakie związki ilościowe istnieją między ilością produktów odbudowy a ilością rozłożonej sacharozy?

CHEMIZM ODBUDOWY SACHAROZY

Chemizm odbudowy sacharozy w roztworach alkalicznych jest bardzo złożony i częściowo jeszcze nie wyjaśniony. Mimo obszernej literatury, brak syntetycznych opracowań na temat reakcji odbudowy zachodzących w warunkach zbliżonych do fabrycznych. Studia literatury i własne badania eksperymentalne wykazały, że produkty odbudowy mimo różnorodności możliwych reakcji można ująć w trzy grupy.

a) Kwasy organiczne (kwas mlekowy, kwas mrówkowy, kwas glikolowy). Skład powstającej mieszaniny kwasów zależy od warunków reakcji. W wyniku licznych oznaczeń ilościowych stwierdziliśmy, że 1 mval kwasów powstających wskutek alkalicznej odbudowy sacharozy odpowiada przeciętnie 80 mg cukru.

b) Barwniki (barwniki karmelowe i melanoidynowe).

c) Substancje redukujące (inwert, produkty odbudowy o własnościach redukujących).

POWSTAWANIE PRODUKTÓW ODBUDOWY W ZALEŻNOŚCI OD WARUNKÓW REAKCJI

Najważniejszymi parametrami wpływającymi na rozkład sacharozy na stacji wyparnej są bez wątpienia: czas przebywania soku, temperatura, wartość pH i stężenie sacharozy. Wpływ tych czynników należało więc zbadać w doświadczeniach modelowych. Podczas ogrzewania czystych roztworów występuje jednak skutek powstawania kwasów bardzo szybki spadek pH. Aby utrzymywać podczas doświadczenia stałe warunki reakcji, konieczny był dodatek substancji buforowych ($\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$). Z tego powodu konieczne było zbadanie także wpływu piątego parametru, mianowicie stężenia buforu. Jeżeli chce się otrzymać niezawodne, statystycznie potwierdzone wyniki wpływu tych pięciu zmiennych na ilość produktów odbudowy, to niezbędna jest duża liczba doświadczeń, które można przeprowadzić w rozsądnym czasie tylko przy prostym układzie metodyki. Roztwory sacharozy w zamkniętych, metalowych naczyniach (naczynia do dygestii) ogrzewano w łaźni glicerynowej do temperatur między 109 a 129°C i następnie oznaczano zawartość związków redukujących, barwników, sumę kwasów i kwas mlekowy.

W p ł y w c z a s u. Jeżeli przedstawić ilość produktów odbudowy w zależności od czasu, przy pozostałych stałych warunkach, otrzymuje się wyraźnie zależność liniową. Równanie prostej najlepiej odpowiadającej wynikom pomiarów wynika z rachunku regresji

$$y = b \cdot \tau + a$$

gdzie:

y — ilość produktów odbudowy,

τ — czas (min).

Współczynnik regresji b odpowiada nachyleniu prostej, tzn. ilości produktów odbudowy powstających w ciągu 1 minuty. Z 30 serii doświadczeń obliczono parametry prostych regresji dla sumy kwasów, kwasu mlekowego, substancji redukujących i barwników. Z tych obliczeń wynika ważny wniosek, że ilość produktów odbudowy jest wprost proporcjonalna do czasu, a więc i straty sacharozy rosną liniowo z czasem.

W p ł y w t e m p e r a t u r y. Jeżeli przedstawić współczynnik regresji b , tzn. wzrost ilości produktów odbudowy w jednostce czasu, w zależności od temperatury, to okazuje się, że jego logarytm ($\lg b$) jest proporcjonalny do temperatury. Zależność można zatem wyrazić równaniem

$$\lg b = b' \cdot t + a'$$

To wyrażenie podstawione do poprzedniego równania daje

$$y = \tau \cdot 10^{(b't+a')} + a$$

Współczynniki tego równania obliczono na podstawie wartości doświadczalnych. Sumę substancji redukujących Inw i kwasów K można obliczyć np. z równania

$$Inw + K = \tau \cdot 10^{(0,0444t - 4,608)} \quad \text{mg/100 g Ck}$$

(1 mval kwasu odpowiada 80 mg sacharozy).

Interesujący jest fakt, że pozostałe parametry (pH, stężenie cukru i stężenie buforu) wpływają bardzo nieznacznie na sumę kwasów i substancji redukujących.

Z tych doświadczeń wynika, że ilość produktów odbudowy, a więc strata sacharozy, rosną wykładniczo z temperaturą: ze wzrostem temperatury o 10°C straty wzrastają 2,78-krotnie.

Wpływ pH. Jeżeli przy określonej temperaturze doświadczenia zmieniać wartość pH, to ilość produktów odbudowy w zależności od czasu reakcji można obliczyć z następującego równania

$$y = \tau(b_1 \cdot \text{pH} + b_2) + b_3 \cdot \text{pH} + a'$$

Posługując się równaniami regresji obliczono wartości współczynników tego równania. Okazało się, że wartość pH w badanym zakresie (9—11) szczególnie silnie wpływa na szybkość odbudowy inwertu, który jest pierwszym produktem rozkładu sacharozy. Ze wzrostem pH inwert jest szybciej odbudowany do kwasów i dlatego szczątkowa zawartość substancji redukujących maleje, a ilość kwasów organicznych rośnie. Interesujące jest, że suma obu tych składników ($Inw + K$) jest mało zależna od pH.

Można z tego wnosić, że w zakresie 9—10 pH odbudowa sacharozy zależy w małym stopniu od stężenia jonów H lub OH. Stwierdzenie to jest sprzeczne z danymi z literatury.

Wpływ stężenia buforu. Między stężeniem buforu a ilością powstających kwasów znaleziono następującą zależność

$$y = b \cdot \lg c_B + a$$

gdzie:

c_B — stężenie buforu.

Należy przyjąć, że stężenie soli w sokach fabrycznych wpływa na odbudowę sacharozy w podobny sposób.

Wpływ stężenia sacharozy. Analiza wyników doświadczeń prowadzi do równania:

$$y = \tau(b_1 \cdot c_S + b_2 \cdot \lg c_B + b_3) + b_4 \cdot c_S + b_5 \cdot \lg c_B + a''$$

gdzie:

c_s — stężenie sacharozy (g/l).

Według tych obliczeń stężenie sacharozy nie ma wyraźnego wpływu na sumę substancji redukujących i sumę kwasów, jeżeli wyrazić te ilości w mg/100 g sacharozy obecnej w roztworze. Innymi słowy, ilość produktów odbudowy i tym samym wysokość strat są wprost proporcjonalne do stężenia sacharozy. W literaturze można znaleźć inne dane.

W ten sposób wykazano, że wpływ wszystkich pięciu badanych parametrów na ilość powstałych produktów odbudowy sacharozy można wyrazić zależnościami statystycznymi. Nasuwał się problem ujęcia tych zależności w jedno równanie. Prowadzi to do równania o pięciu zmiennych τ , t , pH, c_s , c_B , których 7 współczynników regresji można wyprowadzić z wartości pomiarowych metodą analizy regresyjnej. Ze względu na duży nakład pracy rachunkowej wybrano do obliczeń ujęcie nieco uproszczone. Przykłady przedstawiono w załączniku.

ZALEŻNOŚCI MIĘDZY ILOŚCIĄ ROZŁOŻONEJ SACHAROZY A ILOŚCIĄ PRODUKTÓW ODBUDOWY

Zależności tego rodzaju można zbadać stosując sacharozę znaczoną izotopem promieniotwórczym. Gdy do roztworu badanego dodaje się sacharozy zawierającej promieniotwórczy węgiel ^{14}C i ogrzewa roztwór, wówczas z rozkładu sacharozy powstają produkty promieniotwórcze. Można je oddzielić, określić ich aktywność i obliczyć, jaka ilość sacharozy została rozłożona. Tą metodą stwierdzono, że podczas rozkładu 1 g sacharozy powstaje około 0,4 g kwasów albo 0,5 g sumy kwasów i substancji redukujących.

Jeżeli więc oznaczy się sumę kwasów i substancji redukujących albo obliczy się te ilości za pomocą zaproponowanych wzorów (znając warunki reakcji) oraz wynik podzieli przez 0,5 czyli pomnoży przez 2, to otrzymuje się w przybliżeniu ilość rozłożonej sacharozy.

Obliczenia można prowadzić według różnych wzorów, z których najbardziej przydatne są dwa następujące

$$\text{Str} = 2 \cdot \tau \cdot 10^{(0,0444t - 4,6082)} \quad \text{mg/100 g Ck}$$

albo

$$\text{Str} = 2[\tau(0,02144t^2 - 4,58888t + 0,4528\text{pH} + 0,00109c_s + 0,1415c_B + 241,952) - 3,5].$$

W pierwszym wzorze pomija się wpływ wartości pH oraz stężenia sacharozy i związków buforujących, ponieważ w zakresie nas interesującym te wpływy są nieznaczne.

Straty obliczone według obu równań są bardzo zbliżone, wartości są jednak wyższe niż dane z literatury według Vukova i Athenstedta.

Szkodliwy wpływ wysokich temperatur jest wyraźny, ale i w niższych temperaturach, wskutek dłuższego przebywania soku w wyparce, straty mogą być znaczne. Zdarza się to wskutek niekorzystnych konstrukcji aparatów, przy niekorzystnych układach przepływu albo wahaającym się przerobie. Kördel np. znalazł średnie czasy przebywania soku w I i II dziale wyparki od 1,6 do 58,2 min.

Obliczone straty leżały między 0,01 a 0,05% nb. w poszczególnych działach. W całej stacji wyparnej tak obliczona strata wynosi w normalnych warunkach najwyżej 0,1% nb. Wartości te mogą być jednak wielokrotnie wyższe, jeżeli warunki pracy wyparki są nienormalne.

W obliczeniu nie uwzględniono, że powstające produkty odbudowy pozostają w soku jako niecukry i w ten sposób wpływają na jakość cukru i jego wydajność. Straty powstające z tego tytułu są co najmniej równe ilości rozłożonej sacharozy.

Załącznik 1. Kinetyka reakcji odbudowy sacharozy (wykaz symboli w załączniku 3)

1. Szybkość reakcji inwersji

$$-\frac{dS}{d\tau} = k_1 S$$

2. Strata sacharozy w zależności od czasu w znanych warunkach reakcji

$$\text{Str} = \text{Str}_0 (1 - e^{-k_1 \tau})$$

w roztworach alkalicznych przy stosunkowo krótkim czasie reakcji

$$\text{Str} \approx k_1 \text{Str}_0 \tau$$

w roztworze alkalicznym ilość sacharozy rozłożonej w ciągu 1 minuty liczona w gramach na 100 g rozpuszczonej sacharozy

$$\text{Str} = 100k_1$$

3. Wpływ stężenia sacharozy na szybkość reakcji

$$k_1 = k_0 (1 - c'_s) \rho \quad (\text{Vukov})$$

4. Wpływ temperatury na szybkość reakcji

$$\log k_1 = -\frac{A}{T} + \log C \quad (\text{Arrhenius})$$

w alkalicznym roztworze sacharozy

$$\log k_1 = -\frac{5340}{T} + \log C \quad (\text{Vukov})$$

5. Wpływ pH na szybkość reakcji w roztworze alkalicznym

$$\log k_1 = -1,1 + 0,62 \text{ pH} + \log K_w$$

albo

$$\frac{\Delta \log k_1}{\Delta \text{pOH}} = 0,297 \quad (\text{Vukov})$$

6. Ogólne równanie szybkości reakcji w czystych alkalicznych roztworach sacharozy

$$\log k_1 = 10,39 + \log(1 - c'_s) \cdot e^{-\frac{5340}{T}} + 0,3 \text{ pOH} \quad (\text{Vukov})$$

Załącznik 2. Ocena statystyczna doświadczeń nad powstawaniem produktów odbudowy sacharozy podczas ogrzewania roztworów sacharozy z NaHCO_3

1. Ilość rozłożonej sacharozy

$$\text{Str} = \sum y_i = K + \text{Inw} + F$$

oraz

$$\text{Str} = \frac{1}{\delta_y} \cdot y$$

2. Wpływ czasu reakcji na powstawanie produktów odbudowy

$$y = b \cdot \tau + a \quad \text{mg/100 g Ck}$$

3. Wpływ temperatury

$$\log b = b' \cdot t + a'$$

$$y = \tau \cdot 10 \cdot (b' \cdot t + a') + a$$

np. dla $t = 109-129^\circ\text{C}$

$$K + \text{Inw} = \tau \cdot 10^{(0,0444t - 4,608)} \quad \text{mg/100 g Ck}$$

4. Wpływ wartości pH

$$b = b_1 \text{pH} + b_2, \quad a = b_3 \text{pH} + a'$$

$$y = \tau(b_1 \text{pH} + b_2) + b_3 \text{pH} + a'$$

np. dla $t = 109^\circ\text{C}$, 9,0—11,0 pH

$$K + \text{Inw} = \tau(0,061 \text{pH} + 1,093) + 9,235 \text{pH} - 87,773 \quad \text{mg/100 g Ck}$$

5. Wpływ stężenia buforu na powstawanie kwasów

$$y = b \cdot \log c_B + a$$

6. Wpływ stężenia sacharozy i związków buforujących

$$b = b_1 c_S + b_2 \log c_B + b_3$$

$$a = b_4 c_S + b_5 \log c_B + a''$$

$$y = \tau(b_1 c_S + b_2 \log c_B + b_3) + b_4 c_S + b_5 \log c_B + a''$$

7. Szybkość reakcji w zależności od wielu zmiennych

$$y = \tau(b_1 t^2 + b_2 t + b_3 \text{pH} \cdot t + b_4 \text{pH} + b_5 c_S + b_6 \log c_B + b_7) + a$$

lub równanie uproszczone

$$y = \tau(b_1 t^2 + b_2 t + b_3 \text{pH} + b_4 c_S + b_5 c_B + b_6) + a$$

np. dla $t = 109$ — 129°C , 9,0—11,0 pH, $c_S = 150$ — 500 g Ck/litr, $c_B = 2,8$ — $11,2$ g NaHCO_3 /100 g Ck.

$$K + \text{Inw} = \tau(0,02144t^2 - 4,5888t + 0,4528 \text{pH} + 0,00109c_S + 0,1415c_B + 241,952) - 3,5 \quad \text{mg/100 g Ck}$$

$$F = \tau(0,04328t^2 - 9,5208t - 1,049 \text{pH} + 0,00069c_S + 0,084c_B + 535,533) - 18,2.$$

8. Strata sacharozy w zależności od warunków doświadczenia

$$\delta_{K, \text{Inw}} \approx 2$$

albo

$$\text{Str} = 2\tau \cdot 10^{(0,0444t - 4,6082)} \quad \text{mg/100 g Ck}$$

$$\text{Str} = 2[\tau(0,02144t^2 - 4,5888t + 0,4528\text{pH} + 0,00109c_S + 0,1415c_B + 241,952) - 3,5] \quad \text{mg/100 g Ck}$$

Załącznik 3. Wykaz oznaczeń

A, C	— stałe
a_i	— stała równania regresji
c_B	— stężenie buforu, g NaHCO_3 /100 g Ck
c_S	— stężenie sacharozy, g/litr
F	— zabarwienie
K	— suma kwasów, mg/100 g Ck
k_1	— stała szybkości inwersji sacharozy, min^{-1} ,
k_0	— stała szybkości przy nieskończeniu dużym rozcieńczeniu, min^{-1}
K_w	— iloczyn jonowy wody
Inw	— substancje redukujące, mg/100 g Ck
S	— sacharoza
S_0	— początkowa ilość sacharozy
Str	— strata sacharozy (ilość rozłożonej sacharozy)
T	— temperatura bezwzględna, K
t	— temperatura, °C
y_t	— produkt odbudowy
τ	— czas trwania reakcji, min
pH, pOH	— wartość pH lub pOH mierzona w 20°C
pH _t , pOH _t	— wartości pH lub pOH w temperaturze reakcji
δ_y	— wydajność produktów odbudowy podczas rozkładu sacharozy, mg/mg rozłożonej sacharozy
ρ	— gęstość g/cm^3

K. Бон

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО РАСПАДУ САХАРОЗЫ В ТЕМПЕРАТУРЕ ВЫШЕ 100°C

Резюме

В модельных опытах исследовали образование продуктов распада сахарозы (сумма кислот, молочная кислота, восстанавливающие вещества, красители), с целью определения потерь сахарозы в условиях конденсации в сахарном заводе. На основании анализа частичных регрессий были построены уравнения,

позволяющие исчислить количества продуктов распада, образующихся в разных условиях ведения реакции (время нагревания, температура, рН, концентрации сахарозы и буферных веществ). Путем опытов с моченой (радиоактивной) сахарозой были определены количественные зависимости между разложенной сахарозой и образованными продуктами распада.

Обсуждается влияние параметров переработки на исчисленные такими образом потери. На базе имеющихся данных о времени хранения сока и о температурах в выпарной установке, исчисляли потери, которые составляли 0,01—0,05 кг сахарозы на 100 кг свеклы в аппаратах I-го или II-го корпуса.

K. Bohn

INVESTIGATIONS ON SUCROSE DECOMPOSITION IN TEMPERATURES OF OVER 100°C

Summary

In model experiments the formation of sucrose degradation products was investigated (total acids, milk acid, reducing substances, coloured matter), in order to determine sugar losses in conditions of industrial juice evaporation. From partial regression analysis equations were derived, which allow to compute the amount of degradation products formed in various reaction conditions (heating time, temperature, pH, concentration of sucrose and buffer substances). By means of marked radioactive sucrose quantitative correlations between the decomposed sucrose and degradation products have been determined.

Influence of process data on thus calculated losses is discussed. From actual data on the retention time and on the temperature in the Ist and IInd evaporator body sugar losses of 0.01—0.05 on beets were calculated.