

ZBADANIE I OKREŚLENIE CZYNNIKÓW DECYDUJĄCYCH O KLAROWNOŚCI ROZTWORU CUKRU BIAŁEGO

Teresa Sumińska, Barbara Gajewnik, Edmund Waleriańczyk

Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. Wacława Dąbrowskiego
Zakład Cukrownictwa
ul. Inżynierska 4, 05-084 Leszno
teresa.suminska@ibprs.pl

Streszczenie

W publikacji podano wyniki oceny 34 prób cukru wyprodukowanego podczas kampanii 2014/2015 i kampanii 2013/14, ze szczególnym uwzględnieniem wymagań producentów napojów bezalkoholowych. Podjęto również próby określenia wzajemnych powiązań między wynikami wybranych zmiennych.

Słowa kluczowe: cukier biały, mętność, saponina, substancje nierozpuszczalne, zabarwienie, popiół konduktometryczny

EXAMINED AND DEFINITION OF FACTORS DETERMINING SOLUTION CLARITY WHITE SUGAR

Summary

The publication presents the results of the assessment of 34 samples of sugar produced during the past campaign 2014/2015 and the campaign 2013/14, with particular emphasis on the requirements of manufacturers of soft drinks. Efforts have also been trying to determine the interrelationships between the results of selected variables.

Key words: white sugar, turbidity, saponin, insolubles, coloration, conductivity ash

WSTĘP

Cukier biały zawiera co najmniej 99,7% sacharozy i jest naturalnym środkiem spożywczym o wysokiej czystości. Gotowy produkt o tak wysokiej czystości, otrzymywany z buraków cukrowych, w skali przemysłowej wykorzystywany jako substrat w wielu gałęziach przemysłu, takich jak m.in.: cukiernictwo, farmacja, winiarstwo, gorzelnictwo, przemysł owocowo-warzywny itp.

Jakość cukru kierowanego bezpośrednio do sprzedaży wiąże się nie tylko z fizycznymi i chemicznymi właściwościami wyrobu. Uwzględnić należy także konkretne potrzeby

i wymagania klienta. Istotne znaczenie ma też aspekt ekonomiczny oraz stopień nasycenia rynku, które w znacznej mierze decydują o możliwościach i potrzebach odbiorców oraz zmuszają producentów do dokonywania modyfikacji w zakresie technologii (kryształ gruby lub drobny, rafinada w kostkach, cukier złocisty, inwertowany itp.) [Sumińska, Gajewnik 2014].

Kryteria oceny jakości cukru są określone w postanowieniach Polskiego Komitetu Normalizacyjnego, Rozporządzeniach Rady WE czy też w Codex Alimentarius. Za główne kryteria jakościowe wytwarzanego cukru białego uznaje się: zawartość popiołu oznaczanego metodą konduktometryczną, zabarwienie oznaczone w roztworze i kryształy, wilgotność, zawartość związków redukujących oraz granulację. Dla przetwórstwa przemysłowego istotne są natomiast: mętność wodnego roztworu cukru, zawartość saponin, zmętnienie po zakwaszeniu roztworu, filtracyjność oraz zawartość substancji nierozpuszczalnych w wodnym roztworze cukru [Sumińska, Strębska-Zajac 2004].

Mętność roztworu cukru białego

Wodne roztwory cukru białego nie zawsze są idealnie klarowne. Przypuszcza się, że przyczyną ich zmętnienia może być obecność trudno rozpuszczalnych soli wapniowych, takich jak węglany, szczawiany, fosforany i osady przepuszczone przez filtry soku gęstego i klarówek, a także związków o charakterze koloidowym [Mc Ginnis 1976]. Obecność tych związków w cukrze białym jest spowodowana ich inkluzją w strukturę kryształu, jak również skutkiem obecności konglomeratów, z których nieskutecznie usunięty został syrop międzykryształowy. Na mętność roztworu cukru mają wpływ również:

- odpowiednie dostosowanie parametrów prowadzenia ekstrakcji, takich jak czas, temperatura, pH, oraz jakość mikrobiologiczna wody zasilającej proces ekstrakcji,
- jakość buraków oraz krajanki,
- niedostateczna dawka wapna zastosowana podczas nawapniania soku,
- zbyt wysoka alkaliczność saturacji II,
- niewłaściwa filtracja soków po saturacji II oraz cieczy gęstych.

Według PN-A-74855-2: 1996 klarowność roztworu cukru oznacza się organoleptycznie, posługując się 10% roztworem cukru. ICUMSA poleca metodę GS2/3-18 opartą na pomiarze absorbancji roztworu sączonego i niesączonego.

Absorbancja światła, czyli logarytm względnego osłabienia światła, w roztworze niesączonym jest spowodowana zarówno przez substancje barwne, jak i zawiesiny obecne

w roztworze. W roztworze sączonym natomiast osłabienie światła spowodowane jest tylko przez substancje barwne. Dlatego też różnica absorpcji roztworu niesączonego i sączonego jest miarą mętności roztworu, czyli stopnia stężenia zawiesin w roztworze.

Aktualnie nie ma powszechnie przyjętych wymagań co do zmętnienia wodnych roztworów cukru białego. Koncern PepsiCo dopuszcza maksymalną wartość mętności (oznaczonej metodą opisaną wyżej) 45 IU.

Saponina

Saponina („glikozyd buraczany”) stanowi osłonę przed wtargnięciem drobnoustrojów, gdyż jest związkiem toksycznym dla niższych organizmów. Znajduje się głównie tuż pod naskórką korzenia buraka cukrowego.

Wodne roztwory saponin charakteryzują się niskim napięciem powierzchniowym, co jest przyczyną łatwego pienienia się soku surowego. Saponiny są trójterpenami. Zawierają szkielet pięciu skondensowanych pierścieni odpowiadających saponinie i połączonych wiązaniem glikozydowym z cukrem o charakterze kwasowym, np. z kwasem glukuronowym.

Saponina buraczana to sapogenina zawierająca kwas oleanolowy związany z cząsteczką kwasu glukuronowego [Mc Ginnis 1976].

Stwierdzono, że jeżeli zawartość saponin w roztworach cukru przekracza określoną liczbową ilość, to w roztworach tych mogą pojawić się zmętnienia. Czynniki sprzyjającymi powstawaniu zmętnień w zakwaszonych syropach cukrowych są:

- pektyny,
- wolny kwas oleanolowy,
- polisacharydy ścian komórkowych buraka,
- białka i polipeptydy.

W literaturze spotyka się różne wartości kryterialne dotyczące zawartości saponin i są one związane ze stosowaną metodą oznaczania [Gruszecka 1999; Król i in. 2002]. Na ogół przyjmuje się zawartość saponin w ilości powyżej 2 ppm, jako taką, która może powodować zmętnienia zakwaszonych roztworów cukru

Zmętnienie po zakwaszeniu – kłaczkowatość – wytrącona faza stała

Według Mc Ginnisa w cukrze buraczanym składnikiem powodującym wydzielanie się fazy stałej, w zakwaszonych roztworach mogą być właśnie ślady saponiny pochodzącej z buraków. Na ogół zawartość saponiny powyżej 2 ppm w cukrze białym powoduje widoczne zmętnienie po tygodniu przetrzymywania zakwaszonego roztworu. Jeżeli roztwór cukru przeznaczony

jest do produkcji napojów gazowanych, takie tworzenie się fazy stałej nie powinno mieć miejsca.

Badania napięcia powierzchniowego zakładają, że saponina i jej składniki są jedynymi związkami powierzchniowo czynnymi, jednak do związków tych w sokach buraczanych należy zaliczyć także karmel, cholesterol i białka.

Substancje powierzchniowo czynne i trudno rozpuszczalne utrzymują się w roztworze dzięki właściwości gromadzenia się na granicy faz, skąd po zakwaszeniu cząsteczki te mogą być wyparte przez jony wodorowe i wytracone z roztworu.

Analizy mętów z cukru buraczanego wykazały obecność 20-80% związków tworzących saponiny, resztę stanowiły ślady środków przeciwpianowych, naturalne tłuszcze buraczane lub inne powierzchniowo czynne niezidentyfikowane niecukry, słabo rozpuszczalne.

Metodą oznaczania zmętnienia cukru po jego zakwaszeniu jest test 10-dniowy, znany jako test Coca-Coli (ICUMSA GS 2/3-40). Roztwór cukru zawierający około 54,5 g cukru w 100 g roztworu jest zakwaszany do pH 1,5 przez dodanie kwasu fosforowego i pozostawiany na 10 dob. Po tym czasie ocenia się wzrokowo, czy wytworzyły się kłaczkowe fazy stałe.

Zabarwienie roztworu cukru

Zabarwienie cukru zależy od zabarwienia półproduktu, z którego otrzymuje się cukrzycę I. Przede wszystkim jednak należy w procesie rozdziału faz całkowicie oddzielić syrop międkryształowy od kryształów przez właściwy dobór dawki wody zabielającej, temperatury, rodzaju dysz i czasu zabielenia [Mc Ginnis 1976]. W przeciętnych warunkach 1-3% zabarwienia soku gęstego, połączonego z klarówką, zostaje w gotowym wyrobie [Gruszecka 1980]. Spośród substancji barwnych tylko niektóre, głównie wielkocząsteczkowe, są szczególnie szkodliwe dla jakości cukru, np. melanoidyny i produkty kondensacji związków polifenolowych. Adsorpcyjne odbarwienie soków i klarówek może być bardziej efektywne, ponieważ eliminuje się właśnie te składniki, które są łatwo adsorbowane i inkludowane w kryształach cukru [Dobrzycki 1984].

Substancje nierozpuszczalne

Zawiesiny, czyli substancje nierozpuszczalne, określa się jako pozostałości zatrzymane na powierzchni sączka, przez który przefiltrowano roztwór badanego cukru.

Przyczyną obecności substancji nierozpuszczalnych w cukrze białym jest niewłaściwa filtracja soku gęstego i klarówek, zanieczyszczone powietrze stosowane do suszenia i chłodzenia cukru oraz zanieczyszczenia pochodzące z aparatury.

W wyniku kontroli jakości cukrów białych wykryto następujące zanieczyszczenia [Mc Ginnisa 1976]: cząstki papieru lub innych włókien pochodzących z opakowań, okruchy rdzy i osadów z aparatury, ślady mas ułatwiających filtrację, cząstki węgla aktywnego, lotny popiół z kotłów parowych albo pył z suszonych wysłodków.

W Polskiej Normie z 1996 roku oraz w dyrektywach obowiązujących w krajach Unii Europejskiej nie ma zaleceń co do dopuszczalnej zawartości substancji nierozpuszczalnych w cukrze białym. W wymaganiach jakościowych cukru dla koncernu Coca-Cola zawartość substancji nierozpuszczalnych nie powinna przekraczać 7 mg/kg cukru.

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Materiał do badań stanowiły próbki cukru białego wyprodukowanego przez cukrownie podczas kampanii 2014/2015 oraz kampanii 2013/2014.

Oznaczenia wykonano następującymi metodami:

- mętność roztworu cukru metodą ICUMSA GS2/3-18, metoda spektrofotometryczna,
- zawartość substancji nierozpuszczalnych w wodzie ICUMSA GS2/3/9-19, metoda wagowa,
- zawartość saponiny metodą PB-PAC-05, metoda wizualna,
- zawartość wapnia w cukrze metodą PB-PAC-03, metoda AAS,
- kłaczkowość po 10 dniach metodą ICUMSA G S2/3-40A, metoda wizualna,
- zawartość popiołu konduktometrycznego ICUMSA GS 2/3-17, metoda konduktometryczna,
- zabarwienie roztworu cukru ICUMSA GS2/3-10, metoda spektrofotometryczna.

WYNIKI I DYSKUSJA

Na podstawie wyników oznaczeń mętności roztworów 34 próbek cukru białego z kampanii 2013/2014 i 2014/2015 (tabela 1) stwierdzono, że wartości liczbowe tego wskaźnika kształtowały się w bardzo szerokich granicach, od 3 do 56 IU. Wartość liczbową poniżej 45 IU dopuszczalną przez producentów napojów uzyskano dla 29 prób cukru.

Zabarwienie roztworu cukru wahało się od 5,7 do 41,1 IU.

Zawartość substancji nierozpuszczalnych w wodnych roztworach cukrów wahała się w granicach od 2,8 do 25,5 mg/kg.

Tabela 1. Wyniki badań próbek cukru białego
Results of samples of white sugar

Lp.	Mętność roztworu cukru	Zabarwienie roztworu cukru	Substancje nierozpuszczalne	Saponina	Zawartość wapnia w cukrze	Kłaczkowość (po 10 dniach)	Popiół kondukto- metryczny
	[IU]		[mg/kg]				[%]
1.	6	20,0	3,8	2	3,12	0	0,008
2.	9	23,0	4,2	2,3	4,52	0	0,011
3.	16	23,0	4,6	0,5	7,25	1	0,011
4.	26	28,0	14	1	10,21	1	0,015
5.	15	22,6	7,6	1,5	7,84	1	0,010
6.	11	17,0	6,6	1	5,61	0	0,008
7.	16	15,0	6,8	1,3	8,21	0	0,009
8.	56	14,0	8	2,3	15,63	1	0,017
9.	55	14,0	6,8	0,5	11,52	1	0,013
10.	5	16,0	12,2	1	1,85	0	0,016
11.	29	15,0	10,2	1,5	11,78	0	0,014
12.	34	26,0	12	0,2	10,89	1	0,009
13.	5	7,0	6,4	0,3	4,71	1	0,009
14.	3	6,0	5,2	0,3	1,56	1	0,005
15.	6	25,5	8,5	0,3	11,36	2	0,007
16.	4	16,0	4,4	1,0	6,86	1	0,008

17.	5	7,0	5,5	0,0	4,12	1	0,003
18.	53	26,2	25,5	1,0	25,55	1	0,011
19.	39	25,6	7,4	0,3	10,24	1	0,008
20.	11	17,2	9,0	1,5	6,02	0	0,010
21.	28	41,1	6,6	1,0	9,42	0	0,008
22.	3	25,8	2,8	0,3	1,88	1	0,012
23.	18	35,5	19,0	1,0	19,20	2	0,015
24.	13	24,2	5,5	0,5	4,81	1	0,008
25.	3	5,7	5,5	1,3	3,30	1	0,007
26.	28	39,4	14,0	2,8	16,20	1	0,016
27.	5	7,0	7,5	1,0	4,71	0	0,012
28.	4	18,2	4,5	0,0	1,56	0	0,003
29.	55	14,3	11,7	0,0	32,46	0	0,019
30.	34	25,6	15,0	0,0	17,36	1	0,014
31.	29	14,9	13,2	1,5	13,78	0	0,013
32.	11	17,2	5,6	0,0	5,61	0	0,008
33.	16	15,2	6,8	1,3	7,25	1	0,009
34.	56	13,9	15,0	2,3	32,96	1	0,017

Na podstawie wyników, uzyskanych metodą pianową, stwierdzono, że zawartość saponin mieściła się w granicach od 0,0 do 2,8 mg/kg i tylko w czterech próbkach stwierdzono, że występują one w ilości powyżej 2,0 mg/kg.

Z obserwacji wizualnych zakwaszonych roztworów cukru (test 10-dniowy Coca-Coli) wynika, że w trzynastu próbkach badanego cukru nie pojawiło się zmętnienie lub było ono bardzo nieznaczne – 0. W dziewiętnastu próbkach występowały bardzo małe, odrębne cząstki, których kształty były niezauważalne, ale były widoczne w wiązce światła – 1. W dwóch próbkach występowały małe, puszyste drobinki o rozmiarze około 0,8 mm – 2. Uznać należy, że próbki z wynikiem „0” zdały test na obecność kłaczków. Pozostałe wyniki pokazują, że dana próbka cukru nie spełniła wymagań testu.

Zawartości wapnia kształtowały się w przedziale od 1,56 do 32,96 mg/kg.

Zawartość popiołu konduktometrycznego nie przekraczała 0,02%.

Zależności między wynikami analitycznymi badanych cukrów

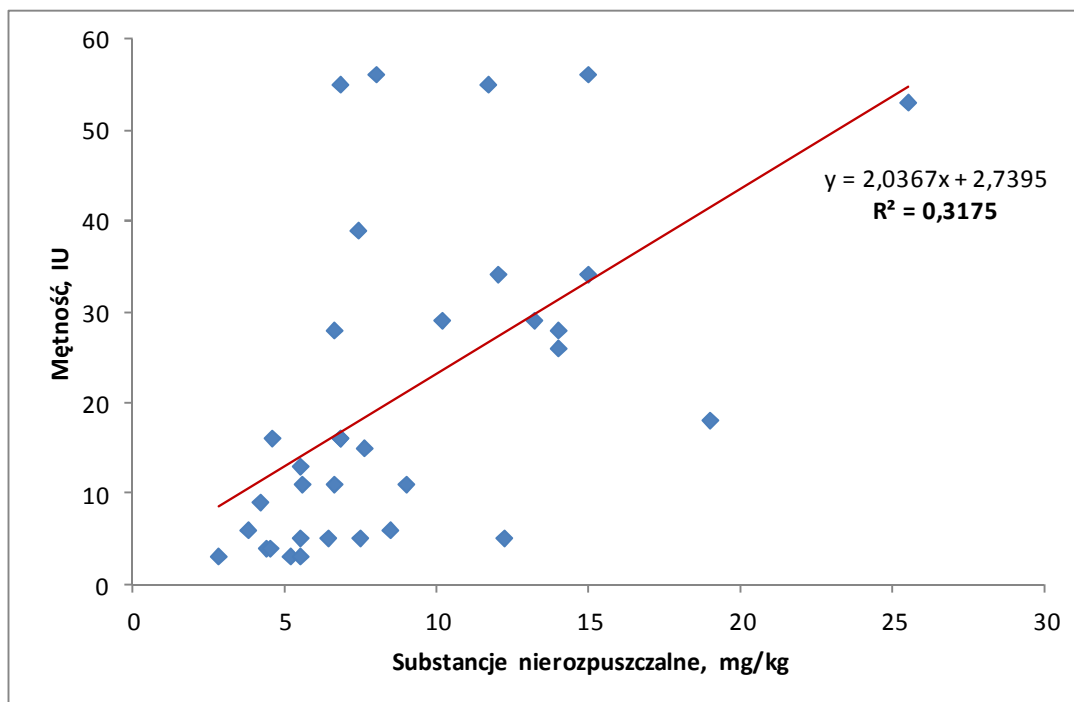
Korelacja (współzależność cech) określa wzajemne powiązania wyników między wybranymi zmiennymi. Wyrazem liczbowym korelacji jest współczynnik R^2 , zawierający się w przedziale [-1; +1]. Jeżeli współczynnik korelacji jest dodatni, to można powiedzieć, że gdy wzrastają wartości jednej zmiennej, to wzrastają również wartości drugiej zmiennej (i vice versa, jeśli maleją wartości jednej zmiennej, maleją również drugiej). Przyjmuje się (nie wszyscy są o tym przekonani), że dla R^2 :

- 0,0–0,2 – zależność bardzo słaba,
- 0,2–0,4 – zależność słaba,
- 0,4–0,6 – zależność umiarkowana,
- 0,6–0,8 – zależność silna,
- 0,8–1,0 – zależność bardzo silna.

Na podstawie wyników badań sporządzono szereg zależności między badanymi składnikami cukru białego.

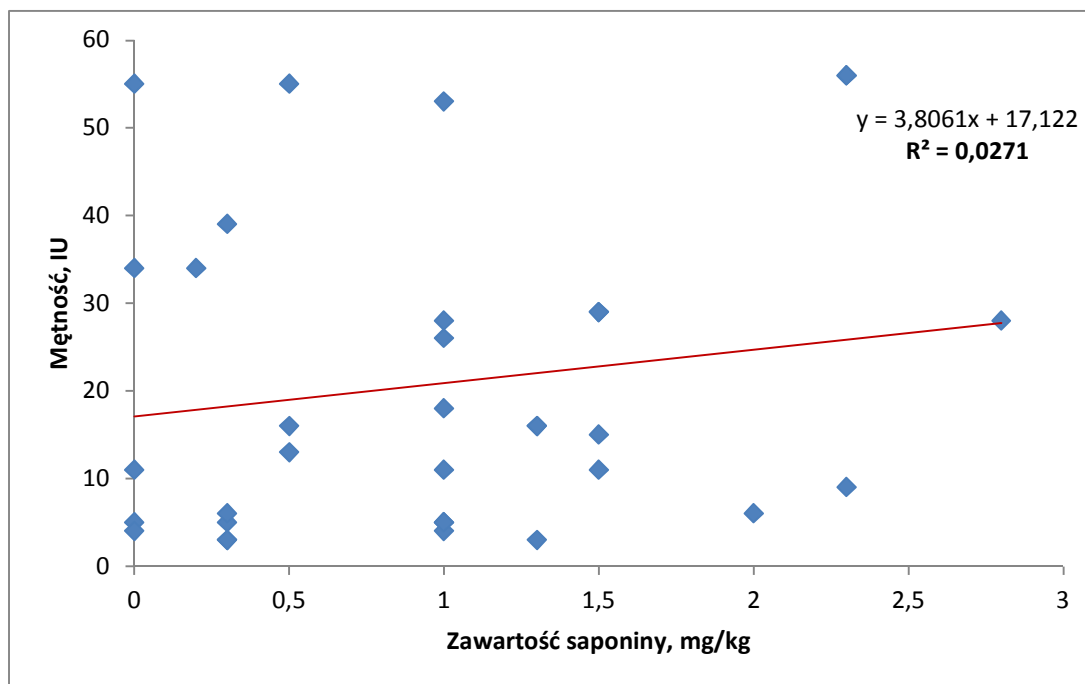
Sprawdzono, czy na mętność roztworu cukru mają wpływ następujące czynniki:

- zawartość substancji nierozpuszczalnych w wodnym roztworze cukru – rysunek 1,
- zawartość saponin w cukrze – rysunek 2,
- zawartość wapnia rozpuszczalnego zawartego w cukrze – rysunek 3,
- zawartość popiołu konduktometrycznego – rysunek 4,
- zabarwienie roztworu cukru – rysunek 5.



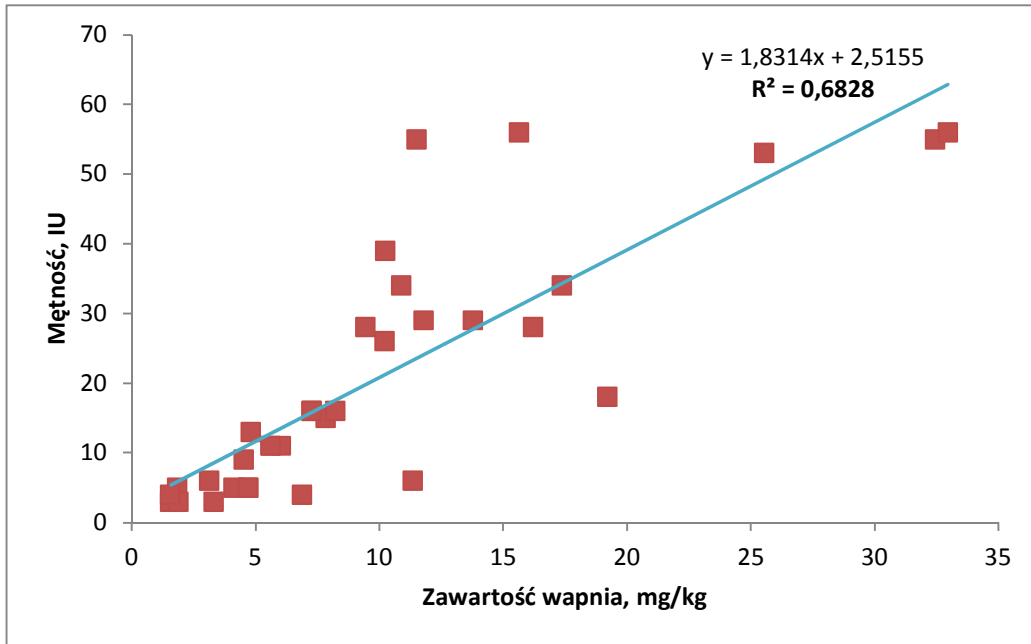
Rysunek 1. Wpływ zawartości substancji nierozpuszczalnych w wodnym roztworze cukru na mętność

The influence of substances insoluble in an aqueous sugar solution for turbidity

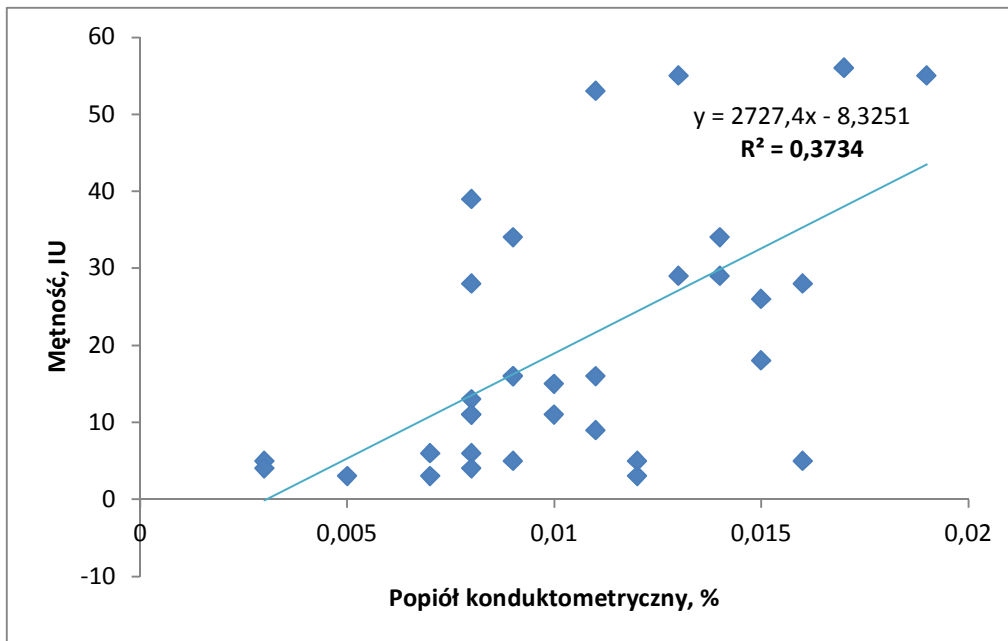


Rysunek. 2. Wpływ zawartości saponin na mętność roztworu cukru

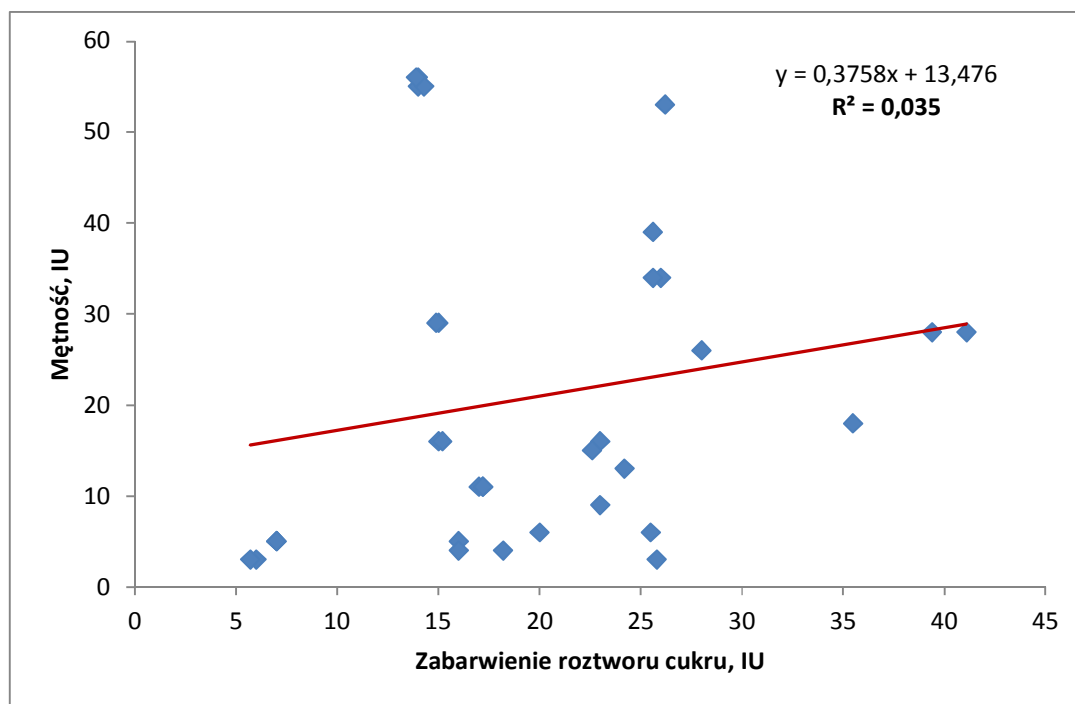
The influence of saponins to turbidity sugar solution



Rysunek 3. Wpływ zawartości wapnia w cukrze na mętność roztworu cukru
The influence of calcium content in sugar, the sugar solution turbidity



Rysunek 4. Wpływ zawartości popiołu konduktometrycznego na mętność roztworu cukru
The influence of the conductivity ash content on turbidity sugar solution



Rysunek 5. Wpływ zabarwienia roztworu cukru na mętność
The influence of color in the solution of sugar on turbidity

Na podstawie przeprowadzonej analizy otrzymanych ilustracji stwierdzono, że praktycznie brak związku pomiędzy mętnością a zawartością saponin i zabarwieniem roztworu cukru. Korelacja jest bardzo słaba. Między mętnością a zawartością popiołu konduktometrycznego i zawartością substancji nierozpuszczalnych w wodzie powiązanie jest słabe. Zależność między zawartością wapnia rozpuszczalnego a mętnością jest istotna. Korelacja jest silna.

WNIOSKI

1. Mętność roztworu cukru wyprodukowanego podczas kampanii 2013/2014 i 2014/2015 w 5 próbach nie spełniała wymagań w aspekcie potrzeb producentów napojów (koncern PepsiCo). Oznacza to, że pozostałe cukrownie, ze względu na ten parametr, mogą zyskać poważnego odbiorcę cukru.
2. Nie można jednoznacznie stwierdzić, że klarowność roztworu cukru białego bezwzględnie zależy od każdego z badanych w pracy składników, albowiem nie są one równocenne w znaczeniu skutków chemicznych, jakie wywołują w roztworze cukru. W zależności od technologii produkcji w jednym przypadku może mieć wpływ jeden składnik, np. zawartość saponin, w innym natomiast np. wysoka zawartość wapnia. Klarowność

roztworu cukru zależy więc od jakości surowca oraz stosowanych optymalnych parametrów w poszczególnych procesach jednostkowych produkcji cukru białego.

3. Z przeprowadzonych badań wynika, że nie można stwierdzić istotnej korelacji zachodzącej między mętnością a zawartością saponin, popiołu i substancji nierozpuszczalnych. W badanych roztworach cukrów istotna wydaje się zależność między mętnością a zawartością wapnia rozpuszczalnego.

PIŚMIENNICTWO

1. Dobrzycki J. (1984). Chemiczne podstawy technologii cukru. Warszawa: WNT, 310-312
2. Gruszecka H. (1999). Ilościowe oznaczanie saponin w cukrze białym. *Gazeta Cukrownicza*, 2, 222
3. Gruszecka H. (1980). *Informator STC*, 568
4. Król B., Wojteczak M., Milala J. (2002). Saponiny buraka cukrowego i ich wpływ na jakość cukru. *Gazeta Cukrownicza*, 9, 242
5. Mc Ginnis R.A. (1976). *Cukrownictwo*. Warszawa: WNT
6. Sumińska T., Strębska-Zajac J. (2004). O niektórych istotnych wskaźnikach jakościowych cukru konsumpcyjnego. *Gazeta Cukrownicza*, 4, 96-101
7. Sumińska T., Gajewnik B. (2013). Jakość cukru produkowanego przez krajowy przemysł cukrowniczy. *Gazeta Cukrownicza*, 1, 21-25
8. Sumińska T., Gajewnik B. (2014). Możliwości wykorzystania cukru białego jako substratu dla innych gałęzi przemysłu. *Cukier Ukrainy*, 3, 21-24