

Působení oxidačních činidel na barevné látky v cukrovarnické výrobě

EFFECT OF OXIDIZERS ON COLOURED SUBSTANCES OF SUGAR PRODUCTION

Leonid Demjanovič Bobrivnyk, Vira Mikolajevna Rudenko, Iryna Oleksievna Soveršenna
Státní univerzita potravinářských technologií, Kyjev, Ukrajina

Barva cukru a meziproductů byla vždy cukrovarnickými technologií pozorně sledována. V historii výroby nalezneme četné studie zabývající se snížením barvy cukru. Navržené metody odbarvování lze zařadit do dvou základních skupin: fyzikálně-chemické a chemické. Do první skupiny patří adsorpce, chemisorpce, výměna iontů a působení elektrického pole, do druhé pak metody založené na reakcích redukce a oxidace.

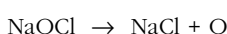
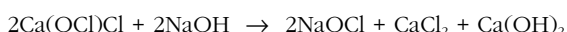
Nejrozšířenější metodou založenou na redukční reakci je síření, které se provádí oxidem siřičitým nebo přidávkem siřičitanů. Za klasické vysvětlení působení siřičitanů se považovala redukce chromoforů barevných látek na bezbarvé sloučeniny. Odbarvovací efekt síření činil, podle hodnocení mnohých autorů, max. 30 %. Avšak v šedesátých letech minulého století bylo zjištěno, že chemismus síření spočívá nejen v odstraňování již vytvořených barevných látek, ale i v inhibičním účinku siřičitanů na vznik chromoforů. V práci (1) je uvedeno, že působením hydrogensířičitanů v reakčním systému, obsahujícím meziproducty alkalického rozpadu monosacharidů, dojde nukleofilní adicí k heterokonjugovanému systému meziproductů. Tímto způsobem tato reakce zabraňuje možným kondenzacím štěpných produktů, vedoucích k tvorbě dalších chromoforů.

Druhou možností chemické inhibice tvorby barevných látek je použití oxidačních činidel. Mezi technologicky vhodná oxidační činidla patří kyslík, vzduch a chlorové vápno (2, 3, 4). Někteří autoři (5, 6, 7, 8) se domnívají, že vhánění vzduchu nebo kyslíku do horké, silně alkalické čerčené šťávy umožňuje transformaci redukujících látek, při které se tvoří převážně karboxylové sloučeniny, neschopné kondenzace a tudíž i vytváření chromoforů. Zkušenosti s použitím oxidačních činidel ukázaly, že jsou účinnějšími inhibitory tvorby barevných látek, než redukční činidla. Konkrétně autoři (9) zjistili, že jako zvláště účinný inhibitor reakce tvorby se projevila kombinace vzdušného kyslíku a chlorového vápna.

Tab. I. Vliv oxidačních činidel na barvu sledovaných roztoků

Reakční systém	A při $\lambda = 525 \text{ nm}$	Snížení barvy (%)
D-glukosa/kyselina glutamová (1)	0,85	–
D-glukosa/kyselina glutamová a vhánění vzduchu (2)	0,57	32
D-glukosa/kyselina glutamová s přidávkem chlorového vápna (3)	0,53	36
D-glukosa/kyselina glutamová a obě oxidační činidla (4)	0,38	54

Oxidační účinek chlorového vápna v alkalickém prostředí je podmíněn tvorbou atomárního kyslíku:



Je možné, že atomární kyslík aktivuje také vzdušný kyslík, a tím napomáhá intenzifikaci oxidace meziproductů. Autoři (9) vypracovali na tomto základě účinnou metodu inhibice tvorby barevných látek v alkalických cukrovarnických šťávách.

V pokusech na modelových roztocích byl hodnocen inhibiční účinek každého oxidačního činidla jednak zvlášť (kyslíku nebo chlorového vápna) a potom společně. Pro tento účel byl roztok o obsahu sušiny 13,25 % s 12,5 % sacharosu, 0,5 % glukosy, a 0,25% kyseliny glutamové upraven na pH 12,0 po přidání CaO byl rozdělen do čtyř vzorků. Všechny vzorky se zahřívaly ve vroucí vodní lázni 0,5 h. Jeden vzorek [1] byl ponechán bez přidávků jako kontrolní, a do ostatních se během zahřívání přidávala oxidační činidla: do druhého vzorku [2] se vháněl vzduch (100 cm³/s); do třetího [3] se postupně přidával roztok chlorového vápna v množství 0,01 %; do čtvrtého [4] se vháněl vzduch a přidávalo se chlorové vápno podobně jako u vzorků [2] a [3]. Po ukončení zahřívání se ve všech vzorcích stanovila absorbance (A) při různých vlnových délkách jako míra obsahu barevných látek (tab. I.).

Výsledky ukázaly, že mezi zkoušenými oxidačními činidly bylo největší snížení absorbance dosaženo při použití kombinovaného oxidačního činidla, tj. se směsí vzdušného kyslíku a chlorového vápna.

Inhibiční účinek výše uvedených oxidačních činidel byl prověřen také u modelové lehké šťávy. Ta byla připravena v laboratoři zjednodušenou epurací: předčerení (10 min, 65 °C, 0,3 % CaO), dočerení (15 min, 85 °C, 2,5 % CaO), 1. saturace, filtrace, zahřívání šťávy na 95 °C, 2. saturace, filtrace. Štáva byla rozdělena do 3 vzorků: první vzorek (1) byl ponechán jako kontrolní a zpracován podle výše popsaného schématu; ke vzorku [2] se během dočerení přidalo 0,02 % chlorového vápna; do vzorku [3] se vháněl vzduch (100 cm³/s) a přidávalo se 0,02 % chlorového vápna. Technologické ukazatele vzorků šťáv zpracovaných popsány postupy jsou uvedeny v tab. II. Tímto způsobem bylo dokázáno, že kombinované oxidační činidlo (vzdušný kyslík + chlorové vápno) je nejúčinnější pro snížení obsahu barevných látek v lehké šťávě. Pozdější pokusy potvrdily, že čerčená šťáva ošetřená tímto kombinovaným oxidačním

činnidlem má dlouhodobý inhibiční účinek i na vznik barevných látek na dalších úsecích výroby.

Protože se účinek oxidačních činidel, jak je uvedeno (2), může projevat ve štěpení dvojných vazeb strukturálních štěpů meziproductů, tvořících se při alkalickém rozkladu redukcujících látek, lze zcela zákonitě předpokládat, že silné oxidační činidlo je schopno reagovat s dvojnými vazbami již vytvořených chromoforů barevných látek. Pro důkaz pravdivosti této hypotézy jsme studovali působení různých oxidačních činidel na barevné látky v melase.

Pokusy probíhaly se šesti roztoky melasy po filtraci o obsahu sušiny 8,0 %. První tři vzorky byly ponechány 0,5 h při pokojové teplotě: vzorek [1] byl kontrolní, ke druhému [2] se přidal KMnO_4 (2% roztok), ke třetímu [3] se přidal 3% roztok HBrO . Vzorky [4, 5, 6] se zahřívaly jednu hodinu ve vroucí vodní lázni: vzorek [4] bez jakýchkoliv přísad (kontrolní vzorek); ke vzorku [5] se přidalo chlorové vápno 0,02% CaOCl_2 a vzorek [6] byl ošetřen kombinovaným oxidačním činidlem (chlorové vápno + vřeháný vzduch). Účinek oxidačních činidel se hodnotil měřením absorpce ve viditelné oblasti spektra při λ 460 nm. Výsledky pokusu jsou uvedeny v tab. III. Na základě analýzy získaných experimentálních údajů lze učinit následující závěry:

- Po zahřívání roztoku melasy stoupla jeho absorpce z 0,31 na 0,43, což svědčí o tom, že v melase pokračuje reakce tvorby barevných látek z redukcujících látek a jejich meziproductů a pokračuje kondenzace již dříve vytvořených.
- Probíhá klasická Wagnerova reakce oxidace manganistanem draselným [vzorky 2, 3] olefinových nebo alkadienových struktur v chromoforech již vytvořených barevných látek melasy, protože se snižuje absorpce ve viditelné oblasti u roztoků melas, upravených oxidačními činidly bez zahřívání. Je nejpravděpodobnější, že působení oxidačních činidel se projevuje ve štěpení násobných vazeb, což vede ke zkrácení konjugovaných řetězců chromoforů a následně k poklesu absorpce.

Je známo, že barevné látky cukrovarských produktů jsou polydisperzní. Pro posouzení vlivu oxidačních činidel na jejich různé frakce v melase (vysokomolekulární a nízkomolekulární) byly vzorky roztoků melasy, neošetřené oxidačními činidly [4] a ošetřené kombinovaným oxidačním činidlem (CaOCl_2 + vzdušný kyslík) [6] frakcionovány na gelu „Sephadex G-50“. Jako eluát byl použit 0,5% roztok chloridu sodného, rychlost eluování byla 1 ml/min. Každých 5 min se odebíraly frakce, ve kterých se určovala absorpce ve viditelné oblasti spektra při λ 460 nm a v ultrafialové oblasti při λ 260 nm. Získaný chromatogram (obr. 1.) svědčí o získání tří frakcí:

- frakci I (eluáty o celkovém objemu do 15 ml) tvoří barevné látky s molekulovou hmotností nad 10 000, charakterizované intenzivní absorpcí světla ve viditelné oblasti, která zřejmě tvoří jejich základní hmotnost. Pás UF-absorpce nemá zřetelné maximum, avšak v oblasti λ 260–280 nm je přesto zřejmá vodorovná část křivky (obr. 2.);
- frakci II (15 až 25 ml eluátu) tvoří barevné látky s molekulovou hmotností pod 5 000, charakterizované značně menší absorpcí světla ve viditelné oblasti; v ultrafialové oblasti spektra je pozorováno maximum velké intenzity (λ_{max} 265 nm) a vodorovná část křivky v oblasti λ 210 nm (obr. 2.). Konfigurace chromatogramu svědčí i o tom, že nejintenzivněji působí oxidační

Tab. II. Technologické ukazatele vzorků upravených šťáv

Ukazatel	Lehká šťáva bez použití oxidačního činidla	Šťávy upravené		
		CaOCl_2	O_2	CaOCl_2 + vzduch
Sušina (%)	14,2	14,2	14,2	14,1
Čistota (%)	90,2	90,2	90,5	90,4
Barva (λ 540 nm)	0,57	0,38	0,35	0,28
Odbarvací efekt (%)	–	33,3	38,6	50,9

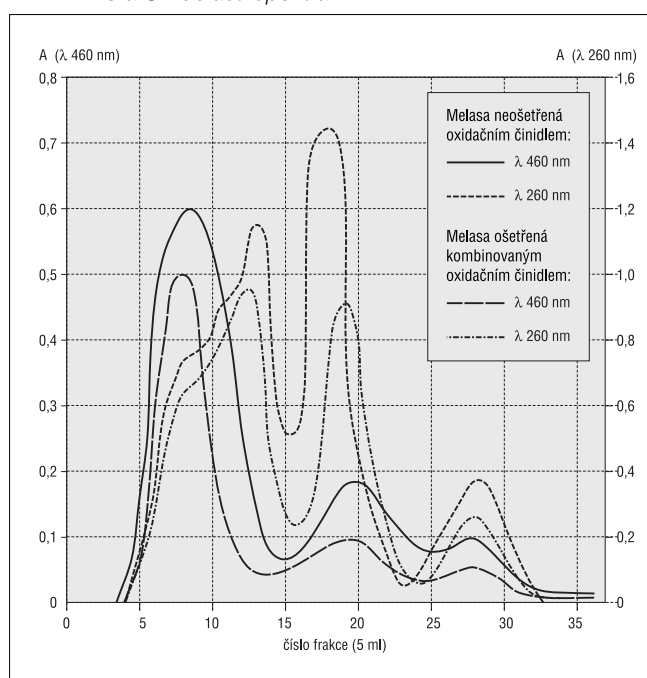
Tab. III. Vliv oxidačních činidel na absorpenci roztoků melasy (A) ve viditelné oblasti

Podmínky experimentu	Bez použití oxidačních činidel	Přídavek KMnO_4	Přídavek HBrO	Přídavek CaOCl_2	Přídavek CaOCl_2 + O_2
20 °C; 0,5 h prodlevy	0,31	0,26	0,26	–	–
95 °C; 1 h prodlevy	0,43	–	–	0,39	0,28

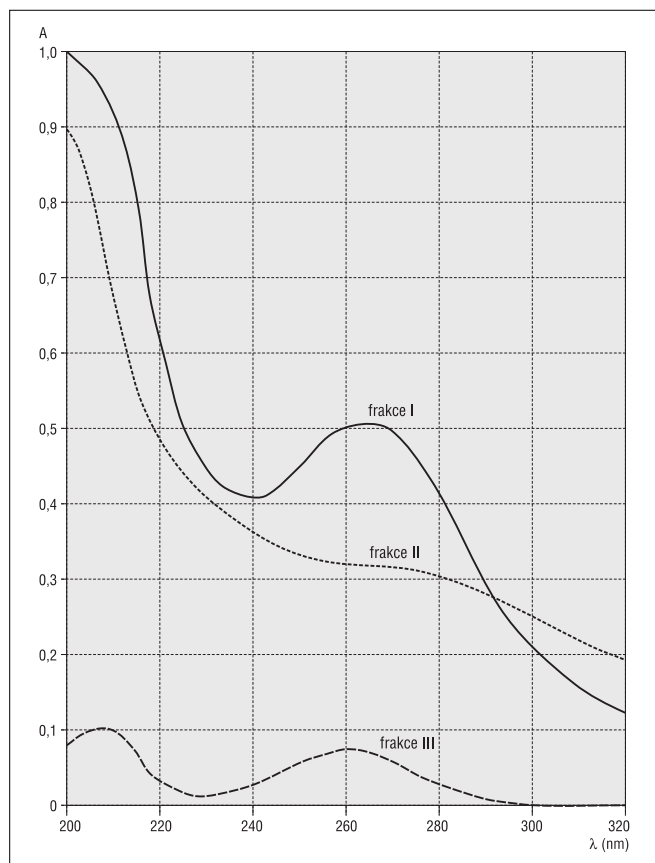
činidla na barevné látky II. frakce, v jejichž struktuře je obsažen největší počet násobných vazeb;

- frakce III s nejmenší molekulovou hmotností je slabě zbarvena žlutě s maximem absorpce při λ 260 nm, charakteristickým pro karbonylovou absorpci, obsahuje maximum absorpce při λ 210 nm, za které mohou být odpovědné nenasycené karboxylové sloučeniny. Snižování molekulové hmotnosti a intenzity absorpce světla ve viditelné oblasti frakcí II a III svědčí o tom, že barva melasy je určena vysokomolekulárními složkami, které zřejmě obsahují ve své struktuře fragmenty s dlouhými řetězci konjugovaných dvojných vazeb. Složky

Obr. 1. Absorbance (A) frakcí barevných látek melasy ve viditelné a UF-oblasti spektra



Obr. 2. UF-spektra absorpce barevných látek (A) z melasy



s menší molekulovou hmotností mají významně menší příspěvek. Jejich intenzivní absorpce světla v UF-spektru svědčí o přítomnosti funkčních skupin, schopných dalších reakcí kondenzace.

Na chromatogramu (obr. 1.) lze též pozorovat snížení intenzity absorpce světla ve viditelné oblasti spektra všech tří frakcí barevných látek z roztoků melasy, ošetřených kombinovaným oxidačním činidlem (CaOCl_2 + vzdušný kyslík). To svědčí o tom, že nízkomolekulární barevné látky jsou také vystaveny přeměně působením oxidačních činidel. Srovnávací analýzy Rama-

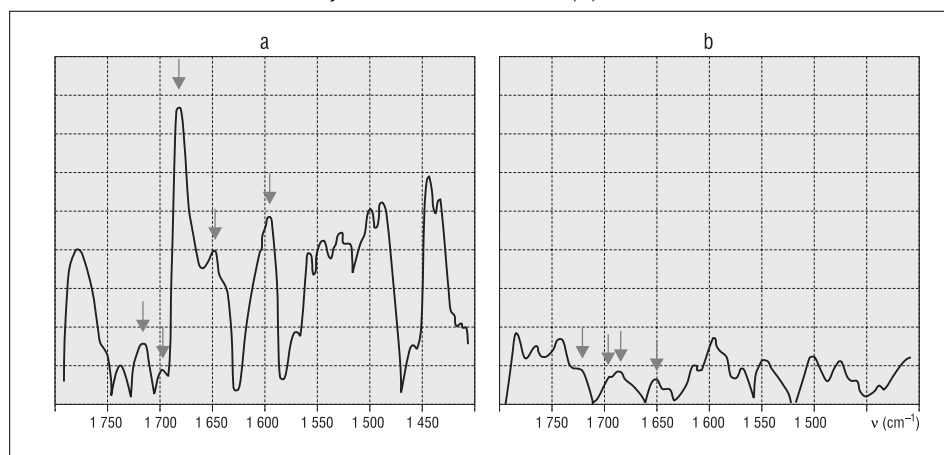
nova spektra vysokomolekulárních frakcí neošetřených oxidačními činidly a ošetřených směsí CaOCl_2 + vzdušný kyslík (obr. 3.) dává dodatečnou informaci o vlivu kombinovaného oxidačního činidla na strukturální fragmenty vysokomolekulárních komponent barevných látek melasy. V Ramanově spektru roztoku melasy neošetřeného oxidačním činidlem jsou pozorovány dva slabé pásy karbonylové absorpce 1718 a 1700 cm^{-1} , podmíněné přítomností karboxylových skupin, které se nacházejí v konjugaci s násobnou vazbou (barevné látky se pohybují směrem k anodě vlivem přítomnosti karboxylových skupin). Intenzivní absorpce světla v oblasti 1680 cm^{-1} může být potvrzením přítomnosti etylenových vazeb; pásy 1650 a 1600 cm^{-1} jsou spojeny s valenčními vibracemi $\text{C}=\text{C}$ vazeb dienových struktur. Působením oxidační směsi na roztoky melasy se značně snižuje intenzita absorpčních pásů v oblasti etylenových vazeb (obr. 3b). Pás karbonylové absorpce (1718 cm^{-1}) se posunuje směrem k větším frekvencím (1726 cm^{-1}), pak se jeho intenzita poněkud zmenšuje, avšak absorpce při asi 1700 cm^{-1} se nemění. Podobné změny charakteristické absorpce světla roztoky melasy, ošetřeny oxidačním činidlem, připouští především možnost vzájemného působení oxidačního činidla se strukturálními štěpy, které obsahují dvojně vazby $\text{C}=\text{C}$. Následkem působení oxidačního činidla zřejmě dochází k tvorbě sloučenin s menším množstvím izolovaných a konjugovaných dvojných vazeb.

Při sledování účinku různých oxidačních činidel na obsah barevných látek za nepřítomnosti meziproductů, které se vytvářejí při rozpadu monosacharidů, bylo nutné předem je oddělit z roztoku melasy. Pokusy s pěti vzorky se prováděly při pokojové teplotě. Vzorek bez ošetření oxidačními činidly [1] se ponechal jako kontrolní; ke vzorku [2] se přidal 2% roztok KMnO_4 , ke vzorku [3] se přidal 3% vodný roztok HBrO_2 , ke vzorku [4] se přidal 0,02% roztok CaOCl_2 , ke vzorku [5] se přidal 0,02% roztok CaOCl_2 a vhněl se vzduchem. Byl sledován průběh reakce odbarvování, měřila se absorbance v ultrafialové a viditelné oblasti spektra (λ 460 nm) za 0,5 h a 24 h (tab. IV.).

Jak ukazují experimentální údaje, oxidační činidla skutečně vzájemně reagují s barevnými látkami melasy a nejsilnější odbarvovací účinek byl pozorován u oxidačního činidla – chlorového vápna se současným vhnáním vzduchu.

V ultrafialových spektrech (obr. 4.) barevných látek ošetřených oxidačními činidly byl pozorován největší pokles absorbance u roztoku ošetřeného kombinovaným oxidačním činidlem.

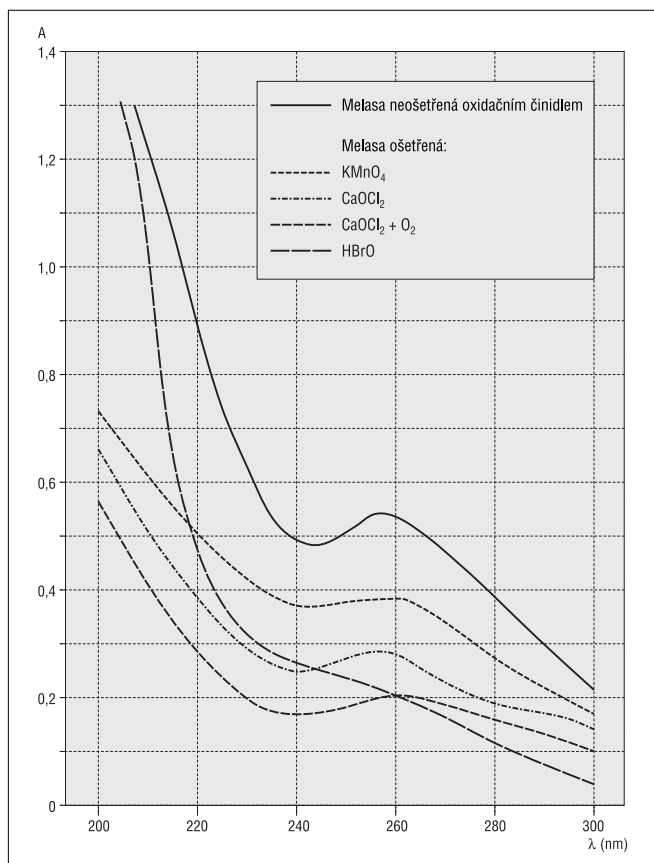
Obr. 3. Ramanova spektra frakce I barevných látek melasy neošetřené oxidačním činidlem (a) a ošetřené kombinovaným oxidačním činidlem (b)



Závěr

1. Oxidační činidla reagují s násobnými vazbami chromoforových struktur barevných látek vytvořených při výrobě cukru.
2. Velmi účinným odbarvovacím činidlem se ukázalo kombinované oxidační činidlo – směs chlorového vápna a vzdušného kyslíku.
3. Na základě uvedených výsledků pokusů lze doporučit tento způsob k odbarvování klerů při výrobě řepného cukru, stejně jako při zpracování třtinového surového cukru.

Obr. 4. UF-spektra absorpce barevných látek z melasy



Souhrn

Byly studovány metody snížení obsahu barevných látek v cukerných roztocích. Účinný odbarvovací efekt prokázala oxidační činidla, která reagují s násobnými vazbami chromoforových struktur barevných látek. V článku je popsán účinek kombinovaného oxidačního činidla – chlorového vápna a vzdušného kyslíku.

Literatura

- BOBRIVNYK L. D., KOTELNIKOVA L. P.: *Issledovanie chimizmu ingibirovanija obrazovanija krasjaščich veščestv iz glicerinovogo aldegida i dioksiacetona sulfitom natrija*. Referativnaja informacija o zakončennych naučno-issledovatel'skich rabotach v vuzach USSR. Kijev: Vyšča škola, 1974, s. 30.
- VALTER V.: Vlastnosti barviv vznikajících při výrobě cukru. *Listy cukrov.*, 82, 1966 (1), s. 13–23.
- TICHÁ B., FRIML M.: Odbarvování cukerných šťáv oxidačními činidly. *Listy cukrov.*, 83, 1967 (2), s. 30–35.
- BUGAJENKO I. F., BULGAKOVA I. P.: Dejstvije oksiditelej i vosstanovitelej na otdelnyje grupy krasjaščich veščestv. *Sachar. Prom.*, 1971 (4), s. 25–27.
- SCHWICK R.: Die Zerstörung des Invertzuckers während der Saftreinigung. *Zuckerind.*, 1973 (26), s. 412–416.
- ZAORSKA H.: Proby napowietrzania soku w nawapniaczu glównym. *Gaz. cukrown.*, 84, 1976 (11), s. 248–250.
- BOBRIVNYK L. D., CHORUNŽAJA L. V.: Organičeskije kisloty, obrazujuščijesja pri raspade gljukozy v ščeločnoj srede. *Izvestija vuzov. Pišč. Technol.*, 1983 (3), s. 50–53.
- RUDENKO I. M.: Dija kysnju povitřja jak oksynyka v modelnij systemi D-gljukoza/glicyn. *Naukovi praci UDUCHT*, 1999 (5), s. 111–113.
- AO 1121290 SSSR. Sposob očistki diffuzionnogo soka (Bobrivnyk L. D. et al.) Publ. 30. 10. 84. *Bjulleť izobretenij* 40.

Tab. IV. Absorbance roztoků barviv ve viditelné oblasti

Podmínky experimentu	Absorbance barevných látek (A) bez použití oxidačního činidla	Absorbance barevných látek (A) ošetřených oxidačními činidly			
		KMnO ₄	HBrO	CaOCl ₂	CaOCl ₂ + O ₂
20 °C; 0,5 h prodlevy	0,54	0,30	0,36	0,23	0,12
20 °C; 24 h prodlevy	0,53	0,27	0,09	0,13	0,08

Bobrivnyk L. D., Rudenko V. M., Sovershenna I. O.: Effect of oxidizers on coloured substances of sugar production

The main methods of colour decreasing of juices and syrup in sugar production are observed. An effective method of inhibition of colour formation in limed juice is described.

The appraisal of decolourizative capability on new inhibitor (combinative oxidizer: chlorinated lime + oxygen) is done. The application of combinative oxidizer during raw juice defecation provides the obtaining of syrup, white and yellow sugars of much lesser colority. Possible mechanism of decolourizative effect of combine oxidizer is described.

Kontaktní adresa – Contact address:

Leonid Bobrivnyk, 125 Beach 19th Street, Apt. 4C, Far Rockaway, New York, NY 11691, USA, e-mail: leonid2002.11@netzero.net

Několik poznámek recenzenta k problému

Sdělení popisuje jeden ze známých oxidačních způsobů snížení obsahu barevných látek v technických cukerných roztocích přidávkou chlomanu vápenatého za prohánění vzduchu systémem. Kladné výsledky byly ověřeny s jednou řadou modelových roztoků, s jednou lehkou šťávou získanou epurací v laboratoři a s odbarvováním silně zředěných vodných roztoků melasy. Chloman vápenatý se používal pro tento účel již před sto lety v třtinovém cukrovarnictví v kombinaci se srážecím (Sucro-Blanc-Proces). U nás byl zkoušen před padesáti lety a bylo zjištěno, že barviva obsahující dusík se tímto postupem odbarvují několikanásobně obtížněji, než barviva karamelového typu a proto byla doporučena kombinace chlorové vápno + některý sorbent. Při použití jakýchkoli oxidačních činidel je vždy třeba velmi úzkostlivě sledovat pokles pH, aby nedošlo k inverzi sacharosy a to je i jeden z důvodů proč se tyto postupy neudržely v řepném cukrovarnictví, proti třtinovému. Jediný nadějný postup bylo užití peroxidu vápenatého (cukrovary Vlčkovce, Nitra 1962), kde oxidace probíhala v alkalickém prostředí, ale činidlo, připravované elektrolyticky, bylo drahé. Zavedení výkonných odstředivek s vysokým separačním efektem do cukrovarnictví, postupně odbarvovací procesy, kdy se do roztoků cukru přidávala oxidační činidla, a jsou jich v literatuře uváděny desítky, prakticky zlikvidovalo. Přispěly k tomu i přísnější předpisy pro aplikaci různých cizích látek při výrobě potravin, resp. nebezpečí, že některé produkty oxidace necukrů ve šťávách mohou projít až do výsledného produktu – bílého cukru.

Karel Číž