

Použití oxidačních činidel k odbarvování klérů

APPLICATION OF OXIDIZERS FOR DECOLORIZATION OF RAW SYRUP

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

Surový třtinový cukr, který se zpracovává rafinací na bílý cukr, obsahuje značné množství barevných látek a sloučenin, které jsou schopné se při zpracování suroviny měnit. Kvalita bílého cukru a výtěžnost je podmíněna především kvalitou epurace.

Jak bylo prokázáno pokusy (1, 2, 3), jsou oxidační činidla účinnými odbarvovacími a inhibičními činidly a tím je jejich užití při rafinaci surového třtinového cukru zcela zdůvodněno.

Obsah barevných látek je v meziproduktech v tomto sledu: klér ze surového cukru > první odtok od cukroviny A > šířený klér ze surového cukru > klér z cukru cukroviny B. Proto je účelné odbarvovat oxidačními činidly již klér ze surového cukru, obsahující nejvyšší množství barevných látek. Je známo, že taková oxidační činidla jako je kyslík, chlorové vápno aktivně reagují v alkalickém prostředí. Proto je úsek čerění kléru nejvhodnějším technologickým místem pro aplikaci oxidačního činidla.

Pokusy s použitím kombinovaného oxidačního činidla (chlorové vápno a vzdušný kyslík) k odbarvení kléru byly provedeny s kubánským surovým cukrem, zpracovávaným v Salivonkovském cukrovaru na Ukrajině. Základní technologické ukazatele zpracovávaného surového cukru jsou uvedeny v tab. I.

Vápnem čerěný klér ze surového cukru byl rozdělen do tří vzorků a každý vzorek se zahřívával 15 minut ve vodní lázni ($t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$). Během zahřívání se vzorek [1] ponechal jako kontrolní, do druhého vzorku [2] se přidávalo chlorové vápno v množství 0,2 % na hm. kléru, do třetího [3] se přidávalo také 0,2 % CaOCl_2 a vhněl se vzduch. Po zahřívání se všechny tři vzorky saturovaly na pH 8,5 a filtrovaly. Ve filtrovaných vzorcích se měřila absorbance A, jako míra obsahu barevných látek při $\lambda\ 490\text{ nm}$ a stanovoval se obsah vápenatých solí komplexo-

metrickou metodou. Získané technologické ukazatele filtrovaných klérů jsou uvedeny v tab. II. Jak vyplývá z výsledků, ošetření kléru kombinovaným oxidačním činidlem je účinným způsobem jeho odbarvování (49,5 %), obsah vápenatých solí při tom zůstává prakticky beze změn.

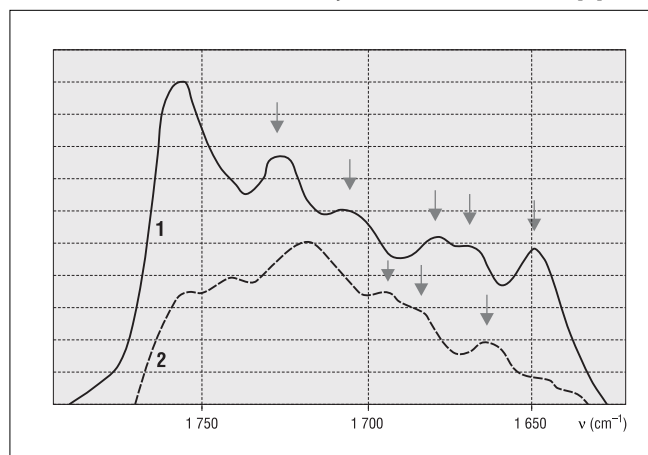
Ramanova spektra kontrolního roztoku bez ošetření oxidačním činidlem jsou charakterizována intenzivními charakteristickými absorpčními pásy různého typu karbonylových skupin ($1\ 735 - 1\ 710\text{ cm}^{-1}$) a etylenových vazeb ($1\ 682, 1\ 673$ a $1\ 650\text{ cm}^{-1}$), obr. 1. Po působení kombinovaného oxidačního činidla se v Ramanově spektru vzorku [2] absorpční pásy etylenových vazeb posunuly na stranu velkých frekvencí ($1\ 697, 1\ 684$ a $1\ 669\text{ cm}^{-1}$) a jejich integrální intenzita se zřetelně snížila, což potvrzuje zničení části C=C vazeb (snížením množství C=C vazeb se pásy valenčních vibrací posunují na stranu velkých frekvencí). Podle toho lze uvažovat, že snížení obsahu barevných látek roztoků je projevem oxidačního působení na násobné vazby, vedoucímu k dvojímu výsledku. Za prvé, oxidace části násobných vazeb způsobuje snížení množství štěpů, obsahujících konjugované vazby, což vede ke snížení intenzity absorpce. Za druhé, není vyloučeno, že část násobných vazeb se štěpí a vytvářejí se barevné látky s menší molekulovou hmotností, pro které je charakteristické snížení intenzity absorpce ve viditelné oblasti spektra.

Ke stanovení optimální doby působení oxidačního činidla na roztoky kléru, byl čerěný klér rozdělen na šest vzorků. První vzorek [1] byl ponechán jako kontrolní, ke vzorku [2] se po dobu pěti minut zahřívání přidávalo chlorové vápno a vhněl

Tab. I. Základní technologické ukazatele surového cukru

Ukazatel	Surový cukr
Polarizace (%)	97,22
Vlhkost (%)	0,79
Obsah necukrů (%)	2,01
Obsah redukcujících látek (%)	0,86
Obsah popela (uhličitanového) (%)	0,42
Obsah celkového dusíku (%)	0,021
Obsah „kolidů“ (%)	0,78
Obsah organických kyselin (mg-ekv/100 suš.)	1,2
Obsah aminokyselin (mg-ekv/100 suš.)	1,2
Barva (jednotky Stammera)	29

Obr. 1. Ramanova spektra čerěného kléru [1] a čerěného kléru ošetřeného kombinovaným oxidačním činidlem [2]



vzduch. Ostatní vzorky [3, 4, 5, 6] byly zpracovány obdobně 10, 12, 15 a 20 min. Všechny vzorky byly ošetřeny oxidačním činidlem při teplotě 85 °C, potom se filtrovaly a měřila se absorbance. Výsledky pokusu jsou uvedeny v tab. III.

Jak vyplývá z výsledků, největšího účinku odbarvení se dosáhne při působení zkoušeného oxidačního činidla na klér po dobu 10 až 15 min. Je zřejmé, že prodloužení doby jeho působení v silně alkalickém prostředí na více než 15 minut způsobí tvorbu většího množství fragmentů vzniklých štěpením, které reagují s volnými aminokyselinami a peptidy, tím vytvářejí nové chromofory a celkově vlastně snižují účinek odbarvování. Podobný jev lze pozorovat, jestliže se použije celá dávka chlorového vápna najednou (proběhne efekt „šokové oxidace“), což snižuje odbarvací účinek a zvýší obsah vápenatých solí v odbarvovaném roztoku. Proto je nutné postupné a rovnoměrné dávkování oxidačního činidla.

Vzhledem k tomu, že klér obsahuje polydisperzní barviva, bylo provedeno jejich chromatografické dělení z kléru neošetřeného oxidačním činidlem [vzorek 1] a ošetřeného oxidačním činidlem po dobu 10 minut [vzorek 2] za účelem stanovení vlivu oxidačního činidla na barevné látky různé disperzity. Vzorky byly vneseny na kolonu, naplněnou gelem „Sephadex G-50“ a byly eluovány 0,15% roztokem chloridu sodného. Získaly se tři frakce (obr. 2.):

- frakce I (odběr eluátu 5–15 ml),
- frakce II (odběr eluátu 15–25 ml),
- frakce III (odběr eluátu 25–35 ml).

V každé frakci byla stanovena absorbance ve viditelné oblasti spektra $\lambda = 460$ nm. Poloha vrcholů a intenzita každé z frakcí se změnila ve vzorku kléru, ošetřeného oxidačním činidlem ve srovnání se vzorkem neošetřeným oxidačním činidlem. Za prvé, došlo ke snížení absorbance každé frakce, za druhé, je pozorován posun polohy maxima výstupu doprava, což svědčí o snížení molekulové hmotnosti v každé frakci po ošetření oxidačním činidlem. Štěpení násobných vazeb a hluboká oxidace vytvářejících se štěpů napomáhají tvorbě nových barevných látek aniontového charakteru. To přesvědčivě dokazují intenzivní valenční vibrace v Ramanově spektru vzorku [2] s maximem 1 720 a 1 700 cm^{-1} (obr. 1.) podmíněné přítomností karboxylových skupin ve spojení s násobnými vazbami. Tyto barevné látky se intenzivně sorbují kladně nabitou sraženinou uhličitanu vápenatého (5, 6, 7), která se tvoří při saturaci čerého kléru. Sorpce nově vytvořených barevných látek je určitým přínosem do celkového efektu odbarvování klérů, podmíněného působením oxidačního činidla.

Pro stanovení optimální dávky chlorového vápna byl čerý klér (sušina 56,0 %, pH 11,8) rozdělen na šest vzorků. Do vzorku [1] nebylo přidáno oxidační činidlo. Do ostatních pěti vzorků byla přidána tato množství chlorového vápna: 0,05; 0,10; 0,25; 0,50; 0,70 % na hm. kléru. Ošetření čerého kléru oxidačním činidlem se provádělo po dobu 15 min při 85 °C za stálého vhánění vzduchu a rovnoměrně přiváděného chlorového vápna do všech vzorků. Po ukončení ošetření oxidačním činidlem se vzorky kléru saturovaly na hodnotu pH 8,5 a filtrovaly. Ve všech filtrovaných vzorcích se určovala absorbance ve viditelné

Tab. II. Technologické ukazatele filtrovaného saturovaného kléru

Ukazatel	Klér bez oxidačního činidla	Klér ošetřený CaOCl_2	Klér ošetřený CaOCl_2 + vzduch
Barva (A)	0,371	0,263	0,187
Snížení barvy (%)	–	28,9	49,5
Obsah vápenatých solí na hm. kléru (% CaO)	0,170	0,158	0,180
Obsah váp. solí na hm. 100 % sušiny (% CaO)	0,330	0,283	0,330

Tab. III. Snížení barvy kléru v závislosti na době působení oxidačního činidla

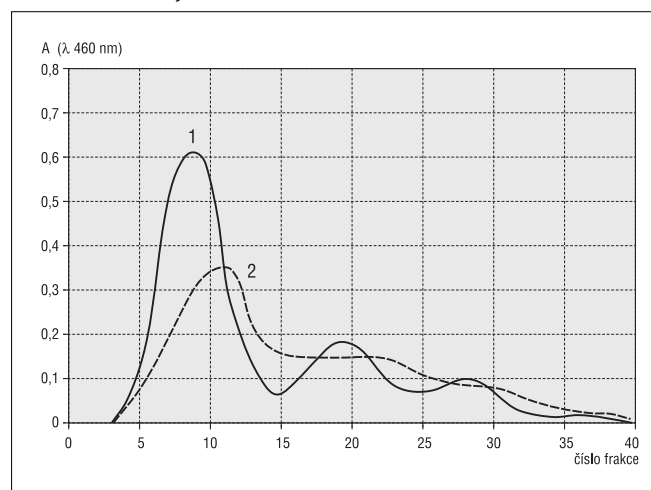
Ukazatel	Klér bez oxidačního činidla	Klér ošetřený oxidačním činidlem (min)				
		5	10	12	15	20
Barva (A), λ 490 nm	0,83	0,52	0,46	0,45	0,44	0,56
Snížení barvy (%)	–	37,4	44,6	45,8	47,0	32,5

Tab. IV. Charakteristika saturovaných vzorků kléru

Ukazatel	Kontrolní vzorek	Vzorky ošetřené oxidačním činidlem s množstvím chlorového vápna (%)				
		0,05	0,10	0,25	0,50	0,07
Barva (A), λ 490 nm	0,438	0,290	0,250	0,220	0,230	0,320
Snížení barvy (%)	–	33,8	42,9	49,7	47,5	26,9
Kvocient čistoty (%)	94,0	94,0	94,1	94,1	94,1	94,1
Obsah váp. solí (% CaO):						
- na hm. roztoku	0,18	0,13	0,13	0,17	0,19	0,21
- na hm. sušiny	0,33	0,23	0,25	0,32	0,35	0,37

oblasti při $\lambda = 490$ nm, stanovil se kvocient čistoty, obsah vápenatých solí a hodnotila se změna srovnáním s kontrolním vzorkem [1]. Výsledky pokusu jsou uvedeny v tab. IV.

Obr. 2. Rozdělení barevných látek na gelu „Sephadex G-50“ z čerého kléru neošetřeného [1] a ošetřeného [2] kombinovaným oxidačním činidlem



Výsledky pokusů ukazují, že nejvyššího účinku odbarvování se dosahuje při dávkách chlorového vápna v rozmezí 0,10 až 0,25 % na hm. kléru. V takovém případě se barva kléru snižuje o 40 až 50 %, obsah vápenatých solí se nemění, prakticky se nemění ani kvocient čistoty kléru. Dokonce již při množství chlorového vápna 0,05 % na hm. kléru se dosahuje značného účinku odbarvení, více než 30 %.

Závěr

1. Byly stanoveny technologické parametry a způsoby odbarvování kléru ze třtinového surového cukru při použití kombinovaného oxidačního činidla: chlorové vápno (optimálně 0,10 až 0,25 % hm. kléru) + vzdušný kyslík.
2. Odbarvovací účinek tohoto kombinovaného oxidačního činidla způsobuje především rozrušování chromoforových struktur vysokomolekulární frakce barevných látek obsažených v surovém cukru. Tento postup umožňuje snížit náklady na sorbenty při rafinaci surového cukru.

Souhrn

Byly stanoveny technologické parametry odbarvování kléru ze třtinového surového cukru při použití kombinovaného oxidačního činidla (chlorového vápna a vzdušného kyslíku) a byla studována chemická transformace barevných látek vlivem oxidačního efektu.

Literatura

1. BUGAJENKO I. F., BULGAKOVA I. P.: Dejstvije oksislitelej i vosstanovitelej na otdelnyje grupy krasjaščich veščestv. *Sachar. Prom.*, 1971 (4), s. 25–27.

2. SCHIWECK H.: Invert sugar degradation during juice purification in presence of atmospheric oxygen. *Zucker*, 1975 (28), s. 670–674.
3. BOBROVNIK L. D., CHORUNŽAJA L. V.: Kinetika raspada glukozy i fruktozy v ščeločnoj srede pod dejstvijem kisloroda. *Izvestija vuzov. Pišč. Technol.*, 1988 (4), s. 50–53.
4. BOBROVNIK L. D., RUDENKO V. N., SOVERŠENNA I. O.: Dejstvije oksislitelej na krasjaščije veščestva sacharnogo proizvodstva. *Listy cukrov. a řep.*, 124, 2008 (7/8), s. 208–211.
5. KOHN R., VAŠÁTKO J.: Elektrochemie epurácie repnej šťavy. *Listy cukrov.*, 73, 1957 (7), s. 159–163.
6. RATHJE W., DELAVIER H. G., GELEN H.: Der Calciumcarbonatniederschlag als Anionenaustauscher, *Zuckerind.*, 1966 (7), s. 386–392.
7. BOBROVNIK L. D., SEMENENKO V. Z.: Issledovanije elektrokinetičeskogo potenciala CaCO₃. *Izvestija vuzov. Pišč. Technol.*, 1974 (1), s. 161–162.

Bobrivnyk L. D., Rudenko V. M., Sovershenna I. O.: Application of oxidizers for decolourization of raw syrup

The use of the combinative oxidizer in the treatment of cane raw sugar is given. The point of oxidizer introduction into technological process is grounded. The technological parameters of raw syrup treatment by oxidizer are established.

The character of chemical transformation of colorants under combinative oxidizer effect is given.

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