

Aplikácia solí hliníka v cukrovarskej analytike a technológii

GABRIELA HALÁSOVÁ—ANNA PAŠÁKOVÁ—MIHALIAKOVÁ

Súhrn. Sledoval sa vplyv čírenia síranom a chloridom hlinitým na stanovenie obsahu cukru v repe, vo vysladených rezkoch a v ľahkej šťave. Dosiahli sa výsledky, ktoré sa zhodujú s výsledkami dosiahnutými po čírení zásaditým octanom olovnatým. Hodnoty polarizácie sú pri čírení solami Al^{3+} vyššie o niekoľko stotín percenta. Na úpravu vody použitej na extrakciu cukru z repných rezkov sa tiež aplikoval síran hlinitý koncentrácie 0,05 %, 0,08 % a 0,12 % na hmotnosť rezkov, čím sa zvýšil kvocient čistoty difúznej šťavy, znížil sa obsah koloidných látok v difúznej a ľahkej šťave a farba ľahkej šťavy bola bledšia.

Medzi najstaršie pokusy použiť zlúčeniny hliníka ako číriace činidlo patria práce Scheiblera a Degenera z r. 1885 a 1886 s Al_2O_3 . Kohlrausch r. 1872 podrobne skúmal účinok síranu hlinitého na roztoky cukru čírené octanom olovnatým. Túto kombináciu dvoch číridiel používal v roztokoch cukrovarských produktov vysokej čistoty, ako sú napr. rafinády. Gonnerman vo svojich pokusoch skúmal vplyv $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ na zmenu hodnoty polarizácie sacharózy a zistil, že sa nemení. Na tieto prvé pokusy použitia solí hliníka poukázali Nachmanovič a Berman [1] vo svojej monografii na tému čírenia roztokov sacharózy v cukrovarskej analytike. Deer [2] vypracoval metódu dvojitej neutrálnej polarizácie, pri ktorej na čírenie použil síran hlinitý v kombinácii s nasýteným roztokom $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Avšak použitie hlinitých solí na čírenie cukorných roztokov sa v praxi dlhší čas nepoužívalo, pretože sa vyskytli problémy pri stanovení sacharózy vizuálnymi polarimetrami vo filtrátoch sfarbených slabo dožltá po čírení hlinitými soľami. Zavedenie moderných automatických polarietrov do praxe túto nevýhodu odstránilo, a tak sa v 70. rokoch opäť objavili v literatúre práce o čírení soľami hliníka, napr. Lipec a kol. [3, 4] v ZSSR používali na čírenie pri stanovení sacharózy v repe metódou studenej vodnej

Doc. Ing. Gabriela Halášová, CSc., Katedra chémie a technológie sacharidov a potravín, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

Ing. Anna Mašáková-Mihaliaková, Cukrovarský priemysel, š.p., Výskumno-vývojový ústav, koncernová účelová organizácia, nábrežie arm. gen. L. Svobodu 54, 814 66 Bratislava.

digescie síran a chlorid hlinitý. Pripravili roztoky týchto solí koncentrácie 0,9—1,0 g v 1000 cm³ vody. Zistili minimálne odchýlky v porovnaní s klasickým čírením octanom olovnatým. Burba a Puszcz [5] sa zamerali na použitie chloridu hlinitého. Zistili, že filtračná rýchlosť zrazeniny bola menšia ako pri použití octanu olovnateho. Inverziu sacharózy vo filtráte nepozorovali ani po dlhšom státi roztoku, hoci hlinité soli znižujú hodnotu pH filtrátu. Tjebbes [6] použil úspešne ako čiridlo chlorid hlinitý v kombinácii s Ca(OH)₂. Podobne pracoval aj Lew [7]. Kubiak [8] podrobne skúmal vplyv solí hliníka na koaguláciu koloidov surových repných štiav. Použitie AlCl₃ v USA overovali Martin a kol. [9]. Aj ICUMSA [10] odporúča pokračovať v prácach o využití solí hliníka na čírenie cukorných roztokov namiesto octanu olovnateho.

Aplikáciou solí hliníka v cukrovarskej technológii sa zaoberajú Navrockij a kol. [11] a Šalatonov a kol. [12] v ZSSR a u nás vo VÚC Mihaliaková a kol. [13]. Všetci dokazujú pozitívny vplyv zlúčenín Al³⁺ na čistenie štiav. Hlinité soli sa tu uplatňujú v kombinácii s Ca(OH)₂ ako výborné koagulačné činidlá, najmä pre koloidné látky (s negatívnym nábojom) a odsorbenty farebných látok (kyslej povahy).

Materiál a metódy

Na pokusy sme použili cukrovú repu z cukrovaru P. Jilemnického, š. p., Trnava. Obsah cukru v repe, vo vysladených repných rezkoch a v ľahkej šťave sme stanovili podľa jednotných predpisov platných pre kontrolu cukrovarskej výroby v ČSFR [14]. Na čírenie sa podľa nich používa roztok zásaditého octanu olovnateho. Podobne sme stanovili obsah cukru v týchto produktoch použitím roztoku Al₂(SO₄)₃ · 18 H₂O, p. a., koncentrácie 1 g v 1000 cm³ vody a roztoku AlCl₃, p. a., koncentrácie 1 g v 100 cm³ vody a roztoku AlCl₃, p. a., tej istej koncentrácie. Prídavok roztokov AlCl₃ a Al₂(SO₄)₃ bol 356,4 cm³. Polarizáciu sme stanovili automatickým polarimetrom Polamat A (Carl Zeiss, Jena).

V druhej časti práce sme porovnávali spôsob získania difúznej šťavy klasickým spôsobom, aký sa používa v cukrovaroch. Rezky sme extrahovali vo vodnom kúpeli 1 hodinu pri teplote 70—72 °C za miešania. Odfah bol 150 %. Po vychladení na 50 °C sme rezky oddelili od šťavy prelisovaním cez plachietku. Pri práci so síranom hlinitým sme do vody na extrakciu cukru pridávali 0,05, 0,08 a 0,12 % Al₂(SO₄)₃ na hmotnosť repných rezkov. Rozbor takto získanej šťavy sme robili podľa uvedených návodov [14]. Štavu sme čírlili vápenným mliekom. Predčírlili sme ju poloteplým spôsobom podľa Dědka a Vašátka [15] prídavkom vápenného mlieka v množstve 0,35 % CaO na objem difúznej šťavy.

Dočírili sme šťavu jednorazovo pri teplote 85 °C prídavkom 1,15 % CaO. Po 1. saturácii pri 85 °C na optimálnu alkalitu 0,08 % CaO sme sfiltrovanú šťavu podrobili 2. saturácii pri 95—98 °C na alkalitu 0,015—0,025 % CaO, potom sme ju varili 15—20 min pri 98—102 °C. Po filtrácii sme získali ľahkú šťavu. V nej sme urobili základné rozbery podľa [14]. Ľahkú šťavu sme zahustili odparovaním vo vákuovom odparovači na sacharizáciu 70—75 %, a tak sme získali ťažkú šťavu. Pokusy sme robili s každým prídavkom síranu hlinitého štyrikrát a z výsledkov sme urobili priemer. Výsledky sme porovnávali s klasickým spôsobom, bez prídavku síranu hlinitého.

Výsledky a diskusia

Tabuľka 1 uvádza obsah cukru v repe stanovený použitím skúmaného činidla, roztoku $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ koncentrácie 1 g v 1000 cm^3 . Výsledky z 9 paralelných stanovení sa porovnávali s rovnakým počtom stanovení obsahu cukru za použitia roztoku zásaditého octanu olovnatého ako čiridla. Síran a chlorid hlinitý ako soli Al^{3+} a silných kyselín silne hydrolyzujú vo vodných roztokoch [16]:



Podobne ako pri octane aj tu dochádza k interakcii medzi zlúženinami hliníka a adsorbovanými látkami pomocou OH skupín. Okrem toho tu vzniká aj hydroxid hlinitý, ktorý sa používa i vo forme koloidného roztoku na čírenie.

Výsledky, ktoré sme získali čírením so síranom hlinitým, zhodujú sa s výsledkami získanými čírením octanom olovnatým (tab. 2). Filtráty boli číre a dobre polarizovali. Rýchlosť filtrácie zrazeniny bola dostatočná. Pri všetkých stanoveniach relatívna smerodajná odchýlka je menšia ako 1, t. j., že stanovenia možno charakterizovať ako súbory s malými odchýlkami. Na obr. 1 je vyhodnotenie výsledkov získaných dvoma metódami pomocou grafickej Youdenovej metódy [17].

Tabuľka 1. Obsah cukru v repe stanovený metódou studenej digescie
Table 1. Sugar content in sugar-beet being determined by the method of cold digestion

Obsah cukru ¹ [%]		síran hlinitý ⁴		zásaditý octan olovnatý ³	
čírenie ²					
zásaditý octan olovnatý ³	síran hlinitý ⁴	<i>s</i>	<i>s_r</i> [%]	<i>s</i>	<i>s_r</i> [%]
13,40	13,41 ± 0,03	0,07	0,51	0,06	0,45
14,80	14,85 ± 0,03	0,08	0,51	0,06	0,41
15,30	15,33 ± 0,02	0,05	0,33	0,05	0,33
16,50	16,54 ± 0,02	0,05	0,31	0,05	0,30
zásaditý octan olovnatý ³	chlorid hlinitý ⁵	chlorid hlinitý ⁵		zásaditý octan olovnatý ³	
15,20	15,21 ± 0,02	0,06	0,40	0,06	0,39

1 — Sugar content, 2 — Clarifying, 3 — Basic lead acetate, 4 — Aluminium sulphate, 5 — Aluminium chloride.

Tabuľka 2. Obsah cukru vo vysladených rezkoch
Table 2. Sugar content in press slices

Obsah cukru ¹ [%]		s	s [%]	s	s _r [%]
čírenie ²					
zásaditý octan olovnatý ³	síran hlinitý ⁴	Pb ²⁺		Al ³⁺	
2,0	2,0	0,05	0,31	0,05	0,31

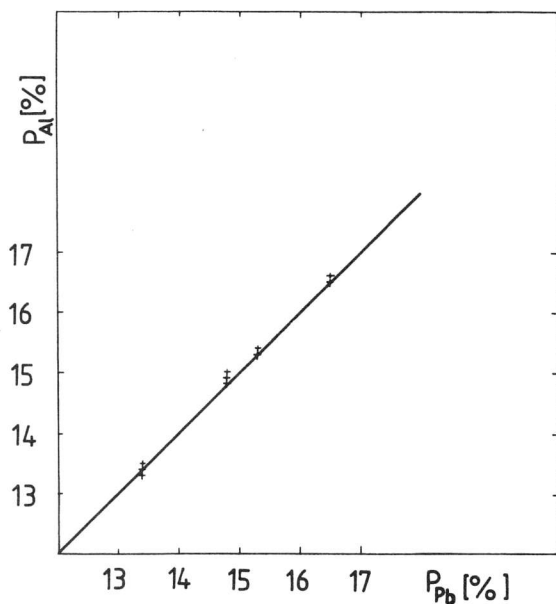
For 1—4 see Table 1.

Vyhodnotením pokusov metódou lineárnej regresie získame závislosť

$$P_{Al} = -0,0980 + 1,0087P_{Pb}, \quad r = 0,9999,$$

kde P_{Al} je koncentrácia sacharózy v repe v hmotnostných % po čírení síranom hlinitým, P_{Pb} po čírení zásaditým octanom olovnatým.

Pri ostatných pokusoch sa nám osvedčilo použiť soli Al^{3+} na stanovenie obsahu cukru vo vysladených rezkoch a v ľahkej šťave (tab. 3 a 4). Inverziu sacharózy vo filtráte sme nepozorovali ani po dlhšom státi po čírení síranom a chloridom hlinitým. Na stanovenie cukru vo vysladených repných rezkoch sme použili síran hlinitý v kombinácii s vápenným mliekom v množstve 10 cm³. Koncentrácia síranu hlinitého bola ako v predchádzajúcich stanoveniach. Na stanovenie sacharózy v ľahkej šťave sme odskúšali ako optimálnu koncentráciu síranu hlinitého 15 % roztok. Objem banky po navážení ľahkej šťavy sme



Obr. 1. Porovnanie stanovenia obsahu cukru v repe po vyčírení zásaditým octanom olovnatým a po vyčírení $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Os x — koncentrácia sacharózy v repe po vyčírení zásaditým octanom olovnatým P_{Pb} v %. Os y — koncentrácia sacharózy v repe po vyčírení $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ P_{Al} v %.

Fig. 1. The comparison of sugar content in sugar-beet after clarification with alkaline lead acetate or $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Axis x — concentration of saccharose in sugar-beet after clarifying with basic lead acetate P_{Pb} in %. Axis y — concentration of saccharose in sugar-beet after clarifying with $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ in %.

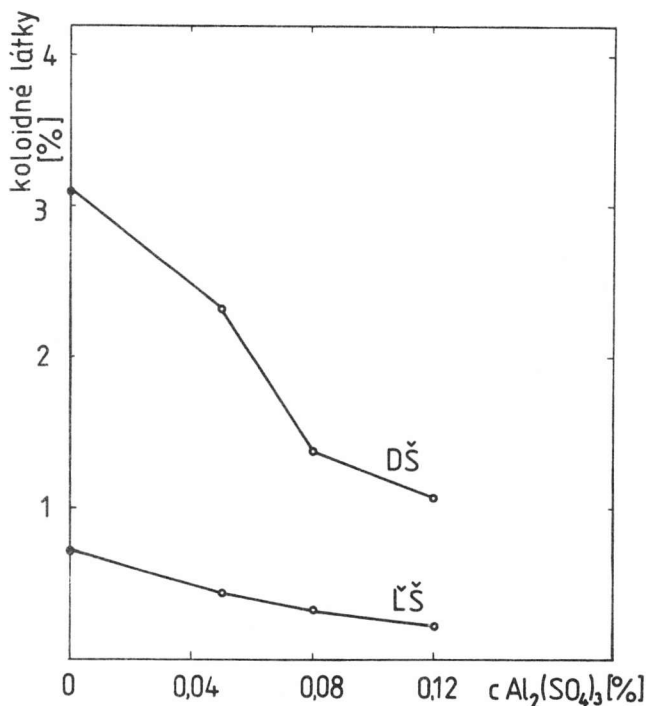
Tabuľka 3. Obsah cukru v ľahkej šťave
Table 3. Sugar content in thin juice

Obsah cukru ¹ [%]		s	s _r [%]	s	s _r [%]
čírenie ²					
zásaditý octan olovnatý ³	síran hlinitý ⁴	Pb ²⁺		Al ³⁺	
13,50	13,48	0,05	0,33	0,05	0,37

For 1—4 see Table 1.

doplnili týmto roztokom do 200 cm^3 . Filtrát po vyčírení bol slabožltej farby, dobre filtroval a polarizoval.

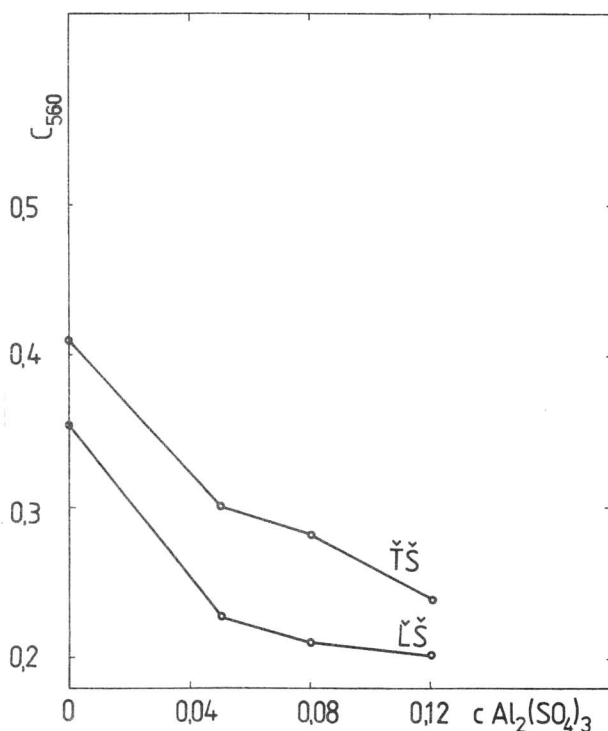
V druhej časti pokusov sme skúmali vplyv prídavku 0,05, 0,08 a 0,12 % síranu hlinitého na hmotnosť repných rezkov do vody použitej na extrakciu cukru z repy. Pozitívny vplyv sa prejavil najmä na znížení koncentrácie farebných látok vyjadrených ako hmotnostný zlomok, C_{560} (absorbančný index)



Obr. 2. Závislosť obsahu koloidných látok v difúznej a ľahkej šťave od prídavku $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Os x — koncentrácia $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ v % na hmotnosť rezkov. Os y — množstvo koloidných látok v %. DŠ — závislosť obsahu koloidných látok v difúznej šťave od prídavku $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, LŠ — závislosť obsahu koloidných látok v ľahkej šťave od prídavku $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Fig. 2. The dependence of colloidal matters contents in both raw juice and thin juice on the $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ addition. Axis x — concentration of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ in % calculated on cossettes weight. Axis y — quality of colloidal matters in % calculated on dry matter. DŠ — the dependence of colloidal matters contents in raw juice on $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ addition, LŠ — the dependence of colloidal matters contents in this juice on $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ addition.

v ľahkej a ťažkej šťave (obr. 3) a na zvýšení kvocientu čistoty difúznej šťavy Q (obr. 4). V súlade s údajmi v literatúre možno zvýšenie Q pripísať intracelulárnej koagulácii necukrov vnútri buniek cukrovej repy v procese extrakcie. Zo šťavy sa odstránia najmä bielkoviny tepelnou a chemickou denaturáciou. Už Vašátko [15] spomína prácu Lehmkuhla, ktorý r. 1901 použil síran hlinitý na odstraňovanie bielkovín z cukrovských štiav. Okrem toho síran hlinitý sterilizuje šťavu tým, že prítomné mikroorganizmy sa dostanú do zrazeniny spolu s koloidmi. Šťava sa stáva termostabilnou. Síran Al^{3+} pôsobí inhibične na invertázu prítomnú v difúznej šťave, čo zamedzí stratám cukru pri difúzii. Zníženie farby možno vysvetliť tak, že ióny Al^{3+} reagujú s ľahko oxidujúcimi

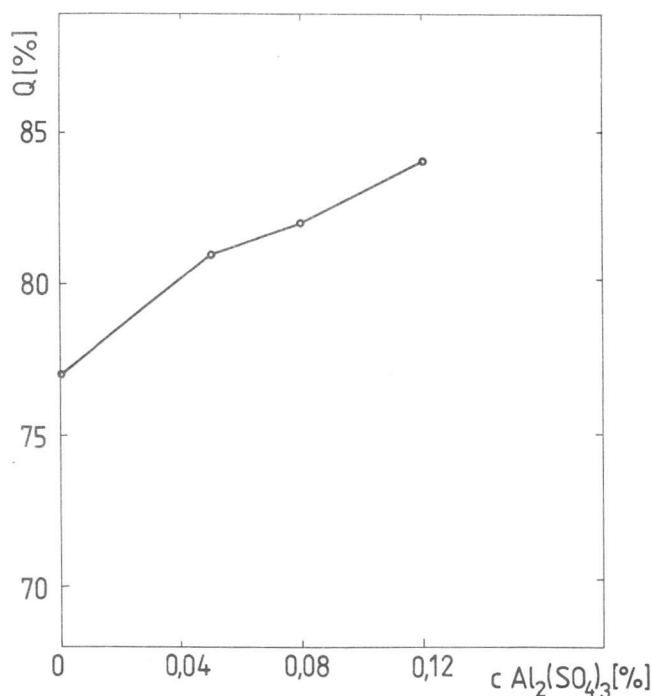


Obr. 3. Závislosť absorbančného indexu pri 560 nm C_{560} v ľahkej a ťažkej šťave od prídavku $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Os x — koncentrácia $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ v % na hmotnosť rezkov. Os y — C_{560} — absorbančný index vyjadrený ako hmotnostný zlomok. ĽŠ — závislosť C_{560} od prídavku $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ v ľahkej šťave, ŤŠ — závislosť C_{560} od prídavku $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ v ťažkej šťave.

Fig. 3. The dependence of absorbancy index at the wave length of 560 nm in both thin juice and thick juice on the $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ addition. Axis x — concentration of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ expressed in %, calculated on weight of cossettes. Axis y — C_{560} — absorbancy index expressed like a weight fraction. ĽŠ — the dependence of C_{560} on the $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ addition into thin juice, ŤŠ — the dependence of C_{560} on $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ addition into thick juice.

látkami na komplexné zlúčeniny. Tak reagujú napr. s tyrozínom a inhibujú tmavnutie štiav (obr. 2—4).

Z uvedených výsledkov vyplýva, že nahradenie octanu olovnatého solami hliníka je výhodné z hľadiska ekologického (odpady obsahujúce soli Pb znečisťujú životné prostredie), sú netoxické, lacnejšie, ich spotreba je menšia, pričom príprava čiridla je jednoduchá. Možno odporúčať aj úpravu vôd používaných na extrakciu cukru síranom hlinitým, pretože to má viaceré pozitívne dopady na technológiu výroby cukru.



Obr. 4. Závislosť kvocientu čistoty difúznej šťavy od prídavku $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Os x — koncentrácia $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ v % na hmotnosť rezkov. Os y — kvocient čistoty Q v %.

Fig. 4. The dependence of purity quotient of raw juice on the $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ addition. Axis x — concentration of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ expressed in %, calculated on the weight of cossettes. Axis y — purity quotient Q expressed in %.

Literatúra

1. NACHMANOVIČ, M. I.—BERMAN, S. L.: Metody osvetlenija sacharnych rastvorov v uslovijach analiza. Kyjev, Izdanie ukraïnskogo naučno-issledovatel'skogo instituta sacharnoj promyšlennosti 1929. 184 s.
2. DEER, N., Int. Sug. J., 17, 1915, č. 4, s. 179—181.
3. LIPEC, A. A.—OLEJNIK, I. A., Sachar. Prom., 46, 1972, č. 7, s. 47—48.
4. OLEJNIK, I. A.—LIPEC, A. A., Pišč. Prom., 19, 1974, č. 1, s. 6—7.
5. BURBA, M.—PUSCZ, W., Z. Zuckerind., 26, 1976, č. 4, s. 249—251.
6. TJEBBES, J.: The use of aluminiumchloride and calciumhydroxide for the clarification in beet analysis. Svenska Sockerfabriks, Arlöv. Prednáška na C.I.T.S. v Bratislave, 1.—2. 6. 1977.
7. LEW, R. B., Int. Sug. J., 88, 1986, č. 1048, s. 68—72.
8. KUBIAK, J., Gaz. Cukrow., 96, 1988, č. 7, s. 124—127.
9. MARTIN, S.—HECKER, R. J.—SMITH, G. A., J. Amer. Soc. Sug. Beet Technol., 20, 1980, č. 6, s. 597—609.

10. MAUCH, W., Z. Zuckerind., 32, 1982, č. 6, s. 526—530.
11. NAVROCKIJ, J. B.—LIPEC, A. A.—ROMANIUK, A. J.—LOGVINOV, O. V.—MIENIČENKO, E. M., Pišč. Prom., 31, 1986, č. 3, s. 25—27.
12. ŠALATONOV, V. N.—LIPEC, A. A.—NAVROCKIJ, J. B., Sachar. Prom., 59, 1985, č. 11, s. 29—31.
13. MIHALIAKOVÁ, A.—JANČI, I.—TIBENSKÝ, V., Listy Cukrov., 104, 1988, č. 5, s. 125—127.
14. FRIML, M.—TICHÁ, B.: Laboratorní kontrola cukrovarnické výroby. Díl A. Základní rozbory. Praha, VÚPP STI PP 1986. 152 s.
15. VAŠÁTKO, J.: Čistenie repnej šťavy redukovanou prísadou vápna na čerenie. Bratislava, Spolok chemikov Slovákov 1950. 399 s.
16. WICHTERLE, O.—PETRŮ, F.: Anorganická chemie. 2. vyd. Praha, Nakladatelství Československé akademie věd 1956. 514 s.
17. ECKSCHLAGER, K.—HORSÁK, I.—KODEJŠ, Z.: Vyhodnocování analytických výsledků a metod. Praha, SNTL — Bratislava, Alfa 1980. 223 s.

Do redakcie došlo 20. 7. 1990

Применение солей алюминия в аналитической химии и технологии в производстве сахара

Резюме

Мы изучали влияние дефекации сульфатом и хлоридом алюминия на определение содержания сахара в сахарной свекле, в обессахаренной стружке и в легком сахарном соке. Мы получили результаты, которые согласны с результатами полученными после дефекации с щелочным ацетатом свинца. Данные поляризации при дефекации Al^{3+} солями выше на несколько сотен процента. Мы применили сульфат алюминия и для очистки воды использованной для экстракции сахара из сахарной стружки с концентрацией 0,05, 0,08 и 0,12 % на массу стружки. Так повысилась доброкачественность диффузионного сока, понизился цвет легкого и тяжелого сока и понизилась доля коллоидных веществ в диффузионном и легком соке.

Application of aluminium salts in both sugar-beet analysis and technology

Summary

The influence of sugar-beet extracts clarification with aluminium chloride and aluminium sulphate on the content of sugar in sugar-beet, as well in press slices and in thin juice has been investigated. Obtained data were nearly identical to the data obtained by clarification with lead subacetate. It was used like a sugar-beetextract clarificant. Samples clarified with aluminium salts gave higher content of sugar than samples clarified with lead subacetate, however, it was only hundredths of % approximately. Aluminium sulphate was applied for the modification of extraction water in amounts of 0,05, 0,08, 0,12% calculated on the weight of beet cosettes. Raw juice, as well as thin and thick juices were prepared. Results were as follows: purity of raw juice increased, colour of thin juice and thick one was less intensive and the contents of colloidal matters in raw juice and in thick one were lower, as well.