

## ČISTENIE CIROKOVEJ ŠŤAVY VYMIEŇAČMI IÓNOV (I)

D. IVANČENKO, P. ZAJAC

Katedra technológie uhľohydrátov Chemickej fakulty Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Použitie vymieňačov iónov v chemickom priemysle, najmä v priemysle potravinárskom, nadobúda stále väčší význam. Početná literatúra domáca i zahraničná poukazuje na neobmedzené možnosti ich využitia v rozličných priemyselných odvetviach [1].

Cukrový cirok vzhľadom na menšie výrobné náklady v porovnaní s cukrovkou a zemiakmi predstavuje cennú surovinu, ktorá výhľadovo môže byť veľkým prínosom nášmu národnému hospodárstvu [2]. Z toho dôvodu sme sa v našej práci venovali čisteniu cirokovej šťavy a možnosti získať takto produkty pre rozličné účely.

Otázkou spracovania cukrového ciroku na niektoré potravinárske produkty zaoberali sa u nás už viacerí vedeckí pracovníci. Ich práce [3, 4, 5] boli zamerané prevažne na produkciu jedlého cirokového sirupu, vhodného jednak pre domáci konzum, jednak pre priemyselné využitie najmä v cukrovinkárstve. Vyrobený jedlý sirup mal dve nežiadúce vlastnosti, a to trávovú nepríjemnú pachuť a tmavú farbu. V práci uvádzame možnosť použitia vymieňačov iónov československej výroby z hľadiska odstránenia spomínaných dvoch nežiadúcich vlastností hotového produktu. Pri našich experimentoch so zahustenou deionizovanou cirokovou šťavou sa ukázalo, že pri „filtrácii“ cirokovej šťavy cez kolóny vymieňačov kationov a aniónov dochádza v cirokovej šťave k takým hlbokým fyzikálno-chemickým zmenám, že zahustená deionizovaná ciroková šťava je vhodná na kryštalizáciu. Predpokladom, pravda, je znížený obsah redukujúcich cukrov, tak ako to vo veľkej miere dosiahol šľachtením ciroku na Výskumnej šľachtiteľskej stanici v Solaroch šľachtiteľ L. Rákoczy, s ktorým sme túto prácu robili.

### Experimentálna časť

Vplyv šľachtenia na chemické zloženie šťavy vyplýva z niektorých analytických hodnôt cirokovej šťavy z roku 1957 v porovnaní s analýzou šťavy u tých istých odrôd z roku 1950. Výsledky uvádzame v tab. 1.

Pri ďalších prácach sme použili cirokovú šťavu, ktorú nám poskytovala Výskumná šľachtiteľská stanica v Solaroch r. 1958. Opis jednotlivých kmeňov, z ktorých sa šťava získala, je uvedený v tab. 2.

Všetky uvádzané kméne sa šľachtia na spomínanej stanici a vypestovli sa krížením sudánskej trávy s cukrovým cirokom. Celkový vzhľad cukrového ciroku uvádzame na obr. 1 a 2.

T a b u l k a 1

	Rok 1950		Rok 1957	
	minimum	maximum	minimum	maximum
Refraktometrická sušina	13,9	18,1	16,0	18,7
Polarizácia	7,0	12,0	11,0	14,6
Cukor podľa Clergeta	7,5	13,3	11,4	14,3
Glukóza a fruktóza	3,5	5,6	2,0	4,1
Q čistoty	78,5	88,6	87,8	91,9

T a b u l k a 2

Kmene ciroku	Pôvod kmeňov	Výnosy v q/ha	Poznámky k jednotlivým kmeňom
55—7, 55—15 55—18	53—2	500—550	s relatívne dlhým vegetačným obdobím
55—37	53—60	500—550	dozrieva i za nepriaznivého počasia
55—147	55—14	—	s najkratším vegetačným obdobím
55—186	54—80	600—650	s priemerným vegetačným obdobím



Obr. 1. Cukrový cirok.



Obr. 2. Vrchná časť cukrového ciroku.

Štáva z jednotlivých kmeňov sa získala vždy len z odlistených stebiel lisovaním na dvojvaleovej stanici, zhotovenej provizórne z dvoch mlecích valcov. Výťažok bol asi 50 %. Cirokovú lisovanú šťavu nám hneď po lisovaní zasielali v 10 litrových fľašiach na spracovanie.

#### *Analytické metódy*

Pri rozboroch sme použili tieto analytické metódy: Sušinu sme stanovili refraktometrom zn. Meopta, obsah sacharózy metódou Clergetovou podľa *Jednotných analytických metód* [6]. Na stanovenie redukujúcich cukrov sme použili Bertrandovu metódu a príslušné tabuľky pre výpočet obsahu jednotlivých redukujúcich cukrov v cirokovej šťave [7]. Obsah glukózy a fruktózy sme vyjadrovali pojmom „redukujúce cukry“. Ich obsah sme vypočítali z týchto vzťahov [8]:

$$F = \frac{0,793 \cdot R + Sa - P}{2,08}$$

$$Gl = R - 0,915 F$$

$$Q_s = \frac{(Gl + F) \cdot 0,95 + Sa}{S} 100,$$

- kde  $F$  = fruktózy,  
 $Gl$  = ‰ glukózy,  
 $Sa$  = ‰ sacharózy,  
 $R$  redukčná schopnosť v mg glukózy,  
 $P$  = priama polarizácia.

Pre výpočet  $Q$  čistoty cirokovej šťavy, ktorý je dôležitou hodnotou z hľadiska čistenia, vyjadrili sme obsah glukózy a fruktózy ako sacharózu. Extinkciu sme stanovili na Langeho fotokolorimetri v 100 ml kvetách. Vodivosť sme merali na konduktoskope zn. Fraza. Kvalitatívne stanovenie aminokyselín sme vykonali metódou jednorozmernej a dvojrozmernej chromatografie [9, 10]. Celkový dusík sme stanovili Kjeldahlovou metódou. Popol sme vo všetkých prípadoch stanovili ako síranový žihánim.

#### *Aparatúra*

Na začiatku sme pracovali na aparatúre znázornenej na obr. 3. Pritom sme museli pri regenerácii vymieňačov aniónov katexovú kolónku odpojiť od anexovej. Použili sme preto aparatúru už opísanú [11], ktorú pre názornosť uvádzame schematicky na obr. 4.

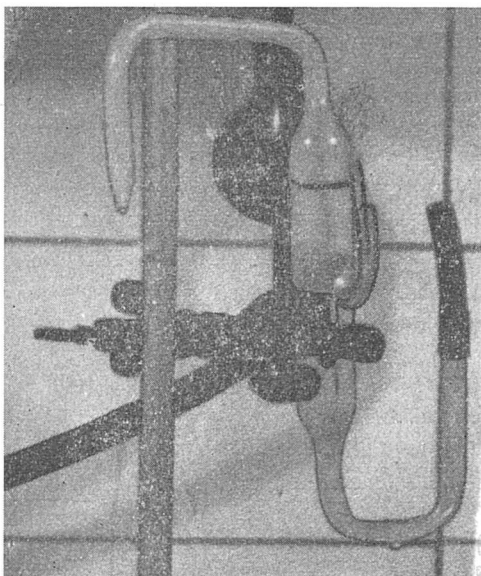
Rozmery našej aparatúry v cm boli:

	katexová kolónka	anexová kolónka
výška	100	82
šírka	3,6	3,6

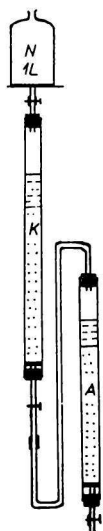
Náplň katexovej kolónky tvoril katex *FK*, ktorý nám poskytli Stalinove závody, n. p., Záluží u Mostu. Anexovú kolónku sme naplnili anexom *MFD* v množstve 400 g, ktorý nám poskytol VÚSP Pardubice. Pri pokusoch sme použili laboratórnu techniku opísanú vo viacerých prácach [12, 13, 14].

Na kontrolu deionizovanej cirokovej šťavy sme skonštruovali elektródu, ktorá je znázornená na obr. 5.

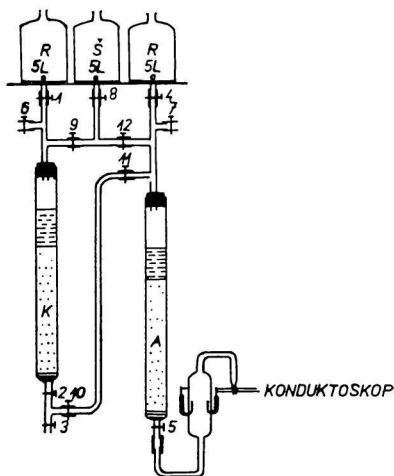
Výhodou tejto elektródy bola okolnosť, že pri prietoku šťavy bolo zamedzené hromadenie vzduchových bubliniek.



Obr. 3. Schéma sklenej aparatury na deionizáciu cirokovej šťavy.



Obr. 4. Schéma sklenej aparatury na deionizáciu cirokovej šťavy.



Obr. 5. Prietoková elektróda na meranie vodivosti.

*Rozbor lisovanej cirokovej šťavy*

Rozbor lisovanej šťavy uvádzame v tab. 3.

Tabuľka 3

Refr. sušina	Polarizácia	<i>I</i>	<i>t</i> °C	Sacharóza	<i>R</i>	Fruktóza	Glukóza	<i>Qs</i>
17,9	13,1	—4,3	20,6	13,3	2,7	1,1	1,7	89,4

Po zanalyzovaní lisovanej cirokovej šťavy sme zvyšok 4 min. centrifugovali v laboratórnej centrifúge zn. Chirana pri 3000 ot./min., pričom sa odcentrifugovali väčšie mechanické nečistoty, z väčšej časti škrob a chlorofyl. Štáva po odcentrifugovaní mala svetlozelenú farbu s trávovou pachutou. Po odcentrifugovaní sme šťavu zahriali do varu za ustavičného miešania a po 2 minútach varu sme ju prefiltrovali cez cukrovarnícku filtračnú súpravu. Filtrovaná štáva bola čirej žltozelenej farby s pôvodnými charakteristickými degustačnými vlastnosťami. Takúto šťavu sme potom deionizovali katexom v H-cykle a anexom v OH-cykle.

*Časový priebeh čistenia, rozbor deionizovanej šťavy*

Prietok šťavy cez kolónky sa reguloval tak, aby za 45 sekúnd pretieklo množstvo 100 ml. Rýchlosť prietoku šťavy cez vymieňače iónov je dôležitá z toho dôvodu, že je potrebný určitý čas na zachytenie anorganických, resp. organických ionogénnych necukrov. Pri rýchlom prietoku šťavy cez kolónky mohlo by dôjsť k zmenšenému efektu deionizácie. Pri pomalom prietoku šťavy cez vymieňače katiónov je zasa nebezpečenstvo kyslého prostredia, čoho dôsledkom je zvýšená inverzia sacharózy. pH pri katexovej kolónke bolo 3. Podľa našich orientačných pokusov najvhodnejšou dobou pre deionizáciu bola doba prietoku 100 ml šťavy za 45 sekúnd.

Analytické hodnoty cirokovej šťavy po deionizácii sú uvedené v tab. 4.

Tabuľka 4

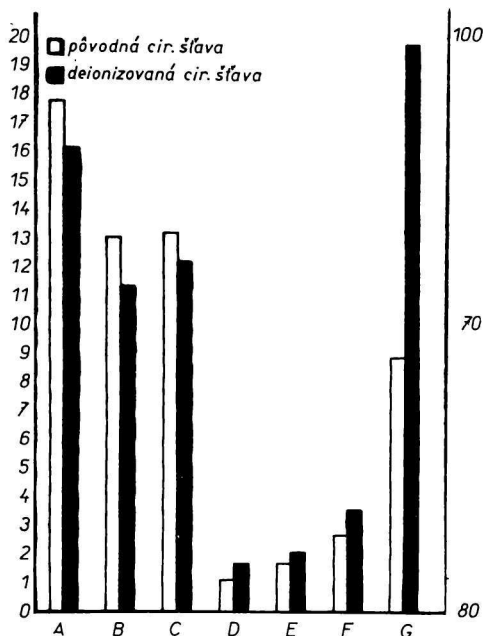
Refr. sušina	Polarizácia	<i>I</i>	<i>t</i> °C	Sacharóza	<i>R</i>	Fruktóza	Glukóza	<i>Qs</i>
16,2	11,4	—5,0	21,5	12,3	3,6	1,7	2,1	98,1

Pri porovnaní analytických hodnôt cirokovej šťavy pôvodnej a cirokovej šťavy deionizovanej možno hneď badať markantný rozdiel predovšetkým v *Q* čistoty. Zníženie sacharózy je možné vysvetliť zvýšenou inverziou pri prechode šťavy cez vymieňače katiónov.

Niektoré analytické hodnoty pôvodnej cirokovej šťavy a deionizovanej cirokovej šťavy uvádzame pre názornosť na obr. 6.

Získaná deionizovaná šťava mala dobré degustačné vlastnosti. Deionizáciou sa totálne odstráni trávová pachuť cirokovej šťavy.

Zmeny v obsahu popola a celkového dusíka uvádzame v tab. 5 a 6, z ktorých vidieť podstatné zníženie obsahu popola i dusíkatých látok.



Obr. 6. Porovnanie niektorých analytických hodnôt v cirokovej šťave pôvodnej a deionizovanej.

*A* — refrakcia, *B* — polarizácia, *C* — sacharóza,  
*D* — fruktóza, *E* — glukóza, *F* — redukčná schopnosť,  
*G* — *Q* čistoty.

T a b u l k a 5

		Popol g	Množstvo zachyteného popola %
Šťava pôvodná	1. par.	0,49	
Šťava pôvodná	2. par.	0,50	
Šťava deionizovaná	1. par.	0,09	81,6
Šťava deionizovaná	2. par.	0,10	80,0

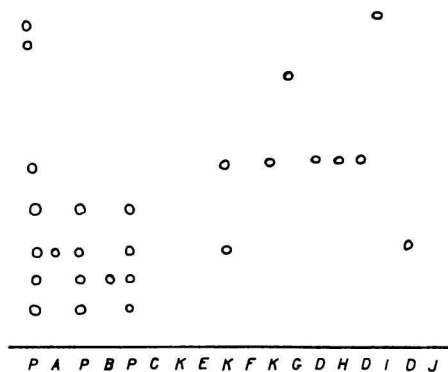
Informatívne sme stanovili zloženie popola pomocou plameňového fotometra [15], a to najmä pokiaľ ide o obsah sodíka a draslíka. Zistili sme, že pri deionizácii došlo k značnému zníženiu obsahu sodíka a draslíka.

Tabuľka 6

N-celkový v cirokovej šťave			N-celkový viazaný na		
lisovanej	pretečenej stĺpcom katexu	deionizovanej	katexoch	anexoch	katexoch a anexoch
0,072 ‰	0,044 ‰	0,032 ‰	38,9 ‰	16,7 ‰	55,6 ‰

*Chromatografia cirokovej šťavy pôvodnej a deionizovanej*

Chromatografiu sme uskutočňovali na chromatografickom papieri Whatman 4. Použili sme rozpúšťadlovú sústavu butanol—kyselina octová—voda v pomere 4 : 1 : 5. Detegovali sme 0,2 ‰ roztokom ninhydrínu v etylalkohole. Vzorky cirokových štiav sme podrobili kyslo-alkalickej hydrolýze [16]. Na jednorozmernom chromatograme (obr. 7) uvádzame sumárny výsledok chromatografie pôvodnej cirokovej šťavy, cirokovej



Obr. 7. Jednorozmerný zostupný chromatogram.

*P* — ciroková šťava pôvodná, *K* — ciroková šťava pretečená stĺpcom katexu, *D* — ciroková šťava deionizovaná, *A* — arginín, *B* — histidín, *C* — alanín, *E* — glycín, *F* — cysteín, *G* — fenylalanín, *H* — kyselina glutamová, *I* — leucín, *J* — izoleucín.

šťavy pretečenej kolónkou katexu a cirokovej šťavy pretečenej kolónkou anexu. Chýbajúce škvrny na chromatograme poukazujú na úplné odstránenie určitých látok.

Podľa chromatogramu možno usúdiť, že totálne viazanie vymieňačmi katiónov javí látky: cysteín, histidín, glycín, alanín, fenylalanín, izbleucín a leucín.

Arginín a kyselina glutamová sa dokázali v deionizovanej šťave, ako to vidieť na uvedenom chromatograme.

*Zahustenie deionizovanej šťavy*

Deionizovanú šťavu sme zahustili v laboratórnej sklenej vákuovej odparke pri teplote 60 °C na hustotu 78 °Bg. Zmyslové skúšky zahustenej šťavy ukázali, že deionizovaná ciroková šťava sa podstatne líši od nedeionizovanej cirokovej šťavy, a to najmä v tom, že nebolo v nej badať neprijemnú trávovú pachut' a bola svetlejšia. Extinkcia pôvodnej cirokovej šťavy bola 0,370 a deionizovanej šťavy v priemernej vzorke 0,192. Celkove ju bolo možné pokladať za sirup dobrých degustačných vlastností.

So zahustenou šťavou sme vykonali kryštalizačný pokus v laboratórnom kryštalizátore. Výsledkom tohto kryštalizačného pokusu bol tuhý produkt a kryštalizačný sirup dobrých chuťových vlastností. Fyzikálno-chemické konštanty tuhého produktu i sirupu, ako aj opis kryštalizátora uvedieme v ďalšej práci.

### Súhrn

V predloženej práci sme sa zaoberali čistením cirokovej šťavy za použitia vymieňачov iónov domáceho pôvodu. Použili sme rozličné kmene cukrového ciroku, z ktorých vylisovanú šťavu nám dodala Výskumná šľachtiteľská stanica v Solaroch. Pri deionizácii cirokovej šťavy nastal značný úbytok v obsahu necukrov, čo sa prejavilo značným zvýšením  $Q$  čistoty. Získaná deionizovaná ciroková šťava mala dobré chuťové vlastnosti, bola slabozltej farby s malým obsahom necukrov. Pri kryštalizačných pokusoch sa zo zahustenej deionizovanej šťavy získal tuhý kryštalický produkt bielej farby a kryštalizačný sirup, ktorých štúdium a fyzikálno-chemické konštanty uvedieme v ďalšej práci.

### ОЧИСТКА СОКА ИЗ САХАРНОГО СОРГО ПРИ ПОМОЩИ ИОНООБМЕННИКОВ (I)

Д. ИВАНЧЕНКО, П. ЗАЯЦ

Кафедра технологии углеводов Химического факультета Словацкой высшей технической школы в Братиславе

#### Выводы

В настоящей работе была исследована очистка сока из сахарного сорго при помощи ионообменников отечественного производства. Для опытов были применены различные сорта сахарного сорго, из которых был приготовлен прессованием сок на опытной станции в Соларах и послан нам для исследования. При деионизации сока наблюдалось значительное понижение содержания несахаров, что имело влияние на значительное повышение доброкачественности. Полученный деионизированный сок имел хорошие вкусовые качества, светложелтую окраску и малое количество несахаров. Из загущенного деионизированного сока при кристаллизации был получен твердый кристаллический продукт белого цвета и маточный сироп, результаты исследования которых и физико-химические константы будут опубликованы в следующей работе.

Поступило в редакцию 1. 12. 1958 г.

### REINIGUNG VON ZUCKERHIRSESAFT DURCH IONENAUSTAUSCHER (I)

D. IVANČENKO, P. ZAJAC

Lehrstuhl für Technologie von Kohlehydraten der Chemischen Fakultät an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

#### Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit befassen sich die Autoren mit der Reinigung von Zuckerhirsensaft unter Verwendung von Ionenaustauschern inländischer Provenienz. Dazu wurden verschiedene Arten von Stämmen der Zuckerhirse (*Sorghum saccharatum*) verwendet,



deren ausgepresster Saft den Autoren von der Forschungsstation für Pflanzenzüchtung in Solary zur Verfügung gestellt wurde. Bei der Deionisierung von Zuckerhirsesaft trat eine beträchtliche Verminderung des Gelhates an Nichtzuckern ein, was durch eine bedeutende Erhöhung der  $Q$  Reinheit zum Ausdruck kam. Der erhaltene deionisierte Zuckerhirsesaft besass gute Geschmackseigenschaften, er war von schwachgelber Farbe und wies einen geringen Gehalt an Nichtzuckern auf. Bei Kristallisationsversuchen des eingedickten deionisierten Safts wurde ein festes kristallinisches Produkt von weisser Farbe und als Mutterlauge ein Sirup erhalten, dessen Studium und physikalisch-chemische Konstanten in einer folgenden Arbeit angeführt werden.

In die Redaktion eingelangt den 1. 12. 1958

### LITERATÚRA

1. Šmíd J., Chem. průmysl 2, 141 (1952); Tomko J., Chem. zvesti 6, 361 (1952); Číhal K., Průmysl potravin 1, 107 (1950); Kunin R., Myers R. J., *Ion Exchange Resins*, London 1950; Dědek J., Ivančenko D., Zerkalej V., Listy cukrovar. 65, 69 (1948—1949). — 2. Stuchlík V., *O ciroku cukrovém a jeho použití v průmyslové výrobě*, Praha 1951. — 3. Vašátko J., Kohn R., Hýblová L., Listy cukrovar. 66, 269 (1949—1950); Chem. zvesti 4, 343 (1950); Chem. zvesti 6, 1 (1952); Chem. zvesti 6, 73 (1952); Chem. zvesti 6, 161 (1952). — 4. Vašátko J., Študnický J., Chem. zvesti 10, 39 (1956). — 5. Študnický J., *Problém koagulácie v štave ciroku cukrového. Záverečná zpráva*, Bratislava 1954. — 6. *Jednotné analytické metódy*, č. 1, Praha 1953. — 7. Bates F. J., *And Assoc., Polarimetry, Sacharimetry and the Augars*, Washington 1942. — 8. Šandera K., *Polarisační přístroje*, Praha 1946. — 9. Pavlas P., Melounová-Häuslerová O., Listy cukrovar. 73, 50 (1957). — 10. Pavlas P., Melounová-Häuslerová O., Listy cukrovar. 72, 247 (1956).
11. Burianek J., Listy cukrovar. 68, 163 (1952). — 12. Šmíd J., *Měníče iontů, jejich vlastnosti a použití*, Praha 1954. — 13. Kolektiv autorů: *Měníče iontů v potravinářství*, Praha 1955. — 14. Nachod F. C., *Ion Exchange. Theory and Application*, New York 1949. — 15. Jurčík F., Šebela F., Průmysl potravin 3, 153 (1956); Wurziger J., Z. Lebensmitt.-Untersuch. Forschung 2, 153 (1957). — 16. Hais M., Macek K., *Papírová chromatografie*, Praha 1954.

Došlo do redakcie 1. 12. 1958

Adresa autorov:

Prof. dr. inž. Dimitrij Ivančenko, inž. Peter Zajac, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón.