

RADOSŁAW GRUSKA, MACIEJ WOJTCZAK

DYFUZJA WAPNIA DO TKANKI BURAKÓW CUKROWYCH

KOMUNIKAT NAUKOWY

Streszczenie

Koagulacyjne i adsorpcyjne właściwości związków wapnia są powszechnie wykorzystywane w przemyśle cukrowniczym. W artykule omówiono dyfuzję wapnia w tkance żywej buraków cukrowych, denaturowanej termicznie oraz poddanej obróbce prądem elektrycznym. Do jego oznaczania zastosowano metodę spektrometrii absorpcji atomowej. Stwierdzono, że w tkance buraczanej wapń dyfunduje maksymalnie na głębokość 5–6 mm. Obliczono współczynniki dyfuzji wapnia w tkance oraz wykonano ich analizę porównawczą, która wykazała, że w procesie dyfuzji wapnia istotną rolę odgrywa nie tylko różnica stężeń, ale też interakcje wapnia z pektynami. Dotyczy to zwłaszcza tkanki poddanej różnym zabiegom fizykochemicznym, zmieniającym stopień zestryfikowania pektyn.

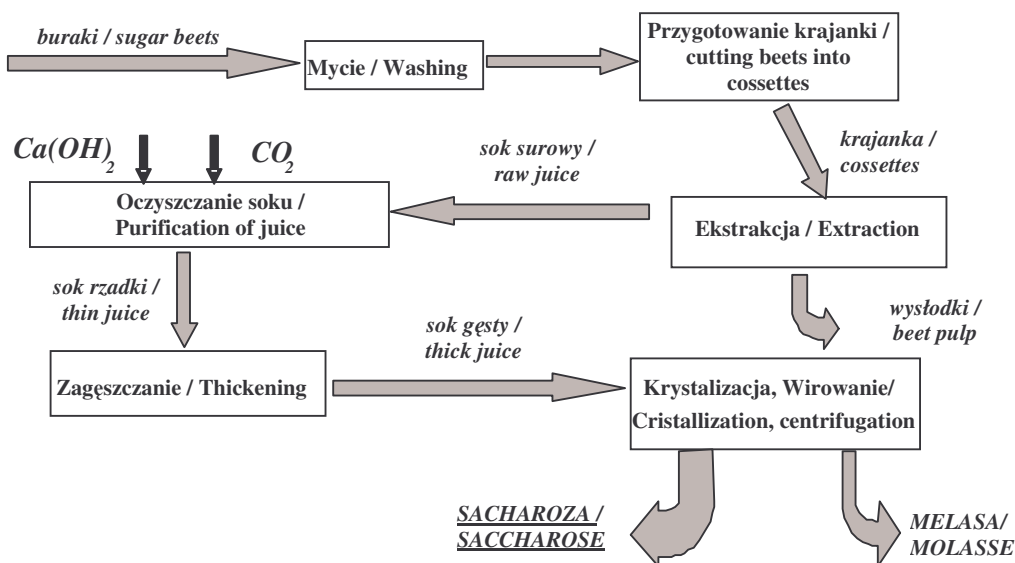
Słowa kluczowe: burak cukrowy, cukier biały, sacharoza, atomowa spektrometria absorpcyjna, dyfuzja wapnia.

Wprowadzenie

Sacharoza jest tanim, odnawialnym surowcem stosowanym w wielu dziedzinach gospodarki. Słodki smak, hydrofobowość, dyspersyjność w tłuszczach, obniżanie aktywności wody i aktywności mikrobiologicznej oraz zdolność do kształtowania właściwości reologicznych czynią sacharozę trudną do zastąpienia w wielu dziedzinach przemysłu spożywczego. Zapotrzebowanie na ten surowiec oraz tendencja do obniżania kosztów produkcji są przyczyną poszukiwania metod usprawnienia tradycyjnego sposobu pozyskiwania sacharozy.

W Polsce sacharozę otrzymuje się z buraków cukrowych. We wszystkich cukrowniach obowiązuje ten sam klasyczny schemat technologiczny, oparty na gorącej ekstrakcji, oczyszczaniu wapnem oraz kilkietapowej krystalizacji (rys. 1). Jednym z ważniejszych etapów w procesie technologicznym otrzymywania sacharozy jest

ekstrakcja, której celem jest wydobycie z tkanki korzeni buraków cukrowych maksymalnej ilości sacharozy, dbając jednocześnie o to, aby otrzymany sok charakteryzował się jak najlepszymi parametrami jakościowymi. Jest to o tyle ważne, że od procesu ekstrakcji zależy efektywność pozostałych etapów technologicznych, a szczególnie etap oczyszczania i krystalizacji.



Rys. 1. Klasyczny schemat technologiczny otrzymywania sacharozy z buraków cukrowych [4].

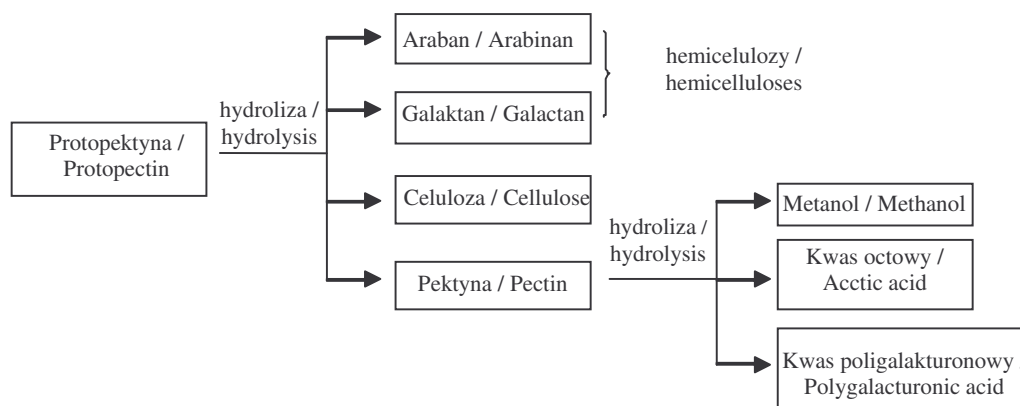
Fig. 1. Typical technological diagram of producing sugar from sugar beets [4].

W klasycznie prowadzonej ekstrakcji sacharoza dyfunduje z tkanki do roztworu ekstrahującego po wcześniejszej termicznej denaturacji białkowych struktur błon komórkowych. Jakkolwiek wysoka temperatura korzystnie wpływa na szybkość dyfuzji, to jej zbyt długie działanie powoduje hydrolizę protopektyn (rys. 2) [4, 10], związków budujących tkankę buraczaną.

Produkty ich hydrolizy razem z sacharozą przedostają się do soku, pogarszając jego czystość, co utrudnia procesy oczyszczania i krystalizacji. Nie bez znaczenia jest również negatywny wpływ wysokiej temperatury i czasu jej działania na pozostające po ekstrakcji wysłodki (wysłodzona krajanka buraczana). Na skutek hydrolizy protopektyn zmniejsza się ich masa oraz odporność mechaniczna, co wpływa niekorzystnie zarówno na efektywność samej ekstrakcji, jak i na późniejsze wyżymanie wysłodków w prasach.

Obecnie prowadzone badania, zmierzające do opracowania sposobów intensyfikowania ekstrakcji, wykorzystują zmiany trzech parametrów procesu: temperatury ekstrakcji, czasu ekstrakcji i ilości wody ekstrahującej. O ile ostatnie dwa

parametry można regulować w dość szerokich zakresach, jednocześnie zapewniając należyte wysłodzenie krajanki, to nie jest możliwe dowolne obniżanie lub podwyższanie temperatury. W pierwszym przypadku nie nastąpi lub wystąpi w niewielkim stopniu denaturacja błon komórkowych, zaś w przypadku nadmiernego podwyższenia temperatury termiczna hydroliza protopektyn w znacznym stopniu pogorszy zarówno jakość soku, jak i jakość otrzymywanych wysłodków.



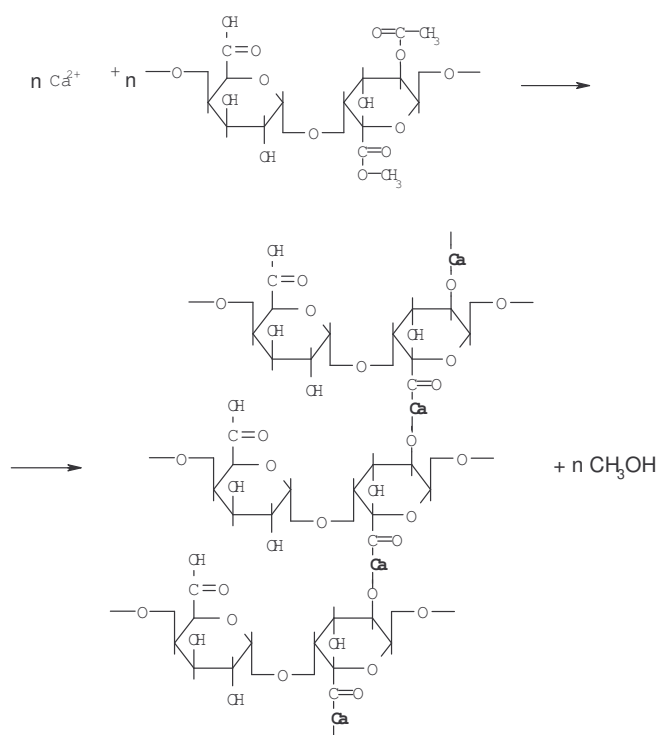
Rys. 2. Produkty hydrolizy protopektyny [4].

Fig. 2. Hydrolysis products of protopectin [4].

Doświadczalnie określono, że w warunkach przemysłowych, przy ekstrakcji trwającej około 100 min, temp. nie powinna przekraczać 75–80°C, przy czym około 70% całkowitego czasu przebywania krajanki w ekstraktorze powinno przypadać na aktywną dyfuzję. Stosując wówczas wodę wysładzającą w ilości około 1:1 na masę buraków otrzymuje się sok o czystości 87–89%, zawierający około 13–14% sacharozy oraz wysłodki o zawartości cukru na poziomie 0,4% [8]. Analizy właściwości tkanki buraczanej i techniki ekstrakcji prowadzą do wniosku, że jednym ze sposobów jej usprawnienia, pozwalającym do pewnego stopnia uniknąć negatywnych skutków działania wysokiej temperatury, może być zastosowanie związków zawierających jony wapnia. Doniesienia literaturowe [1, 2, 3] oraz badania własne [6] wskazują, że w pewnych warunkach dodanie do krajanki związków wapnia pozwala zachować lub nawet, w przypadku przerobu buraków o złej jakości technologicznej, poprawić czystość soku surowego i rzadkiego. Dodatkowo zauważono poprawę wytrzymałości mechanicznej wysłodków, co pozwalało na ich późniejsze wyżęcie nawet do zawartości suchej substancji przekraczającej 30% [1, 2].

Pozytywny wpływ jonów wapnia tłumaczy się jego specyficznym oddziaływaniem ze składnikami tkanki buraczanej, a w szczególności z pektynami, które wraz z białkami, hemicelulozami i celulozą są podstawowymi składnikami ścian komórkowych [7]. W krajance poddanej działaniu wapnia i wysokiej temperatury

następuje deestryfikacja pektyn, co umożliwi powstawanie dodatkowych miejsc sieciowania łańcuchów kwasu poligalakturonowego drogą podstawiania kationów wapnia (rys. 3). Dodatkowo wapń wnika w strukturę krajanki na zasadzie wymiany jonów i również uczestniczy w tworzeniu wiązań między łańcuchami pektyn. Powstały w wyniku deestryfikacji poligalakturonian wapnia jest odporny na degradację alkaliczną, która przebiega głównie w sąsiedztwie grup zestryfikowanych. Tak więc wcześniejsza deestryfikacja chroni pektynę przed późniejszą degradacją w środowisku alkalicznym.



Rys. 3. Deestryfikacja i sieciowanie łańcuchów pektyn pod wpływem jonów wapnia [5].

Fig. 3. Deesterification and linking of pectin chains encouraged by calcium ions [5].

Zaobserwowany, pozytywny wpływ wapnia na tkankę buraka cukrowego można wykorzystać efektywniej dysponując szczegółową wiedzą dotyczącą jego dyfuzji oraz zawartości w tkance korzeni buraków cukrowych.

Celem pracy było zbadanie dyfuzji wapnia do tkanki buraczanej, stosując do oznaczenia jego zawartości metodę spektrometrii absorpcji atomowej.

Materiał i metody badań

Materiałem badawczym były ogłowione korzenie buraków cukrowych z kampanii 2003 r. Ze względu na wyeliminowanie wpływu pH na tkankę, jako źródła jonów wapnia użyto klarownego, nasyconego roztworu siarczanu wapnia. Zawartość wapnia oznaczano metodą wersenianową. W otrzymanym roztworze CaSO_4 zanurzano, w zależności od wariantu doświadczenia, odpowiednio spreparowany fragment tkanki o średnicy 40 mm i wysokości 100 mm, pochodzący z buraków żywych, tkankę poddaną denaturacji termicznej oraz tkankę poddaną działaniu prądu elektrycznego. Proces denaturacji prowadzono, przetrzymując przez 120 min fragment tkanki, szczelnie owinięty termoodporną folią, w łaźni wodnej o stałej temp. wody wynoszącej 75°C . Parametry denaturacji dobrano doświadczalnie tak, aby nie dopuścić do nadmiernego rozluźnienia struktury tkanki.

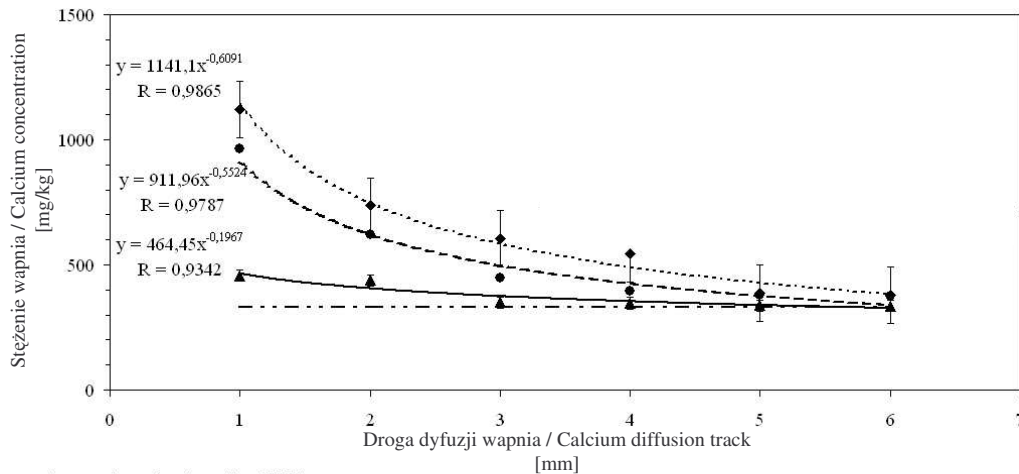
W przypadku działania prądu elektrycznego fragment tkanki umieszczano między dwiema elektrodami i poddawano działaniu pięciu udarów napięciowych o natężeniu pola elektrycznego, jakie wystąpiło przy wartości szczytowej napięcia udarowego, wynoszącym $4,0 \text{ kV/cm}$ każdy. Udary wytwarzał generator, którego schemat, jak i sposób działania przedstawił Zybert [13]. W badaniach wstępnych wykonanych w Politechnice Łódzkiej [6] wykazano, że prąd elektryczny powoduje w tkance buraczanej efekt podobny do denaturacji termicznej, co w przyszłości może stać się ciekawą alternatywą dla kosztownego procesu z zastosowaniem energii cieplnej.

Kontaktująca się z roztworem siarczanu wapnia tkanka miała kształt walca. Boczną powierzchnię walca owijano samoprzylepną folią. Jedną z podstaw walca zanurzano na głębokość 10 mm w 200 cm^3 przygotowanego roztworu CaSO_4 . We wszystkich wariantach dyfuzję prowadzono w temp. $22,5^\circ\text{C}$. Po założonym czasie kontaktu próbki wyjmowano, a następnie wzdłuż osi podłużnej wycinano walec o średnicy 18 mm. Dzięki temu zabiegowi oraz uszczelnianiu folią minimalizowano ubytki wody związane z wysychaniem próbki oraz eliminowano wpływ jonów Ca^{2+} mogących dyfundować do tkanki przez boczną powierzchnię walca. Z tak przygotowanej tkanki, rozpoczynając od powierzchni kontaktującej się z roztworem CaSO_4 , wycinano plasterki o grubości 1 mm, które po zważeniu poddawano mineralizacji w 65% kwasie azotowym. W otrzymanych mineralizatach metodą spektrometrii absorpcji atomowej oznaczano zawartość jonów wapnia przy długości fali $\lambda = 422,7 \text{ nm}$, stosując płomień powietrze/acetylen oraz chlorek lantanu jako czynnik uwalniający.

Wyniki i dyskusja

Wyniki przedstawiono na wykresach (rys. 4–6). Rozpoczynając omawianie badań należy na wstępie zaznaczyć, że potraktowano je jako badania wstępne, stanowiące przyczynek do szerszego i bardziej szczegółowego zainteresowania się zagadnieniem

dyfuzji wapnia do tkanki buraczanej. Uwaga ta dotyczy również obliczeń, które zostały wykonane dla pojedynczych oznaczeń (bez analizy statystycznej), zaś ich zadaniem jest jedynie poznanie trendów i relacji warunkujących migrację jonów wapnia w tkance.



- ◆ – zawartość wapnia w tkance zdenaturowanej po kontakcie z roztworem siarczanu wapnia / calcium content in denatured beetroot tissue after its contact with a calcium sulphate solution
- – zawartość wapnia w tkance poddanej udarom, po kontakcie z roztworem siarczanu wapnia / calcium content in beetroot tissue after the surge voltage applied to it and after its contact with a calcium sulphate solution
- ▲ – zawartość wapnia w tkance żywej, po kontakcie z roztworem siarczanu wapnia / calcium content in live beetroot tissue after its contact with a calcium sulphate solution
- – zawartość wapnia w tkance żywej, niekontaktującej się z roztworem siarczanu wapnia / calcium content in live beetroot tissue having no contact with a calcium sulphate solution

Temperatura denaturacji / temperature of denaturation = 75°C;

Czas denaturacji / time of denaturation = 120 min

Natężenie pola elektrycznego, jakie wystąpiło przy wartości szczytowej napięcia udarowego / Electric field strength occurring at the peak value of surge voltage = 4 kV/cm;

Liczba udarów / number of surges = 5

Temperatura dyfuzji / temperature of diffusion = 22.5°C

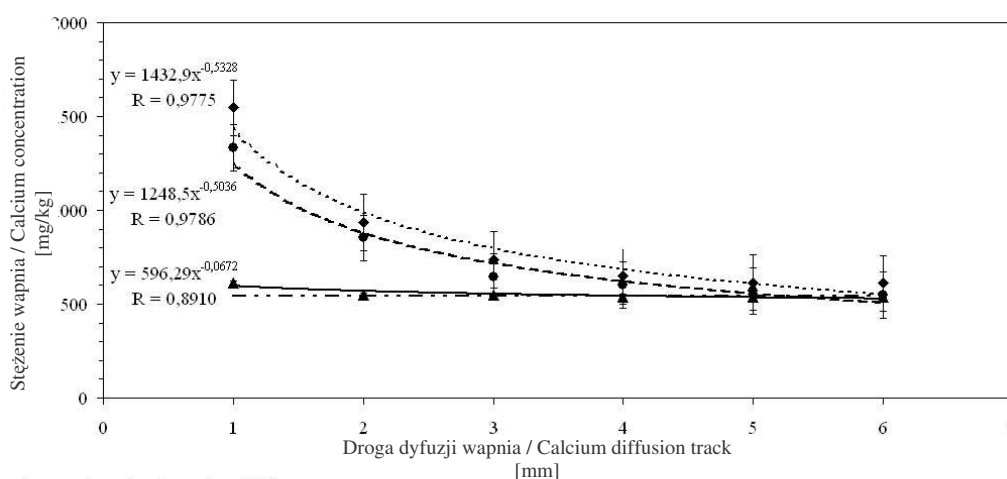
Czas dyfuzji / time of diffusion = 30 min

Rys. 4. Krzywe przedstawiające ilościowy rozkład wapnia w tkance kontaktującej się z nasyconym roztworem siarczanu wapnia przez 30 min.

Fig. 4. Curves showing the content of calcium in beetroot tissue having a 30 minute contact with calcium sulphate solution.

Metodą najmniejszych kwadratów wyznaczono dopasowanie punktów doświadczalnych za pomocą następującego równania: $y = ax^b$, gdzie a oraz b są stałymi. Poprawność użycia równania potęgowego do opisu punktów potwierdzają wysokie współczynniki korelacji, które dla analizowanych przykładów zawierają się

w granicach od 0,89 do 0,99. Fakt ten można wykorzystywać do obliczania (znając równania krzywych regresji dla danych warunków) spodziewanej zawartości wapnia w tkance, w poszczególnych jej warstewkach począwszy od części bezpośrednio kontaktującej się z nasyconym roztworem CaSO_4 . Należy przy tym liczyć się z faktem, iż mimo wysokiego współczynnika korelacji otrzymany wynik może być obarczony pewnym błędem, zwanym błędem standardowym. Jest on miarą wielkości błędu przy prognozowaniu wartości y dla oddzielnej wartości x . Na wykresach błąd standardowy każdej serii badawczej został graficznie przedstawiony w postaci pionowych słupków zaznaczonych przy każdym punkcie doświadczalnym.



Temperatura denaturacji / temperature of denaturation = 75°C;

Czas denaturacji / time of denaturation = 120 min

Natężenie pola elektrycznego, jakie wystąpiło przy wartości szczytowej napięcia udarowego / Electric field strength occurring at the peak value of surge voltage = 4 kV/cm;

Liczba udarów / number of surges = 5

Temperatura dyfuzji / temperature of diffusion = 22.5°C

Czas dyfuzji / time of diffusion = 60 min

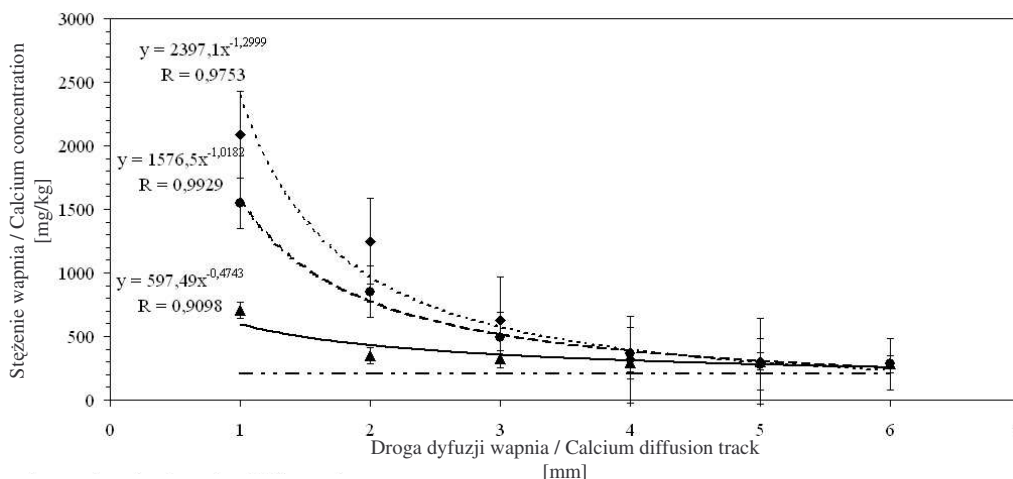
Objaśnienia jak na rys. 4.

Rys. 5. Krzywe przedstawiające ilościowy rozkład wapnia w tkance kontaktującej się z nasyconym roztworem siarczanu wapnia przez 60 min.

Fig. 5. Curves showing the content of calcium in beetroot tissue having a 60 minute contact with calcium sulfate solution.

Na podstawie krzywych regresji charakteryzujących się największymi współczynnikami korelacji, wyznaczono współczynniki dyfuzji wapnia w tkance buraczanej. Współczynnik ten jest wielkością charakterystyczną dla substancji

dyfundującej w danym ośrodku i w danych warunkach (np. w danej temperaturze), zależną jednocześnie od rodzaju ośrodka i warunków. W badanych przypadkach ośrodkiem, w którym badano dyfuzję wapnia była żywa tkanka korzeni buraków cukrowych, poddana denaturacji termicznej oraz działaniu prądu elektrycznego w postaci udarów napięciowych. Sam proces przebiegał w temperaturze 22,5°C.



Temperatura denaturacji / temperature of denaturation = 75°C;

Czas denaturacji / time of denaturation = 120 min

Natężenie pola elektrycznego, jakie wystąpiło przy wartości szczytowej napięcia udarowego / Electric field strength occurring at the peak value of surge voltage = 4 kV/cm;

Liczba udarów / number of surges = 5

Temperatura dyfuzji / temperature of diffusion = 22.5°C

Czas dyfuzji / Time of diffusion = 180 min

Objaśnienia jak na rys. 4.

Rys. 6. Krzywe przedstawiające ilościowy rozkład wapnia w tkance kontaktującej się z nasyconym roztworem siarczanu wapnia przez 180 min.

Fig. 6. Curves showing the content of calcium in beetroot tissue having a 180 minute contact with calcium sulfate solution.

Współczynnik dyfuzji obliczono korzystając z pierwszego prawa Ficka, wg którego ilość substancji (m) dyfundującej w czasie (t) przez powierzchnię graniczną (A) jest proporcjonalna do gradientu stężenia dc/dx i do współczynnika dyfuzji (D).

$$m = D \cdot A \cdot \frac{dc}{dx} \cdot t$$

Znając masy próbek, masy dyfundującej substancji, stężenia, czas oraz powierzchnie graniczne (w rozpatrywanych przypadkach były to powierzchnie kontaktu tkanki z roztworem) obliczono, że wartość współczynnika dyfuzji wapnia w temp. 22°C,

w tkance żywej oscyluje na poziomie $1,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ i jest dwukrotnie mniejsza niż w tkance poddanej działaniu prądu elektrycznego (ok. $3,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) i ponad czterokrotnie mniejsza niż w tkance poddanej obróbce termicznej (ok. $7,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Dla porównania: średnia wartość współczynnika dyfuzji sacharozy w temp. 25°C w zdenaturowanej tkance zdrowych buraków, wg Vukowa [11], wynosi około $3,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, zaś w tkance żywej, wg Richtera [9], współczynnik dyfuzji sacharozy kształtuje się w granicach $0,6\text{--}0,96 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Obie wartości współczynnika dyfuzji sacharozy są około dwukrotnie mniejsze niż współczynniki dyfuzji wapnia. Dzieje się tak prawdopodobnie dlatego, że kation wapnia ma mniejszą masę cząsteczkową, a co za tym idzie mniejsze wymiary niż cząsteczka sacharozy. Dodatkowo, kation wapnia jest silnie wiązany przez pektyny, co zapewne w dosyć istotny sposób wpływa na współczynnik dyfuzji. Należy zaznaczyć, że zdolność do przyłączania wapnia przez pektyny jest tym większa, im mniej grup karboksylowych zajmują estrowe grupy metylowe. Zaś deestryfikacja pektyn może być wynikiem działania wysokiej temperatury (denaturacja termiczna) lub też energii wydzielanej selektywnie w tkance pod wpływem przepływającego przez nią prądu elektrycznego. Prawdopodobny mechanizm reakcji zaprezentowano na rys. 3. Biorąc pod uwagę interakcję wapnia z pektynami, zwłaszcza w dużym stopniu zdeestryfikowanymi, wy tłumaczenie znajduje fakt, że podczas ekstrakcji sacharozy, prowadzonej w kierunku: z tkanki do roztworu, przeszło połowa wapnia znajdującego się pierwotnie w tkance buraczanej pozostaje w wysłódkach [10].

Dane doświadczalne przedstawione na rys. 4–6 wskazują, że zarówno w przypadku tkanki żywej, jak i poddanej termicznej denaturacji, wapń wnikał maksymalnie na głębokość 5–6 mm. Dotyczy to wszystkich badanych przypadków czasu dyfuzji i pozwala sądzić, że na przebycie tej drogi kation wapnia potrzebuje mniej niż 30 min, co zweryfikowane zostanie podczas kolejnych badań.

Wnioski

Ze względu na małą próbę analizowanego surowca roślinnego, otrzymanych zależności nie należy traktować jako oszacowania odpowiednich parametrów w zbiorowości generalnej. Sformułowane wnioski dotyczą tylko użytego w badaniach materiału doświadczalnego.

1. Ilościowy rozkład zawartości wapnia dyfundującego z nasyconego roztworu CaSO_4 do tkanki korzeni buraków cukrowych można przedstawić w postaci krzywych potęgowych.
2. W tkance korzeni buraków cukrowych współczynnik dyfuzji wapnia jest około dwukrotnie większy niż współczynnik dyfuzji sacharozy. Dotyczy to zarówno tkanki żywej, jak i tkanki zdenaturowanej termicznie. Natomiast w tkance

- poddanej działaniu prądu elektrycznego współczynnik dyfuzji wapnia jest zbliżony do współczynnika dyfuzji sacharozy w tkance denaturowanej termicznie.
3. W tkance korzeni buraków cukrowych poddanej obróbce termicznej oraz tkance surowej, pozostającej w kontakcie z roztworem CaSO_4 , niezależnie od czasu dyfuzji (w przedziale od 30 do 180 min) wapń wnikał maksymalnie na głębokość 5–6 mm od powierzchni kontaktu.
 4. Analiza porównawcza obliczonych współczynników dyfuzji oraz analiza ilościowego rozkładu wapnia w tkance buraczanej żywej i zdenaturowanej termicznie wskazują, że w procesie dyfuzji wapnia istotną rolę odgrywa nie tylko różnica stężeń, ale też interakcje wapnia z pektynami. Dotyczy to zwłaszcza pektyn o wysokim stopniu deestryfikacji grup karboksylowych.

Praca naukowa finansowana ze środków Komitetu Badań Naukowych w latach 2003–2004 jako projekt badawczy nr 3 P06T 028 24.

Literatura

- [1] Acrosi C.A., Zama F.: Alkalische Extraktion von angefaulten Zuckerrüben. Zuckerind., 1993, **118**, 447.
- [2] Buchholz K., Shliephake D.: Über die Kampagne 1988 und neuere technologische Entwicklungen. Zuckerind., 1989, **114**, 275-290.
- [3] Buromski W.W., Butajenko I.F.: Wlijani efekta oczistki na diffuzii i na vychod sachara. Sach. Prom., 1997, 12,
- [4] Dobrzycki J.: Chemiczne podstawy technologii cukru, WNT. Warszawa 1984.
- [5] Grabka J.: Aspekty technologiczne wapnowania krajanki buraczanej. Gaz. Cukr. 1996, **4**, 64-67.
- [6] Gruska R.: Wpływ dodatku wodorotlenku wapnia na czystość soku buraka cukrowego. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2002, **3 (32)** Supl., 66-72.
- [7] Heux L., Dinand E., Vignon M.R.: Structural aspects in ultrathin cellulose microfibrils followed by ^{13}C CP-MAS NMR. Carbohydr. Pol. 1999, **40**, 115-124.
- [8] Poradnik inżyniera-Cukrownictwo – pod red. J. Dobrzyckiego. WNT, Warszawa 1987.
- [9] Richter E., Ehwald R.: Parenchymal transport of ^{14}C sucrose and ^{14}C mannitol in sugar beet roots after introduction via xylem vessel. Plant Sci. Lett. 1983, **32**, 177-181.
- [10] Van der Poel P., Schiweck H., Schwartz T.: Sugar technology – Beet and cane sugar manufacture, Verlag Dr. Albert Bartens KG, Berlin 1998.
- [11] Vukov K.: Physics and chemistry of sugar-beet in sugar manufacture. Akad. Kiado, Budapest 1977.
- [12] Wawro S., Gruska R., Zybert R.: Piorunowe udary napięciowe jako alternatywna obróbka korzeni buraków przed procesem ekstrakcji. Artykuł złożony do druku w Gaz. Cukr. 2004 .
- [13] Zybert R.: Układ generatora napięć udarowych piorunowych do badań urządzeń elektrycznych niskiego napięcia. Wiad. Elektrotech., 2003, **6**, 279-280.

THE STUDY ON CALCIUM DIFFUSION INTO SUGAR BEET TISSUE

S u m m a r y

Coagulation and adsorption properties of chemical compounds of calcium are commonly used in the sugar industry. The paper presents an analysis of calcium diffusion into live tissue of sugar beetroot and into tissue denatured using the impact of temperature and electric field. A method of atomic absorption spectrometry was used to determine the calcium diffusion. It was stated that the maximum diffusion of calcium into beetroot tissue was 5-6 mm. Calcium diffusion coefficients into sugar beetroot tissue were calculated and comparatively analysed. The results obtained showed that both the calcium concentration levels and the calcium interactions with pectins played the significant role during the calcium diffusion process. In particular, this statement refers to a tissue being processed by various physical and chemical treatment procedures changing the degree of pectin esterification.

Key words: sugar beet, white sugar, sucrose, atomic absorption spectrometry, calcium diffusion. ☒