

MACIEJ WOJTCZAK, BOGUSŁAW KRÓL

ZMIENNOŚĆ ZAWARTOŚCI WYBRANYCH ZANIECZYSZCZEŃ CUKRU BIAŁEGO W CZASIE TRWANIA KAMPANII 1998/99

Streszczenie

Badaniami objęto dekadowe próbki cukru białego z dwóch polskich cukrowni z całego czasu trwania kampanii. Badane próbki cukru poddano punktowej ocenie jakości wg wymagań Unii Europejskiej oraz oznaczono zabarwienie sączków z osadem nierozpuszczalnym w wodzie. Zawartość zanieczyszczeń technicznych w postaci jonów Ca, K, Na, Fe, Cu, Zn, Pb, Cd oznaczono metodą spektrometrii absorpcji atomowej, z wykorzystaniem techniki SPE do przygotowania próbek cukru do analizy, wyróżniając frakcję rozpuszczalną i nierozpuszczalną w wodzie. Analizowane próbki cukru białego należały do 2 i 3 kategorii i charakteryzowały się niską zawartością pierwiastków toksycznych. Stwierdzono, iż zawartość makropierwiastków w cukrze białym, a zwłaszcza ich dystrybucja między roztworem a osadem, wykazuje istotne zmiany w trakcie trwania kampanii.

Wstęp

Krystaliczny cukier biały jest substancją o wysokiej czystości – zawiera bowiem minimum 99,7% sacharozy [11]. Nie jest on jednak pozbawiony zanieczyszczeń, których zawartość decyduje o jego jakości, a zatem warunkuje konkurencyjność cukru na rynku. Zanieczyszczenia techniczne cukru białego są to substancje obce, które przedostały się do produktu końcowego z surowca (buraka cukrowego) oraz procesu technologicznego. Są one w znacznym stopniu skutkiem niecałkowitego oddzielenia kryształów od roztworu macierzystego oraz defektów procesu krystalizacji (inkluzji i okluzji). Na zanieczyszczenia techniczne cukru mogą składać się wszystkie składniki roztworu macierzystego zarówno nisko i wysokocząsteczkowe związki organiczne jak i związki nieorganiczne [2]. Zawartość oraz rodzaj tych zanieczyszczeń decydują o jakości cukru białego i stąd rutynowym kryterium oceny jakości cukru jest zawartość popiołu oraz zabarwienie [2, 6, 11].

Wzrastająca silnie konkurencyjność na rynku cukru podnosi wciąż wymagania jakościowe stawiane przed cukrem, zwłaszcza przez odbiorców przemysłowych, dla

których istotne stają się nawet drobne różnice jakościowe. Sytuacja ta sprawia, iż rutynowe badania zawartości popiołu konduktometrycznego oraz zabarwienia kryształów i roztworu cukru, stanowiące podstawowe kryterium jakościowe, stają się niewystarczające dla pełnej oceny przydatności i atrakcyjności rynkowej cukru. Coraz większego znaczenia nabiera bezpieczeństwo zdrowotne cukru wyrażone zawartością substancji szkodliwych i obcych (metale ciężkie, akryloamid) [12]. Szczególne znaczenie ma również wysoka czystość mikrobiologiczna cukru [2].

W cukrze białym związki mineralne występują w śladowych ilościach, dlatego wykrycie i oznaczenie ich wymaga czułych metod analitycznych oraz zwykle zateżania analitu. Wciąż wzrastające zainteresowanie zawartością makro- i mikroelementów w cukrze oraz ich śladowa zawartość skłania wielu autorów do stosowania nowych metod analitycznych. Najczęściej obecnie stosowanymi metodami do oznaczania zawartości pierwiastków śladowych w cukrze i produktach cukrowniczych są: ICP-AES [1, 3, 9], DC-PAES [12] oraz AAS [4-8, 10].

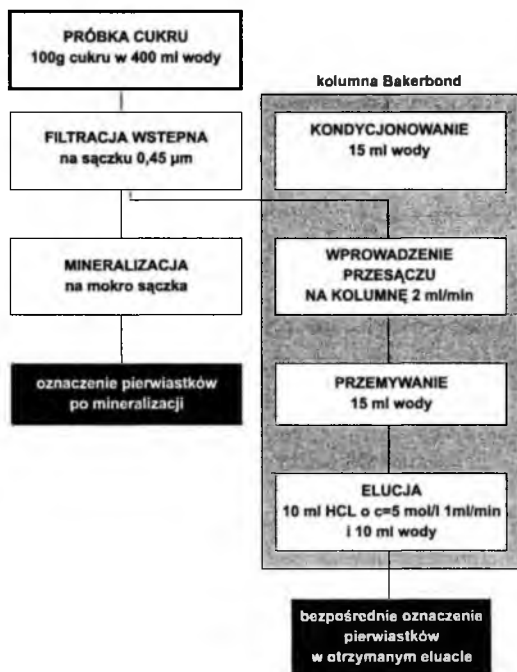
Dotychczas badania zawartości pierwiastków toksycznych i szkodliwych w cukrze wskazują na niskie ich poziomy, a co za tym idzie wysokie bezpieczeństwo zdrowotne cukru, to jednak można zauważyć istotne zróżnicowanie poziomu zanieczyszczeń w zależności od pochodzenia cukru [1, 4-7].

Badania fińskie [3] wykazały brak zależności między zawartością metali ciężkich w burakach i cukrze, co może wskazywać na przeważający wpływ procesu technologicznego na zawartość zanieczyszczeń technicznych w cukrze. Potwierdzają to również wcześniejsze badania autorów na zawartość ołowiu w cukrze i wysłdkach [7], które wykazały, iż proces technologiczny w istotnym stopniu eliminuje możliwość zanieczyszczenia cukru białego ołowiem pochodzącym z buraków. Stąd też istotnym wydaje się zwrócenie uwagi na zmienność zawartości zanieczyszczeń mineralnych w cukrze białym w toku procesu technologicznego.

Celem pracy było określenie zmian zawartości zanieczyszczeń technicznych cukru białego w czasie trwania kampanii 98/99 tj. w okresie od 1.10 do 20.12.1999 r.

Materiały i metody badań

Materiał do badań stanowiło 8 dekadowych prób cukru białego z cukrowni A i 6 z cukrowni B z kampanii 1998/99. Badane próbki poddano punktowej ocenie jakości wg wymagań Unii Europejskiej [11, 14], oznaczając zabarwienie w roztworze, zabarwienie kryształów i zawartość popiołu konduktometrycznego. Dodatkowo wykonano oznaczenie zabarwienia sączka z osadem pozostałym na sączku o średnicy porów 0,45 μm po filtracji roztworu cukru (62,5 g/100 ml). Oznaczenie wykonano mierząc intensywność barwy ze skanowanych obrazów sączków.



Rys. 1. Przygotowanie próbek cukru do analizy zawartości metali ciężkich metodą ASA przez zateżanie techniką SPE..

Fig. 1. Sugar samples preparation by means of SPE concentration technique for determining heavy metals content within AAS method.

Zawartość zanieczyszczeń mineralnych w postaci jonów Ca, K, Na, Fe, Cu, Zn, Pb, Cd oznaczono oddzielnie w przesączonych roztworach cukru (100 g/400 ml) oraz w osadach zatrzymanych na sączkach 0,45 mm. Analizę wykonano metodą spektrometrii absorpcji atomowej przy użyciu aparatu SOLAAR 969 firmy Unicam. Schemat postępowania analitycznego przedstawiono na rys. 1. Jony metali występujące w roztworze cukru zateżono na kolumnach jonowymiennych z kationitem sulfonowym Lewatit UCR-40 wykorzystując jako eluent 5 mol/l kwas solny. Jony metali występujące w osadzie na sączku poddano mineralizacji „na mokro” z użyciem 65% kwasu azotowego [7].

Wyniki

Ocenę punktową analizowanych próbek cukru wg wymagań UE przedstawiono w tabeli 1. Analizowane próbki cukru pochodzące z cukrowni A należały do 2 i 3 kategorii, zaś z cukrowni B do 2. W cukrowni A zaobserwowano znaczący spadek jakości cukru pod koniec kampanii, zaś w cukrowni B najgorsza okazała się dekada IV.

T a b e l a 1

Ocena punktowa cukru białego wg wymagań UE.

Evaluation of white sugar by the European Community quality points.

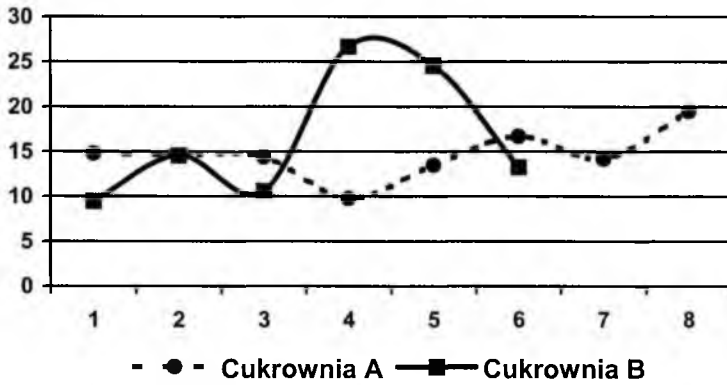
Próbka cukru	Zawartość popiołu	pkt.	Zabarwienie ICUMSA	pkt.	Zabarwienie kryształu	pkt.	Suma	Kat.
Cukrownia A								
A-1	0,020	11,1	42,0	5,6	2,55	5,1	21,8	2
A-2	0,028	15,6	43,9	5,9	2,30	4,6	26,0	3
A-3	0,021	11,7	47,0	6,3	2,61	5,2	23,2	3
A-4	0,023	12,8	42,0	5,6	2,16	4,3	22,7	2
A-5	0,031	17,2	64,0	8,5	3,50	7,0	32,8	3
A-6	0,033	18,3	69,0	9,2	3,34	6,7	34,2	3
A-7	0,028	15,6	63,0	8,4	3,78	7,6	31,5	3
A-8	0,028	15,6	65,0	8,7	3,20	6,4	30,6	3
Cukrownia B								
B-1	0,022	12,2	26,0	3,5	1,68	3,4	19,0	2
B-2	0,020	11,1	29,0	3,9	1,98	4,0	18,9	2
B-3	0,016	8,9	32,0	4,3	1,91	3,8	17,0	2
B-4	0,021	11,7	39,0	5,2	2,25	4,5	21,4	2
B-5	0,020	11,1	33,0	4,4	2,20	4,4	19,9	2
B-6	0,017	9,4	27,0	3,6	1,60	3,2	16,2	2

Zabarwienia sączka z osadem w czasie trwania kampanii przedstawiono na rys. 2. Zabarwienie sączków z osadem próbek cukru z cukrowni A nie wykazuje większych zmian w trakcie trwania kampanii, natomiast w próbkach cukru z cukrowni B występuje dwukrotny przyrost zabarwienia w dekadzie 4 i 5. Ponadto w przypadku próbek z cukrowni B stwierdzono korelacje pomiędzy zabarwieniem osadu a zabarwieniem cukru w roztworze (ICUMSA) ($r = 0,8$) oraz z zawartością wapnia ($r = 0,9$). Korelacja między zabarwieniem sączka, a zawartością wapnia wystąpiła również w próbkach z cukrowni A ($r = 0,9$). W związku z tym zabarwienie sączka może być traktowane jako łatwy i szybki sposób oceny sprawności procesu filtracji oraz jakości cukru.

Zawartość oznaczanych zanieczyszczeń technicznych w analizowanych próbkach cukru białego próbek z cukrowni A przedstawiono w tabeli 2 i cukrowni B w tabeli 3.

Średnie kampanijne zawartości potasu, wapnia, cynku, ołowiu, kadmu w obu cukrowniach są zbliżone i mieszczą się w granicach cytowanych w literaturze [4-6, 8]. Wyraźnie różnią się zawartością sodu, żelaza i miedzi. Na podkreślenie zasługuje miedź, której średnia zawartość w cukrowni B wyniosła 0,17 mg/kg i była znacznie wyższa od średniej z cukrowni A – 0,01 mg/kg, która jest bliższa wartościom podawanym w literaturze (0,02–0,05mg/kg) [4-6, 8]. Duże zróżnicowanie dekadowe zawartości miedzi w cukrowni B sugeruje raczej techniczne źródło tego zanieczyszczenia niż

ekologiczne czy technologiczne. Podobną przypadkowość znajdujemy w zawartości żelaza w obu cukrowniach, którą należałoby wiązać z występowaniem zanieczyszczeń ferromagnetycznych w cukrze pochodzących głównie z korozji aparatury [2].



Rys. 2. Zmienność zabarwienia sączka z osadem w czasie trwania kampanii w cukrowni A i cukrowni B.

Fig. 2. Changes of the colour of the filters with sediment during campaign in A and B sugar-factories.

Tabela 2

Zawartość zanieczyszczeń technicznych w dekadowych próbkach cukru z cukrowni A z kampanii 98/99 w mg/kg.

Content of technical contamination in decade sugar samples in sugar-factory A from the 98/99 campaign in mg/kg.

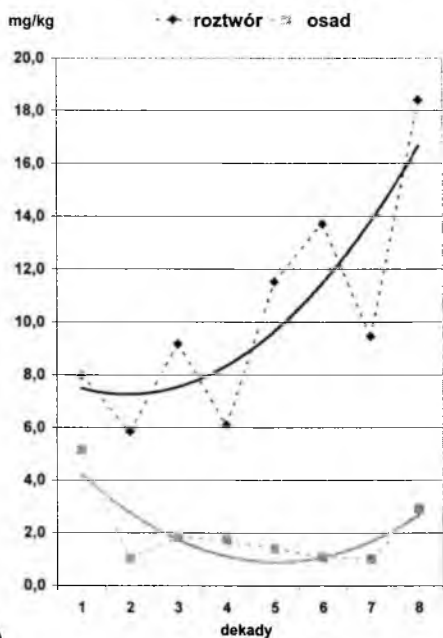
Próbka cukru	K	Na	Ca	Fe	Cu	Zn	Pb	Cd
A-1	23,2	5,6	13,1	2,21	0,02	0,06	0,009	0,001
A-2	31,7	7,2	6,9	0,58	0,01	0,07	0,002	0,001
A-3	31,8	5,8	11,0	1,19	0,01	0,07	0,003	0,001
A-4	27,0	5,3	7,8	0,43	0,02	0,06	0,006	0,001
A-5	38,7	6,4	12,9	0,73	0,01	0,08	0,003	0,001
A-6	41,0	6,9	14,7	0,57	0,01	0,09	0,004	0,001
A-7	35,9	6,1	10,4	0,65	0,01	0,07	0,019	0,001
A-8	30,3	7,2	21,3	0,77	0,00	0,07	0,003	0,001
MIN	23,2	5,3	6,9	0,43	0,00	0,06	0,002	0,001
MAX	41,0	7,2	21,3	2,21	0,02	0,09	0,019	0,001
Średnia	32,4	6,3	12,6	0,98	0,01	0,07	0,007	0,001
SD	5,9	0,7	4,5	0,58	0,01	0,01	0,006	0,000

Tabela 3

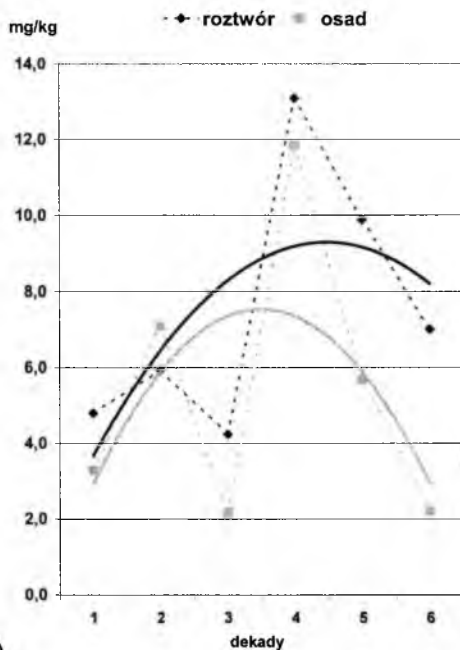
Zawartość zanieczyszczeń technicznych w dekadowych próbkach cukru z cukrowni B z kampanii 98/99 w mg/kg.

Content of technical contamination in decade sugar samples in sugar-factory B from the 98/99 campaign in mg/kg.

Próbka cukru	K	Na	Ca	Fe	Cu	Zn	Pb	Cd
B-1	33,2	5,8	8,1	0,52	0,27	0,07	0,005	0,001
B-2	25,0	3,1	13,0	1,36	0,14	0,06	0,003	0,001
B-3	32,8	4,1	6,4	0,25	0,11	0,05	0,003	0,001
B-4	41,0	3,9	24,9	0,58	0,23	0,02	0,008	0,002
B-5	33,0	3,7	15,5	0,75	0,17	0,04	0,003	0,001
B-6	32,1	4,1	9,3	0,46	0,10	0,06	0,002	0,001
MIN	25,0	3,1	6,4	0,25	0,10	0,02	0,002	0,001
MAX	41,0	5,8	24,9	1,36	0,27	0,07	0,008	0,002
Średnia	32,9	4,2	13,6	0,69	0,17	0,05	0,004	0,001
SD	5,1	0,9	6,8	0,38	0,07	0,02	0,002	0,000



a)



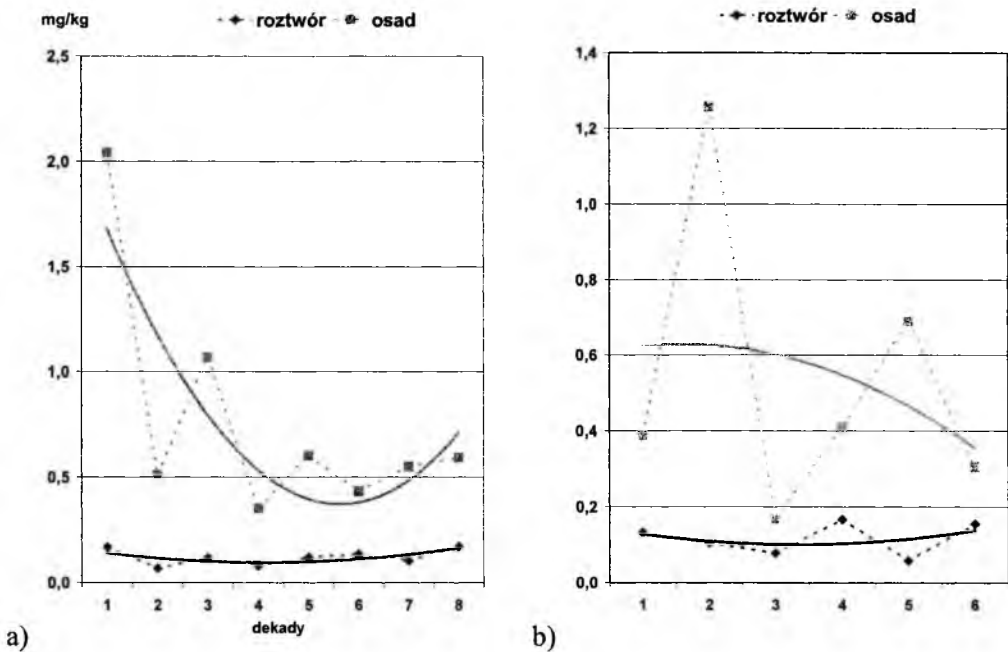
b)

Rys. 3. Zmienność zawartości wapnia w osadzie i cukrze w próbkach cukru z cukrowni A (a) i cukrowni B (b) w trakcie trwania kampanii.

Fig. 3. Changes of calcium content in sediment and sugar solution in sugar samples from sugar-factory A (a) and sugar factory B (b) during the campaign.

Zmienność zawartości wapnia, żelaza i cynku w czasie trwania kampanii oraz dystrybucja między osadem i roztworem przedstawiono na rys. 3–5. Rys. 3a przedstawia wyraźny wzrost zawartości wapnia w roztworze cukru pod koniec kampanii w cukrowni A i względnie stały poziom wapnia w osadzie. Natomiast w cukrowni B, jak przedstawiono na rys. 3b, najwięcej wapnia zarówno w roztworze, jak i osadzie było w dekadzie 4 i 5.

Z rys. 4a wynika, że żelazo w cukrze z cukrowni A występuje głównie w osadzie i jego zawartość spada w czasie trwania kampanii, żelazo w roztworze utrzymuje się na względnie stałym poziomie. W cukrze z cukrowni B również żelazo występuje głównie w osadzie i wykazuje dużą zmienność (przypadkowość).

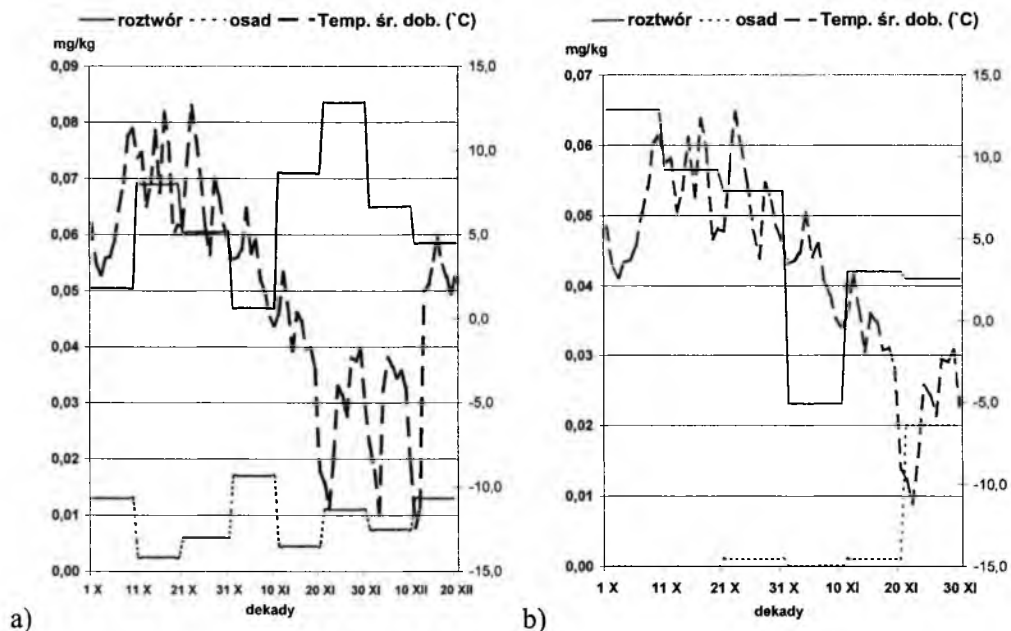


Rys. 4. Zmienność zawartości żelaza w osadzie i cukrze w próbkach cukru z cukrowni A (a) i cukrowni B (b) w trakcie trwania kampanii.

Fig. 4. Changes of iron content in sediment and sugar solution in sugar samples from sugar-factory A (a) and sugar factory B (b) during the campaign.

Na rys. 5a i 5b przedstawiono zmiany zawartości cynku w czasie trwania kampanii z uwzględnieniem przebiegu średniej temperatury dobowej. W obu cukrowniach Zn znajduje się głównie w roztworze. W cukrowni A można wyraźnie zauważyć wzrost zawartości cynku wraz ze spadkiem średniej dobowej temperatury poniżej zera, co można tłumaczyć wpływem niskiej temperatury (przemarzanie buraków) na wzrost

ekstrakcji cynku z buraków do soku i tym samym wzrost jego zawartości w cukrze białym. Podobnej zależności nie zaobserwowano w cukrowni B, w której kampania trwała o dwie dekady krócej (do 30.XI).



Rys. 5. Zmienność zawartości cynku w osadzie i cukrze w próbkach cukru z cukrowni A (a) i cukrowni B (b) w trakcie trwania kampanii z uwzględnieniem przebiegu temperatury.

Fig. 5. Changes of zinc content in sediment and sugar solution in sugar samples from sugar-factory A (a) and sugar factory B (b) during the campaign with temperature dependence.

Wnioski

1. Zawartość ołowiu i kadmu w cukrze białym utrzymywała się na niskim poziomie przez całą kampanię.
2. Zawartość potasu, wapnia i sodu w cukrze białym, a zwłaszcza ich dystrybucja między roztworem a osadem, wykazuje istotne zmiany w trakcie trwania kampanii.
3. Zawartość żelaza w cukrze wykazuje dużą przypadkowość, którą można wiązać z przechodzeniem zanieczyszczeń ferromagnetycznych do odwirowanych kryształów.
4. Zdecydowanie podwyższona zawartość miedzi w cukrze z cukrowni B świadczy o lokalnym źródle tego zanieczyszczenia.
5. Zabarwienie sącza z osadem jest ściśle skorelowane z zawartością wapnia w cukrze i może być traktowane jako ocena sprawności procesu filtracji.

LITERATURA

- [1] Allen L.B., Siitonen P.H., and Thompson H.C.: Methods for the Determination of Arsenic, Cadmium, Copper, Lead, and Tin in Sucrose, Corn Syrups, and High-Fructose Corn Syrups by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 1997, 162-165.
- [2] Cukrownictwo, red. R.A. McGinnisa, WNT, Warszawa 1976.
- [3] Erjala M., Erviö R.: Heavy Metal Concentrations in Beet in Finland, *Int. Sugar Jnl.*, **98**, 1996, 62-69
- [4] Inorganic non-sugars, Raporty ICUMSA, 1982, 283-289.
- [5] Inorganic non-sugars, Raporty ICUMSA, 1986, 293-307.
- [6] Król B., Lisik K.: Zanieczyszczenia techniczne produktów cukrowniczych w aspekcie aktualnych regulacji prawnych, *Informator Stowarzyszenia Techników Cukrowników*, **13**, 1994, 1-7.
- [7] Król B., Wojtczak M.: Oznaczanie zawartości ołowiu metodą FAAS w wybranych produktach cukrowniczych, Komitet Naukowy "Człowiek i Środowisko" przy Prezydium PAN, *Zeszyty Naukowe 14 "Ołów w Środowisku - Problemy Ekologiczne i Metodyczne"*, Warszawa 1998.
- [8] Leblebici J., Volkan M.: Sample Preparation for Arsenic, Copper, Iron, and Lead Determination in Sugar, *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 1998, 173-177.
- [9] Masłowska J., Ahmadi M.: Badanie poziomu składników mineralnych w cukrze białym metodą emisyjnej spektrometrii atomowej (ESA), *Przemysł Spożywczy*, **2**, 199, 43-45.
- [10] Miller-Ihli N.J.: Evaluation of a Graphite Furnace Atomic Absorption Method Developed for the Determination of Lead in Sugars, *J. Agric. Food Chem.*, **43**, 1995, 923-927.
- [11] Polska Norma PN-A-74850 1996, "Cukier biały".
- [12] Sai Prakash P.K., Ram Mohan M. and Bapu Rao S.: Trace Metals in Cane Juice and Sugar Factory Products. Analysis by direct current plasma atomic emission spectrometry, *Int. Sugar Jnl.*, **97**, 1995, 362-369.
- [13] Zarządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 31 marca 1993 r. (Dz.U. Nr 85, poz 233).
- [14] Zbiór przepisów ICUMSA, Warszawa 1997 r.

CHANGES OF THE CONTENT OF SELECTED IMPURITIES IN WHITE SUGAR DURING THE 1998/99 CAMPAIGN

S u m m a r y

The investigations were carried out for decade samples of sugar from two Polish sugar-factories during the whole period of the campaign. The investigated sugar samples were evaluated according to the requirements of the European Community quality points and the colour of the filters with sediment insoluble in water was determined. The content of technical contamination in the form of Ca, K, Na, Fe, Cu, Zn, Pb, Cd ions was determined by means of the atomic absorption spectrometry method, while the SPE technology was used to prepare the sugar samples for the analysis, and the fractions soluble and insoluble in water were distinguished. The analysed samples of white sugar belonged to 2 and 3 categories and they were characterised by a low content of toxic elements. It was found out that the content of macroelements in white sugar, particularly their distribution between the solution and the sediment, showed significant changes during the whole campaign period. ☒