

## Zlepki cukrowe, zawierające „dekstran“.\*)

W czasie ostatniej kampanji w jednej z cukrowni wielkopolskich miało miejsce zjawisko następujące. W zlepkach cukrowych, pozostających na sitach przy odsiewaniu cukru białego, zauważono większą ilość ciemno zabarwionych zbijających się w lepkie kulki skupień kryształów. Poszukując przyczyny tego niepożądanego zjawiska, zwrócono uwagę na to, iż lepki te powstawały już w wirówce, gdzie „tworzyły w masie cukru ciemniejsze niewybielające się punkty“; jednocześnie skonstatowano „gorsze bielenie się cukrzyicy I i trudniejsze wybijanie cukru z wirówki“. Podobne lepki wykryto w cukrze II rzutu (międzyproduktowym). Jednocześnie na materiale filtracyjnym w cedzidłach Proksza przy cedzeniu klarówki (z mączek ostatniego rzutu) zauważono pokrywające tkaninę „ciała gumowate“.

Badanie doraźne zlepków, wykonane w cukrowni, prowadziło do przypuszczenia, iż lepki te zawierają „dekstran“, gumę wytwarzaną przez bakterje „*Leuconostoc mesenteroides*“ (t. zw. „żabi skrzek“, po rosyjsku — „kljok“). Przypuszczenie to zdawał się potwierdzać wykryty jednocześnie fakt tworzenia się jakiegoś „kleju (śluzu) pod blachami II saturacji“.

Cukrownia zwróciła się do C. L. C. z prośbą o zbadanie dokładne zlepków i orzeczenie o przyczynach ich tworzenia się i sposobach usunięcia tych przyczyn. Badania tego podjęliśmy się bardzo chętnie, ponieważ obiecywało ono rzucenie światła na cały szereg zagadnień, ciekawych teoretycznie i nie pozbawionych praktycznego znaczenia. Do zbadania otrzymaliśmy od cukrowni następujące obiekty: 1) z l e p k i c u k r o w e, w ilości, niestety, nieznacznej, bo wynoszącej ok. 100 gr i 2) wspomniany ś l u z z pod blach II błotniarek w ilości ok. 100 gr.

Ponieważ tworzenie się śluzów w sokach cukrowniczych zachodzić może, według danych różnych badaczy, pod wpływem różnych gatunków bakteryj, a wytworzony śluz posiadać może rozmaity skład chemiczny, przeto postanowiliśmy poddać nadesłane obiekty szczegółowemu zbadaniu: a) p o d w z g l ę d e m c h e m i c z n y m i b) p o d w z g l ę d e m b a k t e r j o l o g i c z n y m. Po wykonaniu wstępnych badań mieliśmy też zamiar zbadać

sprawę na miejscu w fabryce, projektowanego jednak wyjazdu do cukrowni zaniechaliśmy, gdyż w międzyczasie „opisane zjawisko szczęśliwie ustąpiło”.

## A. Badanie śluzu i zlepków pod względem chemicznym.

### 1. Badanie wstępne.

a) Śluz z *pod błotniarek* przedstawiał białą galaretę, która w drodze z fabryki do Warszawy zlekka przefermentowała: wydzielała gazy ( $\text{CO}_2$ ) i posiadała kwaśny odczyn. Część substancji oddzielono do niezwłocznego badania bakteriologicznego, resztę zaś zalano  $200 \text{ cm}^3$  95%-go alkoholu i gotowano przez godzinę pod chłodnicą zwrotną, w celu usunięcia substancji rozpuszczalnych w alkoholu. Pozostały strąt odcedzono przez płótno i wyciśnięto, poczem wygotowano powtórnie ze  $100 \text{ cm}^3$  80%-go alkoholu, odcedzono, wyciśnięto i wysuszono w  $60^\circ$ — $80^\circ$ , rozłarto w moździerzu i wysuszono w  $100^\circ$ — $105^\circ$ . Otrzymano 12 gr prawie białego proszku.

Substancja ta posiadała następujące własności. W wodzie zimnej nie rozpuszcza się, przy ogrzewaniu pęcznieje, dając śluzowate skupienia. Po dodaniu do wody pewnej ilości stężonego  $\text{NaOH}$  i ogrzaniu, substancja powoli rozpuszcza się, dając mocno mętny roztwór. Rozpuszcza się również przy ogrzewaniu z wodą, do której dodano pewną ilość stężonego  $\text{HCl}$ . Substancja, rozpuszczona w  $\text{NaOH}$ , płynu Fehlinga nie redukuje. Substancja, gotowana dłuższy czas z normalnym kwasem solnym i zobojętniona roztworem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , silnie redukuje płyn Fehlinga. Ten sam roztwór substancji po gotowaniu z  $\text{HCl}$ , zadany chlorowodorkiem fenylohydrazyny i octanem sodu, ogrzewano przez czas dłuższy na łaźni wodnej; po ochłodzeniu wykrył się pomarańczowo-żółty osad, przedstawiający pod mikroskopem skupienia igiełek. Reakcje na pentozy i na kwas glukuronowy (galakturonowy) wypadły ujemnie, co dowodzi nieobecności związków pektynowych. Reakcja na azot — ujemna, co dowodzi nieobecności ciał białkowych.

Według tego jakościowego badania substancja jest zapewne węglowodanem złożonym, typu skrobi, prawdopodobnie „dekstranem”.

b) *Zlepki cukrowe*. 80 gr zlepków zalano  $200 \text{ cm}^3$  gorącej wody i ogrzewano przez godzinę na łaźni wodnej, poczem przelano do cylindra; po pewnym czasie na dnie cylindra zebrały się napęczniałe kawałki „gumy”, które po zlanii płynu z cylindra odsączono przez płótno i przemyto gorącą wodą. Otrzymaną żółtawą „galaretę” zadano 95% alkoholem, z którym ją dobrze wymieszano i wygnieciono, powtarzając tę operację kilkakrotnie ze świeżym alkoholem. Otrzymaną „gumę” wysuszono w  $60^\circ$ — $80^\circ$ , poczem rozłarto w moździerzu i ogrzewano ze  $150 \text{ cm}^3$  80%-go alkoholu, odsączono, przemyto alkoholem i eterem, wysuszono w  $60^\circ$ — $80^\circ$  i ostatecznie w  $100^\circ$ — $105^\circ$ . Otrzymano 3,7 gr żółtawego proszku.

Z otrzymaną substancją przerobiono ściśle te same próby, co z substancją ze śluzu, i otrzymano ściśle te same wyniki. Wypada z tego, że substancja gumowata ze zlepków jest zapewne identyczna z taką substancją ze śluzu, jest więc też prawdopodobnie „dekstranem”.



## 2. Szczegółowe badanie chemiczne.

Badanie to, wykonane ściśle w ten sam sposób z obydwoma substancjami (ze śluzu i ze zlepków), objęło następujące oznaczenia: 1) wilgoć i popiół, 2) analizę elementarną, 3) oznaczenie zdolności redukcyjnej i  $[\alpha]_D$  roztworu, otrzymanego przez hydrolizę kwasową substancji, 4) otrzymanie fenyloosazonu z cukru, zawartego w tym roztworze i 5) skręcalność właściwą substancji.

### 1) Wilgoć i popiół.

	Subst. I (ze śluzu)	—	Subst. II (ze zlepk.)
Wilgoć . . . . .	4,24%	—	5,83%
Popiół. . . . .	0,82	—	2,98
Subst. suchej organiczn.	94,94%	—	91,19%

2) *Analiza elementarna.* Po przeliczeniu rezultatów spalania na substancję organiczną znaleziono (jako przeciętne z 2 spalań):

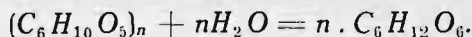
	I.	—	II.
C —	44,88%	—	44,45%
H —	6,11%	—	6,20%
O —	49,01%	—	49,35%

Obliczono zaś dla „dekstranu”, jako:  $(C_6H_{10}O_5)_n$ :

C —	44,44%
H —	6,17%
O —	49,39%.

Analiza elementarna potwierdza więc przypuszczenie, że obiedwie substancje są identyczne i że obiedwie są „dekstranem”.

3) *Hydroliza substancji.* Dekstran, podobnie jak inne węglowodany złożone, przy ogrzewaniu z wodnym roztworem kwasu ulega hydrolizie, dając jako ostateczny produkt *d*-glukozę:



Hydroliza ta zachodzi powoli; jako produkty przejściowe tworzą się dekstryny.

1 gr badanej substancji zalano  $40 \text{ cm}^3 \frac{N}{1} H_2SO_4$  i ogrzewano na łaźni

wodnej przez 9 godzin pod chłodnicą zwrotną. Odcedzono od nieznacznej ilości nierozpuszczonej substancji i przesącz zobojętniono roztworem  $Ba(OH)_2$ , ażeby usunąć z roztworu  $H_2SO_4$  w postaci  $BaSO_4$ . Po odciedzeniu od  $BaSO_4$ , zagęszczono przesącz do małej objętości i zalano większą ilością 95%-go alkoholu. Odcedzono od nieznacznej ilości strątu, z przesączu odparowano alkohol i pozostałość rozpuszczono w wodzie w kolbce do  $50 \text{ cm}^3$ . Z tego roztworu pobierano odpowiednie ilości do oznaczenia *d*-glukozy z ilości Cu, redukowanej z płynu Fehling'a. Jako przeciętne z kilku oznaczeń znaleziono:

w roztworze z subst. I—85,5% glukozy, licząc na wyjściową subst. organiczną.  
 „ „ II—91,0% „ „ „ „ „ „

Roztwory te polaryzowano, przyczem znaleziono następujące skręcalności właściwe, liczone na 100 cz. zawartej w roztworze glukozy:

dla roztworu z subst. I:  $[\alpha]_D^{20} = + 48^{\circ},4$   
 „ „ „ II:  $[\alpha]_D^{20} = + 49^{\circ},3$   
 $[\alpha]_D^{20}$  dla czystej *d*-glukozy wynosi — ok.  $+ 52^{\circ},5$ .

4) *Otrzymanie fenyloosazonu*. Do 10  $cm^3$  roztworu, zawierającego produkty hydrolizy badanej substancji, odpowiadających 0,18 gr. domniemanej glukozy, rozcieńczonych 10  $cm^3$  wody, dodano 0,35 gr. chlorowodoru fenylohydrazyny i 0,55 gr. octanu sodu i ogrzano na łaźni wodnej przez 1 godz. Już po kilku minutach utworzył się w płynie żółty krystaliczny osad. Po ukończeniu ogrzewania pozostawiono na 20 godz., poczem odsączono osad, przemyto go wodą oraz niewielką ilością alkoholu 95% i eteru. Wyszuszony osad posiadał punkt topliwości (rozkładu):

z roztworu subst. I —  $207^{\circ} - 208^{\circ}$   
 „ „ II —  $206^{\circ} - 207^{\circ}$ .

Osad przekrystalizowano z małej ilości 70%-go alkoholu (z dodaniem kropli pirydyny). Otrzymana kanarkowo-żółta krystaliczna masa, rozpatrywana pod mikroskopem, przedstawiała cienkie igielki, zebrane w gwiazdki lub snopki. Wyszuszony osad posiadał punkt topliwości:

z roztworu subst. I —  $209^{\circ} - 210^{\circ}$   
 „ „ II —  $210^{\circ} - 211^{\circ}$

Wygląd kryształów oraz punkt topl. odpowiadają fenyloosazonowi *d* — glukozy:

Badanie produktów hydrolizy (zdolność redukcyjna, skręcalność i właściwości osazonu) prowadzi do wniosku, iż badane substancje dają przy hydrolizie *d* — g l u k o z ę.

Ponieważ jednak oprócz *d* — glukozy dwa inne cukry proste: *d* — fruktoza i *d* — mannoza dają ściśle ten sam fenyloosazon, wykonano jeszcze próby na ewentualną obecność *d* — fruktozy i *d* — mannozy. Fruktozę próbowano wykryć w postaci charakterystycznego dla niej *o* — nitrofenylohydrazonu, *d* — mannozę — w postaci fenylohydrazonu. Obie próby wypadły ujemnie.

Jest więc jedna i druga badana substancja węglowodanem złożonym, z grupy g l u k o z a n ó w (jak skrobia i celuloza).

5. *Skręcalność właściwa substancji*. Ponieważ badane substancje są prawie nierozpuszczalne w wodzie, oznaczono  $[\alpha]_D$  po rozpuszczeniu substancji w  $\frac{N}{1}$  NaOH. 0,3 gr substancji zalano w kolbce na 25  $cm^3 - 15cm^3$   $\frac{N}{1}$  NaOH i 5  $cm^3$  wody, poczem ogrzewano na łaźni wodnej, energicznie mieszając. Substancja rozpuszcza się bardzo powoli, dając mętnawy roztwór. Po ochłodzeniu i dopełnieniu do kreski cedzono przez analityczny sączek, przy-

czem trzeba było sączyć wielokrotnie, zanim otrzymano dostatecznie klarowny roztwór.

Znaleziono:

dla subst. I:  $[\alpha]_D^{20} = + 182,3^0$  na substancję organiczną

dla subst. II:  $[\gamma]_D^{20} = + 198,2^0$  na substancję organiczną.

Według dawniejszych badaczy (Scheibler, Bunge, Béchamp) znaleziono dla dekstranu:

$$[\alpha]_D^{20} = 200,5 - 202,0.$$

Na zasadzie szczegółowego badania chemicznego można z całą pewnością orzec, iż obiedwie badane substancje, zarówno otrzymana ze śluzu, jako też ze zlepków cukrowych, są tym samym „dekstranem”, który w swoim czasie był wykryty i zbadany przez Scheibler'a. Substancja I jest nieco mniej czysta, niż substancja II.

Szczegółowe dane o dekstranie oraz o bakterjach *Leuconostoc mesenteroides* znaleźć można w książce: A. Rümpler, Die Nichtzuckerstoffe der Zuckerrübe, s. 176.

## B. Badanie śluzu i zlepków cukrowych pod względem bakteriologicznym

(wykonane w Zakładzie Technologii przemysłu fermentacyjnego Politechniki Warsz. przez prof. W. Iwanowskiego i inż. J. Rytłównę).

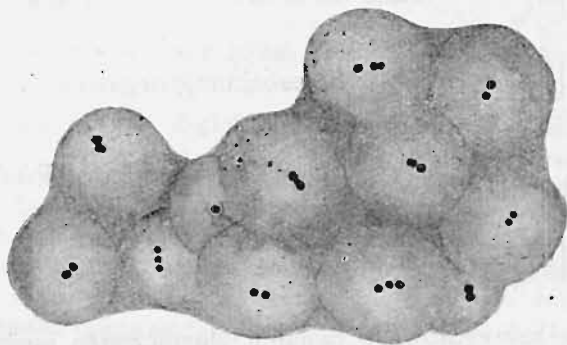
a) Śluz z pod błotniarek, rozpatrywany pod mikroskopem, dał następujący obraz: charakterystyczne dla *Leuconostoc*'a skupienia śluzu, prócz tego długie i krótkie pałeczki oraz komórki drożdżowe.

W celu otrzymania bardziej czystych poszczególnych kultur, przeniesiono przedewszystkiem część śluzu na pożywkę, nie zawierającą cukru, mianowicie na buljon drożdżowy. Na pożywce takiej *Leuconostoc* nie daje śluzu, którego utworzenie się (na pożywce z cukrem) przeszkadzałoby rozdzieleniu drobnoustrojów. Po dniu stania w cieplarni w  $30^0$  wzięto kroplę buljonu do zbadania pod mikroskopem, ustalono obecność: długich łańcuszków paciorkowców (streptokokków), długich pałeczek, łańcuszków pałeczek oraz drożdży. Z buljonu tego zrobiono rozsiania na pożywkę stałą (buljon z żelatyną) w miseczkach Petri, stosując trzy rozcieńczenia.

Miseczki, przechowywane w temperaturze pokojowej, były obserwowane prawie codziennie. Na piąty dzień przystąpiono do wykłuwania poszczególnych kolonij, położonych na powierzchni i w głębi. Wyklute kolonie przesiano do brzeczek i umieszczono w cieplarni w  $30^0$ . Na drugi dzień poszczególne flaszeczki były wzięte do badań biologicznych. Kilka z flaszeczek dało czystą kulturę drożdży. Drożdże, o formie jajowatej, fermentowały brzeczkę, nie dając kożucha; wygląd plazmy ziarnisty; na agarze dały spory, o typie spor drożdży kulturalnych. Większość innych flaszeczek zawierała przeważnie kulturę bakteryj, które hodowane w  $30^0$  wyglądały ja-



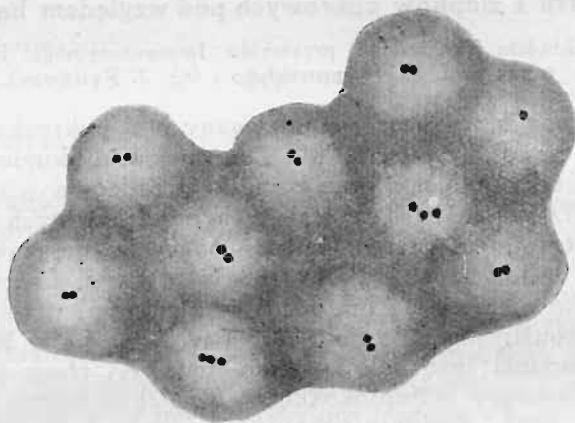
ko łańcuszki kokków; wzrost ich był słaby; kwasowość brzeczką po paru dniach wzrosła. Z tych kultur przesiano bakterje na buljon drożdżowy z dodatkiem 2% cukru trzcinowego. Po 48 godz. na dnie po-



Rys. 59. *Leuconostoc mesenteroides*.

tworzyły się kłaczkę galaretowate, dające pod mikroskopem charakterystyczny wygląd *Leuconostoc'a*. Z tych kultur zrobiono Rys. 59.

Chcąc otrzymać czysty *Leuconostoc* z kultur na brzeczkę, w których oprócz *Leuconostoc'a* widać było i inne rodzaje bakteryj, przesiano raz jeszcze do buljonu z 2% cukru, a po 48 godz., kiedy na dnie otrzymano ga-



Rys. 60. Czysta kultura *Leuconostoc mesenteroides*.

laretowatą masę, zagrzano kolbkę przez 15 min. w 75°. W tych warunkach większość innych bakteryj ginie, *Leuconostoc* zaś pozostaje w stanie żywym. Poczem przesiano znów do buljonu z cukrem. Otrzymano znów śluz, który pod mikroskopem dał charakterystyczny obraz *Leuconostoc'a* (Rys. 60).

Inne flaszeczki z brzeczką zawierały czyste kultury bakteryj w postaci pałeczek, tworzących długie łańcuszki. Ogrzana do 65° młoda kultura nie ginie.

Przez badanie to zostało niezbicie udowodnione, iż śluz z pod błotniarek zawierał głównie bakterje *Leuconostoc mesenteroides*; zawarty w tym śluzie dekstran wytworzony został z cukru przez działanie życiowe tej bakterji.

b) *Zlepki cukrowe*, badane w ten sam sposób, nie wykazały obecności *Leuconostoc'a* ani przy bezpośredniem rozpatrywaniu pod mikroskopem, ani w kulturach, otrzymanych przez rozsiewanie i przesiewanie. Wykryto natomiast kilka innych rodzajów bakteryj i drożdży, któremi zlepki mogły być oczywiście zarażone po drodze od wyjścia z wirówki do segregatora, na przenośnikach i w podnośniku.

### C. Pochodzenie dekstranu, zawartego w zlepkach cukrowych.

Wykonane przez nas badanie chemiczne udowodniło z całą ścisłością, iż „guma”, zarówno zawarta w śluzie z pod błotniarek jak w zlepkach cukrowych, jest dekstranem. Badanie bakteriologiczne wykazało, iż śluz z pod błotniarek zawiera tworzące dekstran bakterje *Leuconostoc'a*, zlepki zaś cukrowe bakteryj tych nie zawierają.

Obecność dekstranu w zlepkach cukrowych zdarza się zapewne rzadko i w literaturze dotychczas, o ile nam wiadomo, opisana nie była. Zjawisko obecności dekstranu w cukrze białym należy z różnych względów uznać za wysoce niepożądane dla cukrowni. Wobec tego byłoby rzeczą ważną wyjaśnić przyczyny obecności dekstranu w cukrze. Zamierzone przez nas zbadanie tej sprawy na miejscu w fabryce, dla przyczyny wskazanej we wstępie, do skutku nie doszło. Pozostała nam tylko droga rozważań teoretycznych, które uzupełniliśmy przez kilka doświadczeń laboratoryjnych. Za podstawę tych rozważań uważamy twierdzenie następujące: dekstran nie jest składnikiem samego buraka (soku i miąższu buraczanego) i z żadnego ze składników buraka nie może się utworzyć w czasie procesów fabrykacyjnych na drodze czysto chemicznej lub fizycznej, powstać zaś może tylko z cukru trzcinowego i produktów jego inwersji pod wpływem działalności życiowej bakteryj. Jedynym rodzajem bakteryj, dla których dotychczas z pewnością zostało udowodnione tworzenie dekstranu, jest *Leuconostoc mesenteroides*.

Zgodnie z tem twierdzeniem musimy uważać, iż dekstran, zawarty w zlepkach cukrowych, utworzył się (z cukru) pod wpływem bakteryj (*Leuconostoc*) na tej lub innej stacji fabrycznej ewentualnie w samym buraku przed wejściem do fabryki. Pozostaje do rozstrzygnięcia pytanie: gdzie mianowicie? Ze skonstatowania obecności omawianych zlepków w cukrze w czasie wirowania, wynika, iż dekstran był zawarty już w cukrzycy (I i II). Czy mógł powstać w warku w czasie gotowania? Wydaje się to bardzo mało prawdopodobnem: wysoka temperatura gotowanego soku gęstego i cukrzycy oraz znaczna ich gęstość przeszkadzać muszą rozwojowi bakteryj, a nawet go uniemożliwiać. Jako temperaturę, w której giną bakterje *Leuconostoc'a*, podają Zopf i Liesenberg = 87°—88° dla kokków z otoczką śluzową i 83,5—86,5 dla gołej ich postaci; optimum rozwoju leży w 30°—35°, zatrzymanie zaś rozwoju w 43°. Według Herzfeld'a ta ostatnia temperatura podana jest zbyt niska, były bowiem przypadki wykrycia *Leuconostoc'a* w łapaczach soku w temperaturze 50°. W samej go-

owanej cukrzycy, w której panuje temperatura 70°—85°, niema warunków rozwoju *L.* Nie jest natomiast wykluczone, iż mógł się on rozwijać w łapaczach soku, w komunikacji oparowej i t. p., gdzie temperatura mogła być znacznie niższa, a roztwór cukru rozcieńczony. Stąd utworzony dekstran mógłby trafiać do cukrzycy. Przypuszczenie to jednak w danym przypadku wydaje się nam mało prawdopodobne.

Tworzenie się dekstranu w *wyparce* wydaje się nam również mało prawdopodobne; w pierwszych działach uważamy je za wykluczone z racji wysokich temperatur, w ostatnim zaś—za utrudnione z powodu znacznej gęstości soku. Jednakże i tu można przypuścić możliwość rozwoju *L.* w łapaczu i komunikacji oparowej ostatniego działu. Przypadki takie były stwierdzone w praktyce.

Na całej *stacji oczyszczania*, od defekacji do wyparki, uważamy rozwój *L.* za uniemożliwiony, o ile robota jest prawidłowa i temperatura soku nie spada poniżej 50°—60°. Natomiast, gdyby sok odsaturowany w jakimkolwiek naczyniu lub części komunikacji ulegał systematycznie (stałe lub perjodycznie) ochłodzeniu do temperatury poniżej 50°, a tembardziej poniżej 40°, mogłoby w tem miejscu powstać ognisko zarazy i tworzenia się dekstranu.

Jedynem jednak naturalnem, że się tak wyrazimy, środowiskiem rozwoju *Leuconostoc'a* i powstawania dekstranu, jest *surowy sok dyfuzyjny*. Sok ten nie przeszedł jeszcze przez sterylizujące i dezynfekujące działanie wapna (użytego w znacznej ilości) i wysokich temperatur, i jest zawsze narażony na zakażenie, gdyż na znacznej części swej drogi przebywa w temperaturze poniżej 50°, a nawet 40°. Niebezpiecznymi miejscami są tu: pierwsze, czołowe naczynia baterji, w których mamy temperaturę poniżej 50°; odwłókniacz soku i mierniki, w których temperatura wynosi ok. 35°. wreszcie — pierwszy zagrzewacz soku surowego, póki temperatura nie przekroczy 50°. Szczególniej niebezpieczny jest *odwłókniacz i miernik*, gdzie zaraza, raz się zagnieżdżwszy, przez długi czas może spokojnie bruzdzić. Niebezpieczne są też zagrzewacze otwarte starego typu o wolnym przepływie soku, jakie jeszcze w cukrowniach wielkopolskich napotkać można.

Przed 20—25 laty *Leuconostoc* występował dosyć często, jak to jeden z piszących te słowa miał możność obserwować i badać w cukrowniach ukraińskich. Znajdywaliśmy go wtedy zwykle w odwłókniaczach sitowych (t. zw. *Mika*), które często całkowicie wypełniały się „żabim skrzekiem” o postaci rozgotowanego sago lub gruboziarnistego świeżego kawioru. W tej postaci łatwo go zauważyć. Dziś większość fabryk stosuje odwłókniacze, w których osad, zatrzymujący się na sicie, jest bądź to stałe zeskrobywany i usuwany przez mechanicznie działający nóż, bądź to — raz przy każdym przejściu baterji — przez puszczenie soku w odwrotnym kierunku jest wypychany z odwłókniacza do naczynia, nabieranego sokiem<sup>1)</sup>. W takich odwłókniaczach *L.* nie ma łatwości zrastania się w większe skupienia „żabiego skrzeku” i obecność jego nie tak łatwo może być zauważona.

Trzeba też tu dodać, iż *L.*, oprócz typowej dla niego postaci kokków, obrosniętych grubymi otoczkami śluzu, występuje też w postaci „gółej”.

<sup>1)</sup> Ten ostatni sposób przeczyszczania odwłókniacza, bardzo dogodny pod względem mechanicznym, należy uznać za niebezpieczny ze względu na stałe zakażanie baterji drobnoustrojami z odwłókniacza, w którym mają one wszystkie warunki, sprzyjające ich rozwojowi.



t. j. w postaci złożonych z diplokokków nitek, łatwo ulegających rozerwaniu; dla oka przedstawia się on wtedy, jako trudne do zauważenia śluzowate naloty lub osady. W wodzie, z którą *L.* trafia do baterji, jest on zawarty właśnie w tej gołej postaci; do postaci zaś śluzowatej dochodzi dopiero w roztworze, zawierającym cukier, np. w soku dyfuzyjnym, z mniejszą lub większą szybkością, zależnie od warunków (temperatury, odczynu i in.). Znana jest też postać *L.* pośrednia między formą gołą i śluzowo-ziarnistą.

Wyliczone przyczyny sprawiają, iż przy badaniu gołym okiem obecność *L.* w soku może nie być zauważona. Jest on zapewne i dziś o wiele częstszym gościem na stacji dyfuzyjnej, niż się tego domyślamy. Gościem wysoce niepożądanym, zużywa bowiem znaczne ilości cukru na tworzenie dekstranu, a także:  $\text{CO}_2$  i kwasu (mlekowego?), oraz zanieczyszcza sok dekstranem. Podobnie niebezpiecznym jest zapewne szereg innych bakterij

W celu kontroli stopnia zakażenia soku winienby on być, zdaniem naszym, stale badany pod względem mikrobiologicznym według metody, zbliżonej do opisanej w rozdziale poprzednim. Przy kontroli tej pomocnymi być mogą: 1) oznaczanie  $P_H$  soku, po wyjściu z baterji oraz w mierniku; według naszych dotychczasowych pomiarów  $P_H$  soku dyfuzyjnego wynosi 6,2—6,4; 2) obserwacje nad wydzielaniem się gazów w baterji; 3) zwracanie uwagi na zabarwienie soku: sok silnie zakażony bakterjami ma często nienormalny jasno-szary kolor i mocno mętny wygląd<sup>1)</sup>.

Jakie jest źródło zakażenia soku dyfuzyjnego *Leuconostoc'em*? Teoretycznie biorąc, może tych źródeł być kilka:

1) woda (zwykle barometryczna), idąca na baterję; 2) burak przed wejściem do spławiaka; 3) woda, używana na spławianie i mycie buraka, i 4) powietrze, z którym się styka burak, krajanka, sok. Względne prawdopodobieństwo zakażenia soku przez każde z tych źródeł, dla braku odpowiednich badań, nie może być ściśle sformułowane. Zdaje się jednak nie ulegać wątpliwości, iż pospolicie źródłem zarazy bywa woda, używana przez fabrykę i że *L.* występuje głównie w tych fabrykach, które korzystają z wody niedostatecznie czystej, a szczególnie z wody wielokrotnie zawracanej. Znaczna część naszych cukrowni nie posiada dostatecznej ilości rzeczywiście czystej wody i skazana jest na korzystanie do celów fabrykacyjnych (skraplacz, dyfuzja) z wody, której czystość jest podejrzana lub nawet z wody wyraźnie zanieczyszczonej; dotyczy to szczególnie drugiej połowy kampanji. Do spławiania buraków wszystkie prawie cukrownie stosują wodę, wielokrotnie zawracaną, po przejściu jej przez odstożniki. Jeżeli do baterji dyfuzyjnej wprowadzamy, jak to prawie zawsze bywa, wodę barometryczną ze skraplacza, zasilanego nieczystą wodą zimną, w której znajdują się już w większej liczbie zarodki *L.*, to zarodki te w wodzie barometrycznej znajdują warunki, sprzyjające dalszemu ich rozwojowi: temperaturę ok. 40°—50°, oraz pewną (choć minimalną) zawartość cukru. W samej baterji dyfuzyjnej *L.* nie ulega zabiciu, gdyż styka się tu, jako z maksymalną, z temperaturą zwykle 75°—77° (w rzadkich przypadkach 80°—85°) i to przez czas krótki, zginąć zaś mógłby dopiero ok. 90°. W ten sposób do-

<sup>1)</sup> Według obserwacji, poczynionych przeze mnie w jednej cukrowni, sok taki, wlany do wąskiego cylindra, szybko barwi się na kolor ciemny, ale tylko w warstwie zewnętrznej, stykającej się z powietrzem. Sok taki posiada zwykle bardziej kwaśny odczyn (np.  $P_H = 5,6$ ), a w cylindrze szybko zbierają się na dnie skoagulowane koloidy.

ciera aż do naczyń czołowych, w których znajduje już warunki zupełnie pomyslnie dla swego rozwoju. Z wody spławiakowej *L.* trafia do baterji razem z burakiem, t. j. razem z krajanką. Szanse zarażenia buraka i krajanki są tem większe, im bardziej zanieczyszczone są buraki idące do spławiaaka, a szczególnie przy przerobie buraków nadpsutych przy przechowaniu w kopcach, buraków chorych i t. p.

#### D. Doświadczenia nad losem dekstranu na defekacji i saturacji.

W rozdziale poprzednim doszliśmy do przekonania, iż najprawdopodobniejszym źródłem pochodzenia dekstranu jest sok dyfuzyjny, w którym tworzy się on pod wpływem bakteryj *Leuconostoc'a*. Dla wytłumaczenia obecności dekstranu w cukrzycy musimy założyć, iż na defekacji i saturacji nie ulega on strąceniu lub też, że strącany jest nie całkowicie. Ponieważ w literaturze nie znaleźliśmy żadnych danych o losie dekstranu na stacji oczyszczania soku, wykonaliśmy więc w tym kierunku kilka własnych doświadczeń.

W każdym z doświadczeń 2 gr dekstranu ogrzewano początkowo ze 200 cm<sup>3</sup> wody (w III dośw. — ze 100 cm<sup>3</sup>) na wrzącej łaźni wodnej; dekstran przytem napęczniał, dając objętościowy śluz. Poczem w I doświadczeniu dodano odrazu mleko wapienne z 4 gr wapna; w doświadczeniu II dodano uprzednio 1,5 gr octanu sodu; w III zaś dodano 100 cm<sup>3</sup>  $\frac{N}{1}$  NaOH i ogrzewano aż do rozpuszczenia się dekstranu, poczem dopiero dodano wapno. W każdym z doświadczeń wykonano następnie defekację i podwójną saturację w warunkach, naśladowujących postępowanie fabryczne. W otrzymanym „soku rzadkim” oznaczono ilość dekstranu bądź bezpośrednio przez oznaczenie substancji suchej (dośw. I) bądź przez oznaczenie polaryzacji i obliczenie. Dla kontroli oznaczono też dekstran w „błocie” saturacyjnem. Znalezione w ten sposób, iż *dekstran przechodzi do soku rzadkiego w ilości ok. 0,1—0,15 gr w 100 cm<sup>3</sup> soku*; główna masa dekstranu pozostaje w błocie.

Gdyby w fabrycznym soku rzadkim dekstran był też zawarty w ilości ok. 0,1 gr w 100 gr, to zawartość dekstranu w 100 gr cukrzycy wyniosłaby ok. 0,5 gr, stężenie zaś dekstranu w wodzie, zawartej w cukrzycy, byłoby ok. 8%. Ponieważ dekstran jest w wodzie b. mało rozpuszczalny, więc przy zagęszczaniu soku gęstego na cukrzycę wydzieliby się, jako śluz, dający dalej zlepki cukrowe.

#### E. Środki zaradcze przeciwko występowaniu *Leuconostoc'a* w soku surowym.

Środki zapobiegawcze przeciwko występowaniu *L.* w soku dyfuzyjnym będą, naogół biorąc, takie same, jakie stosuje się przeciwko rozwojowi bakteryj wogóle. A więc:

- 1) dbałość o prawidłowe obcinanie i dobre czyszczenie buraka od resztek ziemi przy kopaniu;
- 2) racjonalne i nienazbyt długie przechowywanie buraków w kopcach, ażeby nie dopuścić początków psucia się buraka;



3) stosowanie dostatecznej ilości czystej wody na płóczkę buraczaną, wogóle należyte mycie buraków; wielce pożyteczne jest stosowane w niektórych cukrowniach dodatkowe zmywanie (szprycowanie) czystą wodą buraków po wyjściu z płóczki, np. w podnośniku ślimakowym między płóczką a elewatozem;

4) stosowanie na baterję dyfuzyjną wody czystej, nie zarażonej w większym stopniu bakterjami szkodliwymi, zdolnej do szybkiego rozmnażania się w soku i niszczenia cukru; pożyteczną byłaby stała kontrola mikrobiologiczna tej wody;

5) szybka i gorąca robota baterji dyfuzyjnej;

6) dbałość o utrzymanie w czystości naczyń i pomieszczeń na drodze buraka od płóczki do baterji (krajalnica!), samej baterji, odwłóknacza, miernika i pierwszego zagrzewacza.

W razie podejrzenia, iż w baterji dyfuzyjnej rozpoczynają się niepożądane procesy fermentacyjne<sup>1)</sup>, przy zwiększonym występowaniu gazów, zwiększeniu się kwasowości soku, nienormalnym wyglądem i składzie soku (cukier przemieniony), przy przerobie nadpsutych lub zepsutych buraków, a szczególnie przy wykryciu „żabiego skrzeku”, — należy, oprócz wzmoczonego zastosowania wskazanych środków zaradczych, przystąpić do użycia *antyseptyków*, w celu odkażenia baterji dyfuzyjnej.

Z pomiędzy antyseptyków mogą tu posiadać zastosowanie praktyczne: kwas karbolowy, formalina, sole kwasu fluorowodorowego. Ze względu na niski koszt i na pewność działania zalecenia godny jest przede wszystkim *kwas karbolowy*. Używać go należy w postaci surowego kwasu karbolowego (t. zw. „100%-wy kwas karbolowy”). Przed zakupieniem większej partji należy wykonać następującą *próbę*. 2—3 gr kwasu karbolowego wlać do 1 l wody (czystej, lepiej destylowanej), przez energiczne wstrząsanie „rozpuścić” kwas w wodzie; otrzymany opalizujący roztwór lub emulsję należy pozostawić na 4—6 godzin. Po tym czasie emulsja powinna pozostać nierozdzielona; ani na dnie butli, ani na powierzchni roztworu nie powinien się wydzielać olej ani smoła.

*Sposób zastosowania kwasu karbolowego* najlepszy jest następujący. Przy ładowaniu dyfuzora krajanką należy dodać do niego ok. 3—4 l kwasu karbolowego na każde 30—40 hl pojemności dyfuzora. Kwas dobrze jest dodawać stopniowo, przez cały czas ładowania krajanki, polewając np. krajankę z polewaczki z sitkiem. W ten sposób należy przejść wszystkie naczynia w baterji, a po upływie 2—3 godzin powtórzyć tę procedurę raz jeszcze. Kwas karbolowy przy tym sposobie użycia przechodzi prawie całkowicie do soku, przez co odkażeniu ulegają także: przewody, kaloryzatory, odwłóknacz, mierniki, zagrzewacz soku. Zastosowanie kwasu karbolowego według wskazanego sposobu nie przedstawia żadnego niebezpieczeństwa; wyśledki nie zawierają go prawie zupełnie, cukier (surowy czy biały) jest absolutnie bezwonny. Główną przykrością jest zapach karbolu, który przez pewien czas panuje na dyfuzji. Wyśledki posiadają lekki zapach karbolu (nie zrażający bydła); po skwaszeniu lub wysuszeniu wyśledków — zapach ginie.

Ten sposób odkażania soku kwasem karbolowym był przed 20—25 laty przez jednego z piszących te słowa wielokrotnie wypróbowany do zwal-

<sup>1)</sup> Przy stałej kontroli mikrobiologicznej moment taki byłby za każdym razem ściśle ustalony.



czania „żabiego skrzeku“, zawsze z dobrym skutkiem i bez żadnych następstw ujemnych. Wielu dyrektorów ukraińskich (w ich liczbie p. L. Jasiński, dziś dyrektor cukrowni Nakło) również z powodzeniem środek ten stosowało.

W wielu cukrowniach do dziś dnia w razie występowania fermentacji w baterji dyfuzyjnej praktykowany jest, z dobrą wiarą, zwyczaj dodawania do ładowanego dyfuzora po 1—2 l mleka wapiennego. Sposób ten, jako środek zapobiegania fermentacji, uważamy za bezcelowy lub nawet za szkodliwy. W sprawie tej jeden z nas pisał przed laty<sup>1)</sup>:

„Praktyka wyrobiła sobie pogląd, że przy przerobie zepsutych buraków bardzo pomocnem jest dodawanie pewnej ilości mleka wapiennego do dyfuzora ładowanego. Ma ono zmniejszać fermentację i ułatwiać krążenie soków. Zwyczaj ten wzbudza poważne wątpliwości co do swojej celowości. Przedewszystkiem dodawane ilości wapna, zwykle kilka litrów na dyfuzor, są niedostateczne, ażeby powstrzymać fermentację. (Dodanie 10 l mleka wapiennego o gęstości 20° Bé na naczynie o pojemności 40 hl odpowiada zaledwie 0,1% CaO na wagę krajanki). Przeciwnie, wiemy, że dodawanie odczynników, zobojętniających kwasy, przy fermentacjach kwasowych, np. mlekowej lub masłowej, z którymi mamy głównie do czynienia przy przerobie zepsutych buraków, nie tylko nie powstrzymuje fermentacji, ale ją nawet potęguje. Jeżeli dodawanie wapna rzeczywiście pomaga w robocie przy przerobie zepsutych buraków, to działania jego należy dopatrywać się nie w zmniejszeniu fermentacji, lecz w jakimś innym kierunku, np. może w pewnem otwardnianiu krajanki, zatrzymaniu w niej pewnych niecukrów i t. p.”

Zobojętnianie przez  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  kwasowości środowiska nie przeszkadza też rozwojowi *Leuconostoc'a*, przeciwnie sprzyja mu i przyspiesza tworzenie się dekstranu.

To co tu zostało powiedziane nie przeciwstawia się zastosowaniu gęstego mleka wapiennego do pokrywania ścianek naczyń, podłogi i t. p. w celu zniszczenia bakteryj. W tej postaci użyte wapno, o ile przez czas pewien działa bez rozcieńczenia sokiem lub wodą, jest bardzo pożyteczne i godne polecenia. W ten sposób należy co pewien czas niszczyć wszelkie bakterjalne śluzы i naloty, pleśnie i t. p., tworzące się na stacji dyfuzyjnej i w jej sąsiedztwie. Dla wzmożenia dezynfekującego działania wapna doradzalibyśmy dodawanie do mleka wapiennego pewnej ilości wapna bielącego (t. zw. „chlorku“), np. 30—50 gr chlorku na 1 l mleka.

Przez rozważania, podane w ostatnich rozdziałach pracy niniejszej, chcieliśmy zwrócić uwagę techników cukrowniczych na jedno ze źródeł możliwych strat cukru i przykrości przerobowych, o którym w ostatnim czasie jakby zapomniano: na szkodliwą działalność bakteryj w baterji dyfuzyjnej, oraz na szkodliwość zastosowania do celów fabrykacyjnych wody, zanieczyszczonej ściekami i odpadkami fabrycznymi.

### STRESZCZENIE.

W pracy niniejszej podane są wyniki szczegółowego badania pod względem chemicznym i bakterjologicznym nadesłanych przez pewną cu-

<sup>1)</sup> K. Smoleński. Kilka uwag w sprawie przerobu zepsutych buraków. Gaz. Cukr., t. 52, s. 103 (1920 r.).

krownię: zlepków cukrowych, zawierających nierozpuszczalną w wodzie substancję śluzową, oraz śluzu, zebranego z blach pod błotniarkami. Z obydwu tych obiektów udało się otrzymać substancję, która ze swych własności fizycznych i chemicznych, ze składu elementarnego, z produktu hydrolizy kwasowej, który okazał się *d*-glukozą (zdolność redukcyjna, skręcalność, fenyloosazon), oraz ze skręcalności właściwej ( $[\alpha]_D^{20}$  ok.  $+200^\circ$  w roztworze  $\frac{N}{1}$  NaOH) okazała się „dekstranem“, węglowodanem złożonym o wzorze  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , wykrytym w swoim czasie przez Scheibler'a. Badanie bakterjologiczne wykazało w śluzie z pod błotniarek obecność bakterij *Leuconostoc mesenteroides*, który otrzymano w postaci czystej kultury (Rys. 59 i 60); w zlepkach cukrowych *Leuconostoc'a* nie wykryto.

Rozważania nad pochodzeniem dekstranu, zawartego w zlepkach cukrowych, prowadzą do wniosku, iż powstał on w soku dyfuzyjnym z cukru pod wpływem działalności życiowej bakterij *Leuconostoc mesenteroides*. Głównem źródłem zakażenia soku jest woda, używana na dyfuzji, oraz woda spławiakowa. Dekstran, wytworzony w soku dyfuzyjnym, przechodzi częściowo do soku rzadkiego (jak to wykazały wykonane doświadczenia), a przy zagęszczaniu soku w warniku wydzielić się może, jako mało rozpuszczalny w wodzie śluz, dający początek zlepkom cukrowym. Omówione są środki zaradcze przeciwko występowaniu *Leuconostoc'a* w soku dyfuzyjnym; szczegółowo podany jest sposób odkażania baterji dyfuzyjnej kwasem karbolowym.

Centralne Laboratorium Cukrownicze.

25 maja 1928 r.

---

Prof. K. SMOLENSKI et Ing. H. TERASZKIEWICZ.

## Grugeons de sucre contenant du „dextrane“.

### Résumé.

L'article présent contient les résultats de recherches chimiques et bactériologiques détaillées exécutées par les auteurs sur deux échantillons qui leur avaient été fournis par une sucrerie: l'un des échantillons représentait des grugeons de sucre contenant une substance gommeuse insoluble dans l'eau, l'autre — de la gomme qui adhéraît aux tôles placées sous les filtres-presses et qui en avait été recueillie. On réussit d'obtenir de ces deux échantillons une substance qui — après ses propriétés physiques et chimiques — fut reconnue d'être du dextrane — un hydrate de carbone composé, répondant à la formule  $(C_6H_{10}O_5)_n$  et découvert jadis par Scheibler. Les propriétés physiques et chimiques d'après lesquelles on constata que la substance était du dextrane furent les suivantes: constitution élémentaire de la substance, produit de son hydrolyse avec de l'acide qui était de la *d*-glucose (ce qu'on confirma par la capacité du produit de réduire la liqueur de Fehling, par son pouvoir rotatoire et par son phénylosazone) et pouvoir rotatoire spécifique de la substance qui était —  $[\alpha]_D^{20}$  près de  $+200^\circ$

dans une solution de  $N_1$  NaOH. La recherche bactériologique de la gomme recueillie sous les filtres-presses prouva la présence de micro-organismes *Leuconostoc mesenterioïdes* dont on obtint une culture pure (Fig. 59 et 60). On ne parvint pas à constater la présence du *Leuconostoc* dans les grugeons de sucre.

Les raisonnements sur l'origine du dextrane contenu dans les grugeons de sucre conduisent à la conclusion qu'il apparaît dans le jus de diffusion et qu'il provient du sucre du jus sous l'influence de l'activité vitale du *Leuconostoc mesenterioïdes*. La source principale de l'infection c'est l'eau d'alimentation de la batterie de diffusion et l'eau des transporteurs hydrauliques de betteraves. Le dextrane qui se forme dans le jus de diffusion passe en partie dans les jus de carbonatation (comme le prouvèrent les essais effectués par les auteurs). Le dextrane peut reparaitre pendant la concentration des jus dans les appareils à cuire en état de gomme peu soluble dans l'eau; cette gomme constitue l'origine (la base) de la formation des grugeons de sucre. Les auteurs examinent les moyens d'éviter l'apparition du *Leuconostoc* dans les jus de diffusion et décrivent en détail le procédé de désinfection de la batterie de diffusion avec de l'acide phénique.

---