

IV.

Prof. K. SMOLEŃSKI.

Skład chemiczny osadów z zagrzewaczy soku surowego.¹⁾

Każdemu technikowi, pracującemu w cukrownictwie, wiadomo jest, że w zagrzewaczach soku surowego, w których sok ten ogrzewany jest do temperatury 80°—85°, zbiera się w rurkach czarny mazisty osad („błoto”), który odkłada się na ogrzanych ściankach rury, zmniejszając znacznie ich zdolność do przenoszenia ciepła, i stopniowo, o ile nie jest zawczasu usunięty przez czyszczenie, zapełnia znaczną część przekroju rur. W podręcznikach cukrownictwa znajdujemy wzmianki, że osad ten składa się z ciał białkowych, koloidalnie rozpuszczonych w soku dyfuzyjnym, wychodzącym z baterji z temperaturą 30°—40°, i ścinających się w zagrzewaczu przy ogrzaniu do temperatury powyżej 70°; ścinaniu się (koagulacji) sprzyja kwaśny odczyn soku dyfuzyjnego.

W osadach tych przed laty (w r. 1903) udało mi się wykryć, obok ciał białkowych, obecność w dość znacznych ilościach nowego niecukru, który w r. 1910 określiłem jako glukuronid kwasu buraczano-żywicowego¹⁾ czyli kwas glukuronowy sprzężony z kwasem buraczano-żywicowym, wykrytym dawniej przez K. Andrlika. W r. 1914 prof. Kobert, wykrywszy podobną substancję w liściach buraczanych, zauważył, że posiada ona właściwości saponiny, a otrzymawszy odemnie preparat glukuronidu, stwierdził, że jest on identyczny z wykrytą przez niego substancją i posiada wszystkie cechy typowych saponin: wodne roztwory jego soli silnie się pienią, wywołują hemolizę krwi, zatruwają ryby.

Według naszych badań glukuronid ten znajduje się w soku surowym (wyciśniętym lub dyfuzyjnym) w postaci soli magnezowej. Sól ta nie rozpuszcza się ani w wodzie, ani w mocnym alkoholu; w 50% alkoholu rozpuszcza się na gorąco w niezbyt znacznej ilości i po oziębieniu roztworu tworzy galaretę. Obecność jej w soku należy sobie tłumaczyć, jako zdolność jej do tworzenia koloidalnego wodnego roztworu (spotęgowaną może przez obecność innych koloidów: ciał białkowych, ciał pektynowych)

¹⁾ Gaz. Cukr. 57, 1925 r., str. 699.

¹⁾ O tym glukuronidzie pisałem w Gazecie Cukrowniczej w następujących artykułach: 1) Tom XXXVI, r. 1911, str. 45, 2) w odczytach „O niecukrach buraka”, T. 387, 3) „O glukuronidach roślinnych”, Tom LIV, r. 1922, str. 49.

lub bardzo subtelnej zawiesiny. Obecnością jej w soku tłumaczy się wybitna zdolność soku surowego do pienienia się, jako rezultat znacznego obniżenia napięcia powierzchniowego; zdolność ta potęguje się przez obecność ciał białkowych i pektynowych. Sam glukuronid, w wolnej jako kwas postaci, w wodzie nie rozpuszcza się, natomiast jest łatwo rozpuszczalny w alkoholu, acetonie i t. p.

Praca niniejsza, wykonana w r. 1913 w pracowni Petersburskiego Instytutu Technologicznego wspólnie z p. A. *Dzieniskiewiczem*, wtedy studentem Instytutu, miała na celu poznanie ilościowego składu osadów z zagrzewaczy soku surowego.

Zbadano osady z 5 cukrowni ukraińskich, które dalej oznaczamy literami: A, B, C, D i E. Osady te, zebrane przy czyszczeniu zagrzewaczy, wysuszono zaraz w temperaturze 70°—80° i w takim stanie przechowano. Z osadów tych przy badaniu usunięto przede wszystkim części rozpuszczalne w wodzie czyli składniki soku, zasuszone razem z osadem. W tym celu około 100 gr każdego z osadów zalewano litrem wody i ogrzewano przez 2 godziny na łaźni wodnej, poczem cedzono pod próżnią i wielokrotnie przemywano wrzącą wodą, wreszcie suszono. W osadzie, pozbawionym soku, oznaczano: wilgoć przez suszenie w 105°—110°, popiół przez prażenie w piecu muflowym, ciała białkowe przez oznaczenie azotu metodą Kjehldala i glukuronid kwasu żywcowego. To ostatnie oznaczenie wykonywano w następujący sposób, oparty na opracowanej przez nas dawniej metodzie otrzymywania glukuronidu i białka z osadów z zagrzewaczy. 2 gr osadu, pozbawionego uprzednio soku, zalewano 20 cm³ 5%-go kwasu siarkowego i ogrzewano przez 2 godziny na łaźni wodnej, poczem cedzono i przemywano osad starannie gorącą wodą aż do wymycia resztek kwasu siarkowego. W ten sposób przeprowadzano zawartą w osadzie sól magnezową glukuronidu w wolny glukuronid (kwas) i odmywano utworzony MgSO₄. Osad suszono i wyciągano kilkakrotnie wrzącym 96% alkoholem etylowym; wolny glukuronid przechodzi do roztworu alkoholowego i po odparowaniu alkoholu i suszeniu w 100° jest ważony. Azot zaś pomnożony przez 6,25 daje ciała białkowe.

Tablica I podaje rezultaty analizy osadu, pozbawionego soku, przeliczone na suchą substancję, zaś tablica II — przeliczone na suchą bezpopiołową substancję.

TABLICA I.

Skład suchej substancji osadu.

| Cukrownia . . . | A | B | C | D | E |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|
| Popiołu . . . % | 15,5 | 63,2 | 10,3 | 7,3 | 14,0 |
| Glukuronidu kwasu żywcow. % | 10,2 | 9,9 | 61,2 | 34,1 | 24,4 |
| Ciał białkowych % | 64,9 | 20,8 | 24,3 | 52,4 | 57,6 |
| Suma . . . % | 90,6 | 93,9 | 95,8 | 93,8 | 96,0 |

Z tablicy I widzimy, że suma oznaczonych trzech składników (popiołu, glukuronidu i kwasu żywcowego) wynosi 91 do 96%, czyli, że inne, poza oznaczonymi, składniki bądź są nieobecne, bądź zawarte w ilościach nieznaczących. Będą to przede wszystkim drobne cząsteczki krajanki (włókna), które przeszły przez łapacz i zatrzymały się w rurkach razem ze ściętem białkiem; możliwą jest też rzecz, że razem ze ściętem białkiem strąca się część związków pektynowych. Zawartość popiołu w osadzie z cukrowni B (63,2%) jest nienormalnie wysoka, zdaje się, przez mechaniczne zanieczyszczenia (a może przez dodawanie wapna do mierników?) Zawartość glukuronidu kwasu żywcowego (jego soli magnezowej) waha się w szerokich granicach: od 10% do 61%. Tłumaczy się to zapewne różnorodnością buraków i warunków pracy baterji dyfuzyjnej w różnych cukrowniach. W każdym razie ustalono przez te analizy: a) że glukuronid jest stałym składnikiem osadów z zagrzewaczy soku surowego, i b) że zawartość jego w osadzie może być znaczna, niekiedy większa nawet, aniżeli zawartość ciał białkowych.

TABLICA II.
Skład organicznej substancji osadu.

| Cukrownia . . . | A | B | C | D | E |
|---|------|------|------|------|------|
| Glukuronidu kwasu żywcow. % | 12,1 | 27,0 | 68,2 | 36,8 | 28,4 |
| Ciał białkowych % | 76,8 | 56,6 | 27,1 | 56,5 | 67,0 |
| Innych ciał organicznych . . % | 11,1 | 16,4 | 4,7 | 6,7 | 4,3 |
| Stosunek: ciała białkowe glukuronid | 6,35 | 2,09 | 0,40 | 1,54 | 2,39 |

Z tablicy II widzimy, że stosunek zawartości w osadach ciał białkowych i glukuronidu waha się w bardzo szerokich granicach: od 0,40 do 6,35. Wahania te tłumaczyć sobie należy zarówno różnicą w składzie buraków, jak w systemie pracy na dyfuzji i w zagrzewaczach.

Opiszemy tu jeszcze parę wykonanych przez nas przed wielu laty doświadczeń, rzucających pewne światło na zachowanie się ciał białkowych i glukuronidu kwasu żywcowego, jako koloidów, zawartych w soku buraczanym.

Sok dyfuzyjny (wzięty z miernika) zadany zostaje niewielką ilością rozcieńczonego kwasu mineralnego (np. 5 cm³—10 cm³ normalnego HCl na litr soku), poczem sok zostaje poddany wrzeniu w przeciągu paru minut. Następuje ścięcie wspomnianych koloidów, które osiadają na dnie naczynia, a sok nad nimi staje się przezroczysty i prawie bezbarwny. W odciedzionym, przemytym i wysuszonym osadzie wykazać można zarówno obecność ciał białkowych jak i glukuronidu kwasu żywcowego. Wysuszony osad jest czarny: ciała, barwiące na ciemny kolor surowy sok, strącone zo-

stają razem ze ściętem białkiem i glukuronidem. Wniosek z tego doświadczenia: wysoka temperatura (100°) i wyższa kwasowość sprzyjają strącaniu ciał białkowych i glukuronidu.

Do soku, wyciśniętego z buraka, dodano suchego siarczanu amonu aż do nasycenia. Strącony (przez „wysolenie”) osad, przemyty przez dekantowanie nasyconym roztworem siarczanu amonu, po rozcieńczeniu wodą i zakwaszeniu kwasem octowym zostaje zagotowany, odcedzony i wysuszony. Ilość tego osadu wynosi około 0,6—0,8% na wagę buraka. Osad zawiera: około 45% ciał białkowych, około 8% popiołu i około 47% glukuronidu i innych ciał organicznych. Wniosek: glukuronid (jego sól magnezowa), podobnie jak ciała białkowe, może być wysolony np. przez siarczan amonu.

Z opisanych analiz i doświadczeń widzimy, że z zawartych w soku dyfuzyjnym w roztworze koloidów—ciała białkowe i glukuronid kwasu żywicowego (jego sól magnezowa) ulegają koagulacji przez zagrzanie do 75° — 80° . Koagulacja zachodzi lepiej, t. j. całkowiciej i w postaci grubszych cząstek w wyższej temperaturze (np. w 100°) i przy większej kwasowości. Ilości strątu, otrzymanego przez koagulację, są dosyć znaczne i wynoszą prawdopodobnie około 0,5% na wagę soku dyfuzyjnego.

Przy ogrzaniu w zagrzewaczach do 75° — 80° koagulacji ulega prawdopodobnie tylko część wspomnianych koloidów, a strątu jest bardzo jeszcze subtelny i nie daje się cedić. Niewielka część tego strątu przywiera do gorących ścianek rurek zagrzewacza, główna pozostaje w soku i trafia na defekację.

Zachodzi pytanie, jaki skutek na oczyszczanie soku wywiera zmniejszenie ilości ciał białkowych, glukuronidu i innych koloidów (ciał pektynowych) w soku, trafiającym na defekację. Odpowiedź: w wysokim stopniu dodatni. Ilość wapna mogłaby być wtedy zmniejszona, gdyż wapno to głównie jest potrzebne (w postaci węglanu wapnia po saturacji) do ułatwienia cedzenia, pokrycia niepoddających się cedzeniu lepkich drobnych cząstek koloidalnego strątu ciał białkowych, glukuronidu, soli wapniowych kwasów pektynowych i t. p. Do oczyszczania soku surowego, pozbawionego koloidów, wystarczyłoby niewątpliwie 0,3—0,4% CaO. A więc, wielka oszczędność na pojemności pieca wapiennego i pompy gazowej, kosztach wapniaka i koksu, dalej—zmniejszenie liczby błotniarek, płócien, robocizny etc. Poza tem nie jest wykluczonem otrzymanie lepszej jakości soku oczyszczonego przez uniknięcie rozkładowego działania wapna na ciała białkowe i inne koloidy na defekacji i saturacji.

Czy możliwem jest usunięcie lub przynajmniej znaczne zmniejszenie ilości koloidalnych ciał w soku, idącym na defekację? Od czego zależy mniejsza lub większa ilość tych ciał?

O sprawach tych decyduje przedewszystkiem sama jakość buraka. Im mniej związków koloidalnych zawarte jest w buraku, co idzie w parze z wyższą czystością soku, tem mniej tych związków trafi na defekację. Jeżeli dziś częstokroć, szczególnie na początku kampanji, potrafimy się obejść 1,5—1,8% wapna, podczas kiedy lat temu 20—25 używaliśmy $2\frac{1}{4}$ — $2\frac{1}{2}\%$, a dawniej 3% i więcej, to zawdzięczamy to głównie nie postępom techniki oczyszczania, lecz wyższej czystości soku (dyfuzyjnego i zawartego w buraku), która dziś dochodzi do 91—92, a wynosiła przed laty 30-stu 82—84. Buraki świeże lub dobrze przechowane zawierają mniej

rozpuszczalnych związków koloidalnych, niż długo przechowywane lub nadpsute, to też dlatego głównie w końcu dłuższej kampanji musimy używać więcej wapna, ażeby „szło na błotniarkach”.

Sposób roboty na baterji dyfuzyjnej może mieć duży wpływ na ilość koloidów, przechodzących do soku. Pożytecznemi będą tu: szybka robota: „zaparzanie” krajanki, wprowadzonej do baterji, t. j. szybkie doprowadzanie jej do temperatury 80° — 85° w celu ścięcia koloidów w krajance i uniemożliwienia im przechodzenia do soku. Dłuższego działania zbyt wysokiej (np. powyżej 80° — 85°) temperatury należy unikać, chociaż mogłoby ono przyczynić się do lepszego ścięcia ciał białkowych i glukuronidu, gdyż sprzyja ono przechodzeniu do soku związków pektynowych.

Sok dyfuzyjny po wyjściu z baterji winien, teoretycznie biorąc, być postawiony w takich warunkach, ażeby koloidy możliwie całkowicie uległy ścięciu i dały strąty o grubszych i bardziej „suchych” (mniej napęczniałych od wody) cząstkach, łatwiejszych do oddzielenia. Strącenie to może być uskutecznione bądź przez czynniki fizyczne (ogrzanie do wysokiej temperatury) bądź to przez (jednoczesne) działanie odpowiednio dobranych odczynników chemicznych.

Wydzielone strąty winny być, teoretycznie biorąc, możliwie dokładnie oddzielone od soku przed defekacją. Oddzielenie tych strątów przez zwykłe cedzenie (np. przez płótno) wykonać się nie daje. Lepszy skutek dać może cedzenie przez kawałkowe materiały (cedzidła zwirowe, korkowe, przez sieczkę), choć i tu próby dotychczasowe zawodziły. Inną drogą, tu i owdzie już próbowaną, jest oddzielenie tych strątów w „separatorze”, czyli wirówce o całkowitym bębnie. Dodanie do soku ciał drobnoziarnistych a porowatych, o silnie wyrażonych własnościach adsorpcyjnych (ziemia okrzemkowa, węgle aktywowane), szczególnie przed zagrzewaniem soku, mogłoby ułatwić następne oddzielenie. Wartoby też poczynić próby zastosowania do oddzielania koloidalnych zawiesin z soków metody t. zw. elektroforezy (kataforezy), t. j. przenoszenia cząstek takich zawiesin przez prąd elektryczny w kierunku jednej z elektrod. Metoda ta, jak wiadomo, zaczyna święcić triumfy w zastosowaniu do odpylania gazów, usuwania sadzy z gazów kominowych i t. p.

Zadanie otrzymania soku surowego, uwolnionego od związków koloidalnych, jest, jak widzimy, bardzo trudne; dotychczasowe próby i pomysły zawiodły. Nie oznacza to jednak, że jest to zadanie technicznie nierozwiązalne. Próby dotychczasowe robione były przeważnie drogą „macania”, na ślepo. Dziś, kiedy chemja koloidów zrobiła znaczne postępy, warto może czynić w tym kierunku dalsze wysiłki, opierając je na podstawach naukowych.

Centralne Laboratorium Cukrownicze.

30 października 1925 r.

STRESZCZENIE.

Autor badał kilka osadów, zebranych z rurek zagrzewaczy soku surowego. Jeszcze w roku 1903 autor wykrył w osadach takich nowy niecukier, który nazwał glukuronidem kwasu buraczano-żywicowego. Związek ten znajduje się w soku w postaci soli magnezowej. Badane osady zawierały

prawie wyłącznie wspomniany glukuronid kwasu żywcowego oraz ciała białkowe; przyczem stosunek zawartości w osadach ciał białkowych i glukuronidu wahał się w granicach od 0,40 do 6,35 (Tablice I i II). Szereg doświadczeń, przeprowadzonych z sokiem buraczanym — wykazał, że koagulacja wspomnianych ciał zachodzi po zakwaszeniu soku w temperaturze 75°—80°; całkowiciej jednak w wyższych temperaturach, np. w 100°. W zagrzewaczach soku surowego w temp. 75°—80° koagulacji ulega tylko część tych ciał, przyczem strąt jest bardzo subtelny i nie daje się cedzić. Mała część jego przywiera do gorących ścianek rurek — większa część osadu przedostaje się na defekację. Usunięcie z soku surowego ciał białkowych i glukuronidu wpłynęłoby bardzo dodatnio na oczyszczanie soków i, między innemi, umożliwiłoby zmniejszenie ilości wapna dodawanego na defekacji. Autor omawia różne, czynione dotychczas próby usuwania wspomnianych ciał z soku, które nie dały jeszcze pożądaných rezultatów; przyszłość sprawy tej widzi autor w pracach, któreby się oparły na zdobyczach naukowych chemji koloidów.

Prof. K. SMOLENSKI.

Composition chimique des dépôts formés dans les réchauffeurs du jus de diffusion.

RÉSUMÉ.

L'auteur analysa quelques dépôts recueillis dans les réchauffeurs du jus de diffusion. Encore en l'année 1903 l'auteur avait découvert dans de pareils dépôts un non-sucre inconnu jusqu'alors qu'il nomma glucuronide de l'acide résinique de betterave. Ce corps se trouve dans le jus à l'état de sel de magnésie. Les dépôts analysés contenaient presque exclusivement le sus-nommé glucuronide de l'acide résinique et aussi des matières albumineuses, le rapport entre le contenu en matières albumineuses et le contenu en glucuronide étant de 0,40 à 6,35 (Tables I et II). Des expériences faites sur du jus de betterave montrèrent que la coagulation de ces matières après l'acidification du jus s'effectue à une température de 75° — 80°, plus complètement encore à des températures plus élevées, par. ex. à 100°. Dans les réchauffeurs du jus de diffusion, à une température de 75°—80°, il n'y a qu'une partie de ces substances qui subissent la coagulation, le précipité étant très fin et ne se laissant pas filtrer. La partie mineure du précipité adhère aux parois chaudes des tubes, la partie majeure est entraînée à la défécation. L'élimination des substances albumineuses et du glucuronide contenu dans le jus de diffusion influencerait avantageusement l'épuration des jus et permettrait entre outre de réduire la quantité de chaux à la défécation. L'auteur décrit ensuite les divers procédés qui avaient été mis en oeuvre pour éliminer ces matières du jus, mais qui ne donnèrent pas les résultats désirés. L'auteur entrevoit la possibilité d'une solution de cette question dans des études qui seraient basées sur les acquisitions scientifiques de la chimie colloïdale.