



Oznaczanie jonów organicznych i nieorganicznych w cukrze

mgr inż. Aneta Antczak

*Instytut Chemicznej Technologii Żywności
Specjalistyczne Laboratorium Analityki Cukrowniczej*



Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności

Burak cukrowy

(Beta vulgaris)



Trzcina cukrowa

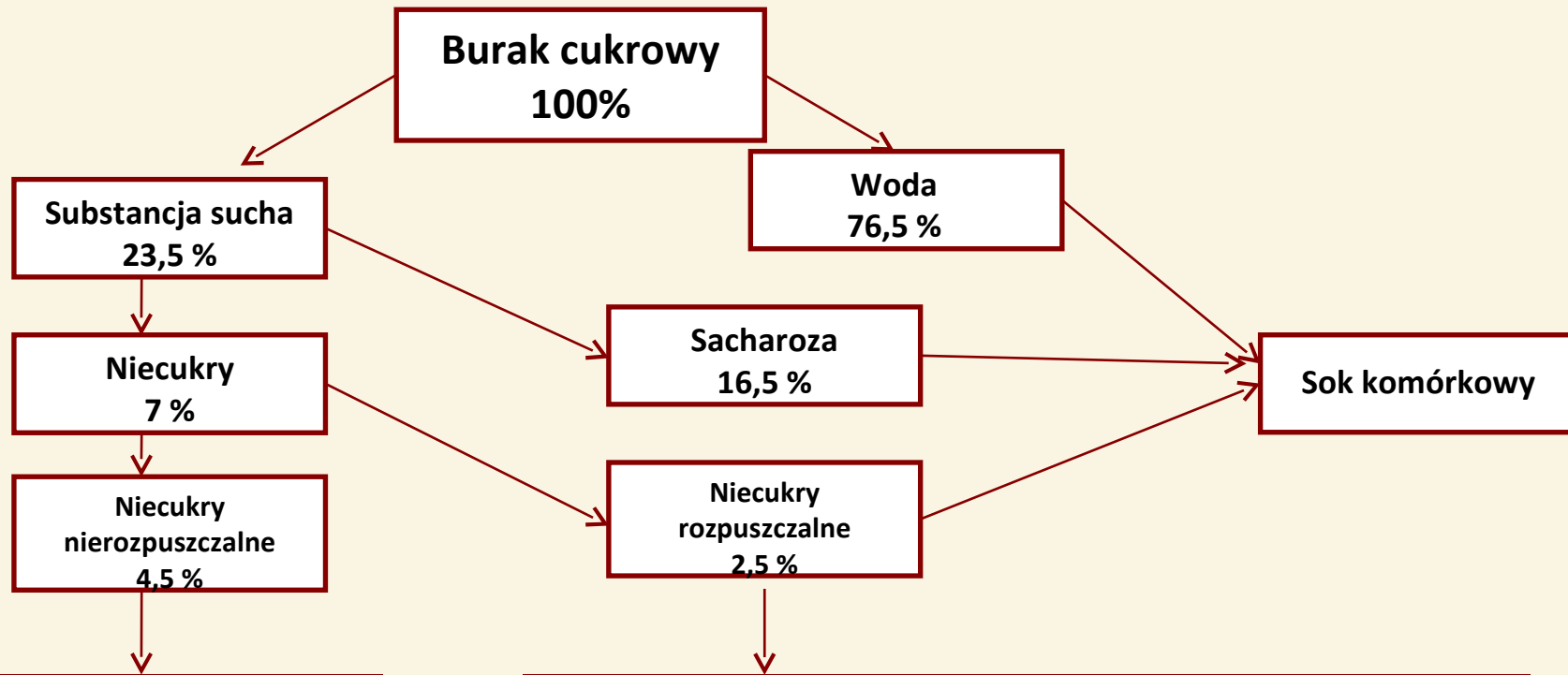
(Saccharum officinarum)



99,5-99,7% sacharozy

Pozostałe 0,3-0,5% składu cukru stanowią tzw. związki niecukrowe, wbudowane w sieć krystaliczną bądź też zaadsorbowane na powierzchni kryształów sacharozy.

Wśród niecukrów wyróżnić można jony kwasów organicznych i nieorganicznych, które przechodząc przez poszczególne etapy procesu wchodzi w skład produktu finalnego, jakim jest cukier.



Mięsz %	
Celuloza	0,94
Hemicelulozy	1,28
Pektyny, Ca ²⁺ , Mg ²⁺	0,89
Białka	0,36
Lipidy	0,07
Saponiny	0,05
Ligniny	0,15
SUMA	3,75

Azotowe %		Bezazotowe %		Popiół %	
Białka	0,42	Kw. organiczne	0,48	Potas	0,20
Aminokwasy	0,27	Glukoza	0,10	Sód	0,02
Amidy	0,02	Fruktoza	0,05	Wapń	0,04
Betaina	0,25	Rafinoza	0,08	Magnez	0,04
Azotany	0,04	Pektyny	0,25	Fosforany	0,08
Cholina	?	Saponiny	0,10	Siarczany	0,02
Nukleotydy	0,01			Chlorki	0,03
SUMA	1,01	SUMA	1,06	SUMA	0,43



Kwasy możemy podzielić na dwie grupy:

➤ tworzące nierozpuszczalne sole wapniowe (tzw. „nieszkodliwe”), do których zalicza się:

- kwasy organiczne: kwas szczawiowy, kwas winowy i kwas cytrynowy;
- kwasy nieorganiczne: kwas siarkowy i kwas fosforowy;

➤ tworzące rozpuszczalne sole wapniowe (tzw. „szkodliwe”), do których zalicza się:

- kwasy organiczne: kwas galakturonowy, kwas octowy, kwas mlekowy i kwas jabłkowy.





Kwasy możemy podzielić na dwie grupy:

➤ tworzące nierozpuszczalne sole wapniowe (tzw. „nieszkodliwe”), do których zalicza się:

- kwasy organiczne: kwas szczawiowy, kwas winowy i kwas cytrynowy;
- kwasy nieorganiczne: kwas siarkowy i kwas fosforowy;

➤ tworzące rozpuszczalne sole wapniowe (tzw. „szkodliwe”), do których zalicza się:

- kwasy organiczne: kwas galakturonowy, kwas octowy, kwas mlekowy i kwas jabłkowy.

Względny skład kwasów w buraku cukrowym i w soku surowym



Kwasy	Udział w sumie kwasów, w %	
	Burak cukrowy	Sok surowy
Nieorganiczne:		
✓ fosforowy	40,0	25,0
✓ solny	13,3	13,5
✓ siarkowy	5,8	5,3
SUMA	59,0	43,8
Organiczne:		
✓ cytrynowy	20,0	18,4
✓ szczawiowy	6,7	10,7
✓ jabłkowy	5,0	4,7
✓ octowy		6,8
✓ mlekowy		8,8
✓ bursztynowy		
✓ glikolowy		
✓ galakturonowy	7,8	
✓ pirolidonokarboksyłowy		6,6
✓ mrówkowy		
✓ fumarowy		
✓ masłowy		
✓ inne	1,5	0,9
SUMA	41,0	56,2

Skład chemiczny trzciny cukrowej i jej soku



Składnik		Zawartość [%]
Trzcina cukrowa	Woda	73-76
	Sucha substancja	24-27
	Mięsz	11-16
	Sucha substancja rozpuszczalna	10-16
		Zawartość [% s. s. rozpuszczalnej]
Sok surowy	Cukry	75-92
	✓ Sacharoza	70-88
	✓ Glukoza	2-4
	✓ Fruktaza	2-4
	Sole	3,0-7,5
	✓ Sole kwasów nieorganicznych	1,5-4,5
	✓ Sole kwasów organicznych	1,0-3,0
	Wolne kwasy organiczne	0,5-2,5
	✓ Kwasy karboksylowe	0,1-0,5
	✓ Aminokwasy	0,5-2,0
	Inne niecukry organiczne	
	✓ Białka	0,5-0,6
✓ Skrobia	0,001-0,05	
✓ Wielocukry	0,3-0,6	
✓ Woski, tłuszcze, fosfatydy	0,05-0,15	





Wśród związków niecukrowych kwasy organiczne stanowią 13% całej ich sumy, a sole nieorganiczne 7% (m. in.: fosforany, chlorki, siarczany, azotany oraz kationy: potasu, wapnia, magnezu, żelaza).

Siarczany w soku surowym mogą występować w ilości 0,25-0,93% w przeliczeniu na suchą substancję , zaś fosforany 0,12-0,62%.

W soku surowym występują również kwasy organiczne takie, jak kwas cytrynowy (0,12-0,3% s.s.) i kwas jabłkowy (0,03-0,25% s.s.).





Wśród związków niecukrowych kwasy organiczne stanowią 13% całej ich sumy, a sole nieorganiczne 7% (m. in.: fosforany, chlorki, siarczany, azotany oraz kationy: potasu, wapnia, magnezu, żelaza).

Siarczany w soku surowym mogą występować w ilości 0,25-0,93% w przeliczeniu na suchą substancję , zaś fosforany 0,12-0,62%.

W soku surowym występują również kwasy organiczne takie, jak kwas cytrynowy (0,12-0,3% s.s.) i kwas jabłkowy (0,03-0,25% s.s.)





Chromatografia jonowa

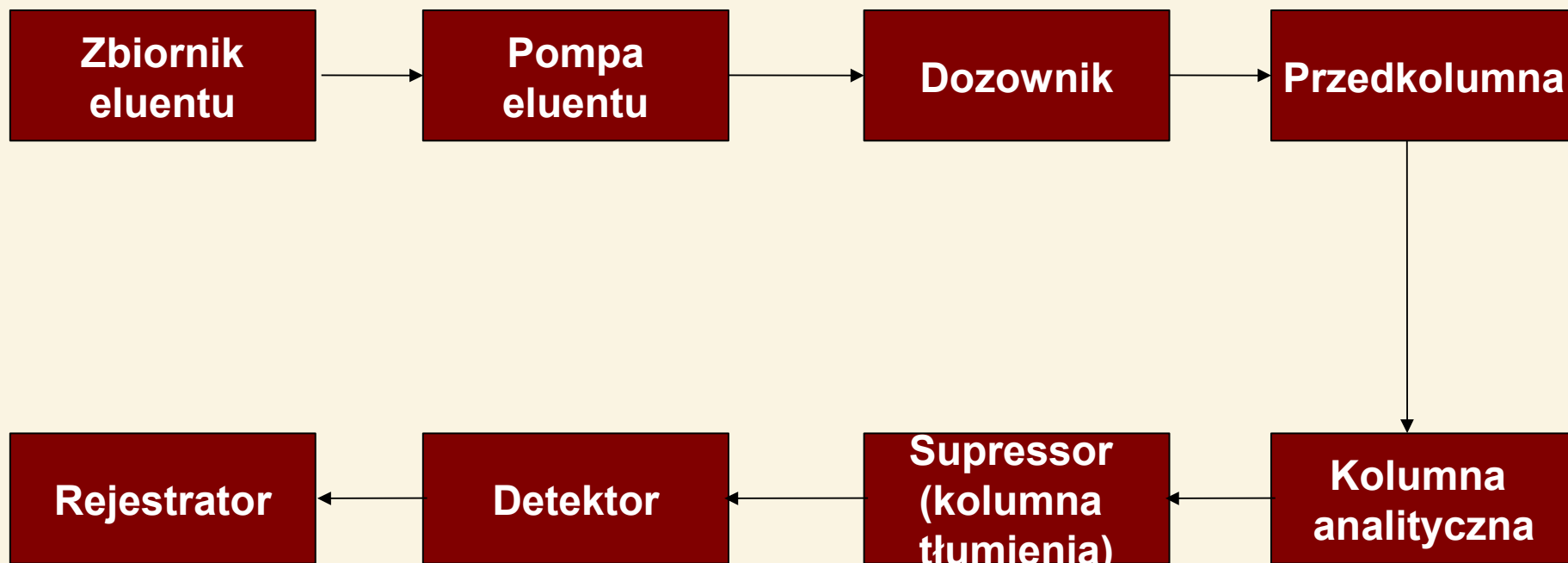
(ang. *Ion Chromatography, IC*) jest odmianą chromatografii cieczowej, stosowaną do rozdzielania i oznaczania anionów i kationów oraz innych substancji po ich wcześniejszym przeprowadzeniu do postaci jonowej.

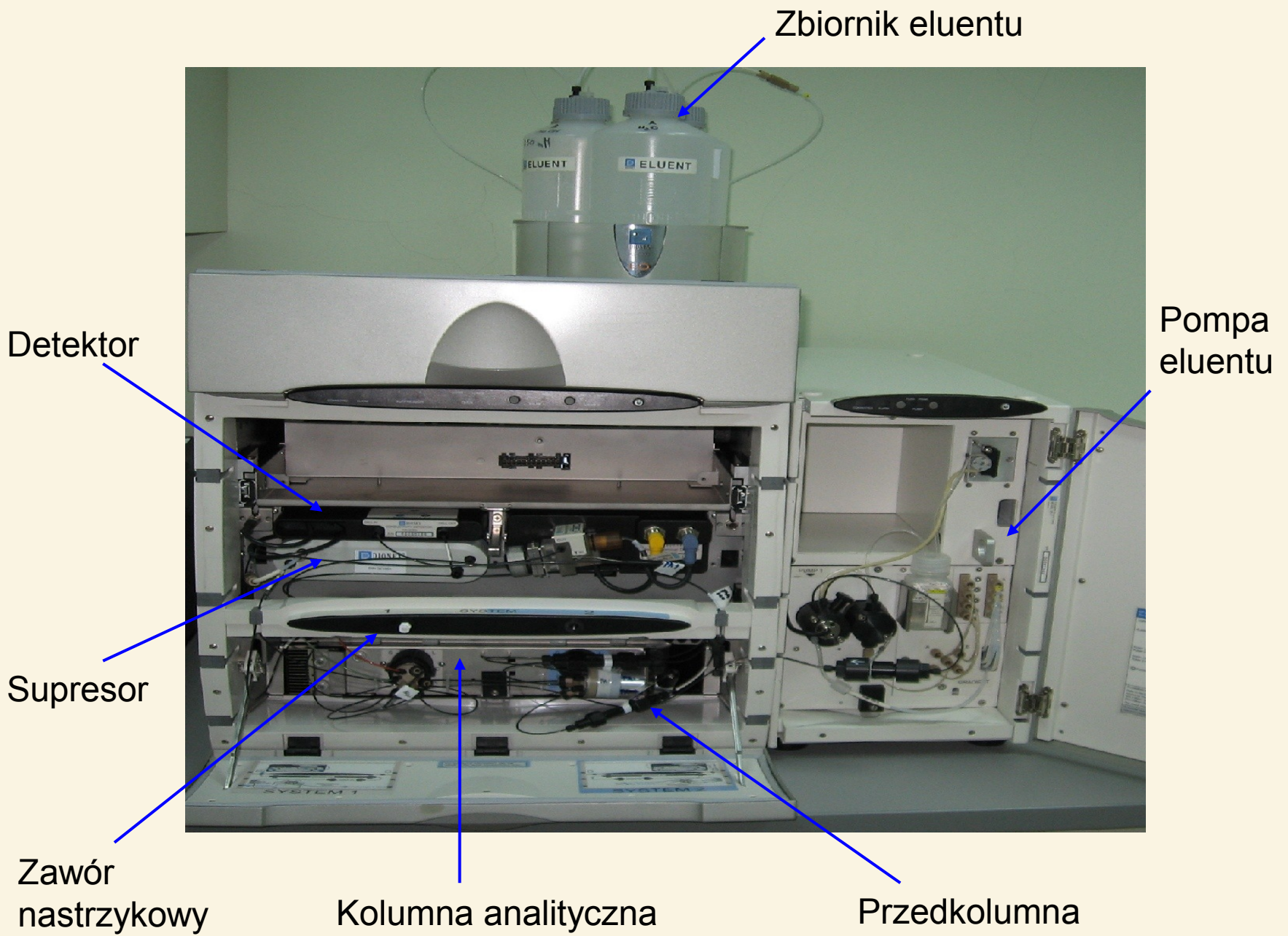
Chromatografia jonowa jest techniką analityczną opartą na wykorzystaniu różnych procesów na etapie rozdzielania mieszanin oraz ich detekcji w celu oznaczenia indywidualnych jonowych w zakresie stężeń $\mu\text{g/l}$ do mg/l .

We wszystkich przypadkach rozdzielanie w chromatografii jonowej odbywa się z wykorzystaniem różnic w położeniu równowagi podziału składników próbki pomiędzy fazę ruchomą i stacjonarną.



Schemat blokowy aparatu do chromatografii jonowej







Zalety chromatografii jonowej:

- ☺ jest to technika prosta i mało pracochłonna
- ☺ wykorzystuje się niewielkie ilości próbki do analizy
- ☺ prosty sposób przygotowania próbki do analizy
- ☺ możliwość oznaczania kilkunastu jonów w trakcie jednej analizy
- ☺ krótki czas analizy
- ☺ wysoka czułość i selektywność techniki
- ☺ możliwość zastosowania różnych detektorów (najczęściej stosowany to detektor konduktometryczny)
- ☺ technika ta stosowana jest do oznaczenia pierwiastka na różnych stopniach utlenienia (np. azot (III) i azot (V))



Zawartość jonów organicznych i nieorganicznych w cukrze buraczanym i buraczanym cukrze surowym

Składnik	Cukier buraczany	Cukier surowy
	[mg/kg]	[mg/kg]
Jony siarczanowe	4,4 - 11,3	702,0
Jony azotanowe (V)	0,62 - 1,98	142,5
Jony chlorkowe	1,38 - 2,95	196,2
Jony kwasu octowego	1,36 - 3,23	150,5
Jony kwasu mrówkowego	1,36 - 8,08	322,5
Jony kwasu mlekowego	6,58 - 19,4	643,0



Zawartość kwasów organicznych w melasie buraczanym

[mg/g]	Zastosowana metoda oznaczenia zawartości kwasów organicznych w badanym materiale		
	Testy enzymatyczne	HPLC	HPIC
Kwas cytrynowy	140	140	90
	210	400	174
	205	180	138
Kwas jabłkowy	241	140	178
	357	520	260
	255	60	190
Kwas mlekowy	2111	1720	2256
	3058	2420	3254
	2707	1920	2588
Kwas mrówkowy	277	225	264
	305	240	268
	238	160	216
Kwas octowy	549	1350	616
	411	375	520
	543	975	586



Zawartość kwasów organicznych w melasie buraczanym

Metoda enzymatyczna			Chromatografia jonowa
Kwas D- mlekowy [mg/g]	Kwas L- mlekowy [mg/g]	Suma kwasów D- i L-mlekowego [mg/g]	Kwas mlekowy [mg/g]
151	272	423	424
207	273	480	473
164	321	483	498
153	184	337	342
165	596	751	770
70	92	162	180
382	388	770	817
152	246	398	390
232	270	502	487
234	536	770	773
149	396	545	566



Cel pracy

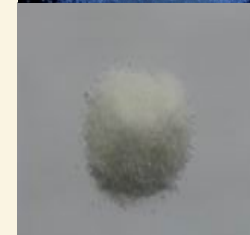
Celem pracy było oznaczenie zawartości anionów kwasów organicznych i nieorganicznych w cukrze trzcinowym i buraczanym techniką chromatografii jonowej z detekcją konduktometryczną (HPAEC).





Materiał badawczy

- Cukier buraczany (BS – 15 prób)
- Rafinowany cukier trzcinowy (CWS – 4 próby)
- Plantacyjny cukier trzcinowy (CPS – 6 prób)
- Surowy cukier trzcinowy (CRS – 4 próby)
- Cukry trzcinowe „konsumpcyjne” (CGS – 6 i CBS – 17 prób)





Metodyka

Analiza chromatograficzna była wykonana na chromatografie jonowym ICS-3000 firmy DIONEX z detektorem konduktometrycznym, z zastosowaniem supresora konduktometrycznego ASRS-ULTRA II 4 mm firmy DIONEX oraz kolumny Ion Pac AS 11-HC 4x250mm.

Rozdział chromatograficzny kwasów został przeprowadzony po rozcieńczeniu próbek cukru wodą destylowaną (18 M Ω) w stosunku 10:100. Próbkę przed nastrzykiem były filtrowane przez sączi membranowe o średnicy porów 0,45 μ m.





Metodyka

Analiza chromatograficzna była wykonana na chromatografie jonowym ICS-3000 firmy DIONEX z detektorem konduktometrycznym, z zastosowaniem supresora konduktometrycznego ASRS-ULTRA II 4 mm firmy DIONEX oraz kolumny Ion Pac AS 11-HC 4x250mm.

Rozdział chromatograficzny kwasów został przeprowadzony po rozcieńczeniu próbek cukru wodą destylowaną (18 M Ω) w stosunku 10:100. Próbki przed nastrzykiem były filtrowane przez sączi membranowe o średnicy porów 0,45 μ m.





Metodyka

Zastosowano rozdział gradientowy wykorzystując jako eluenty 100 mM NaOH (A) i wodę 18M Ω . Rozdział prowadzony był w następujących warunkach:

przepływ: 1,5 ml/min.;

temperatura: 35°C;

nastrzyk: 25 μ l;

gradient:

Czas [min]	-1	0	17	25	32	45	45,2	48
Eluent A [%]	1	1	5	15	40	55	1	1





Oznaczone jony:

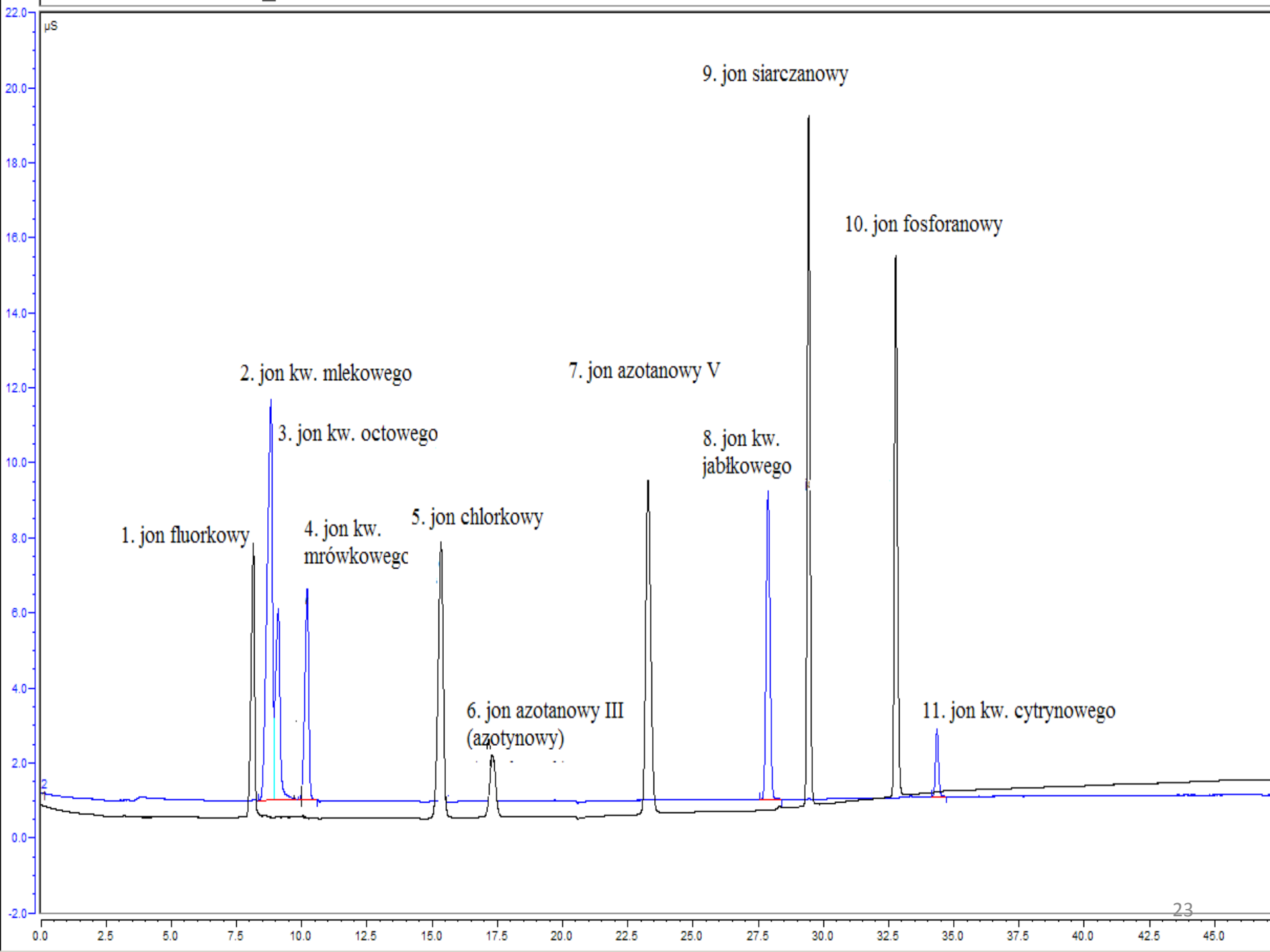
Jony kwasów nieorganicznych:

chlorkowy, azotanowy III (azotynowy),
azotanowy V, siarczanowy, fosforanowy

Jony kwasów organicznych:

mlekowy, octowy, mrówkowy, jabłkowy,
cytrynowy





μS

9. jon siarczanowy

10. jon fosforanowy

2. jon kw. mlekowego

7. jon azotanowy V

3. jon kw. octowego

8. jon kw. jabłkowego

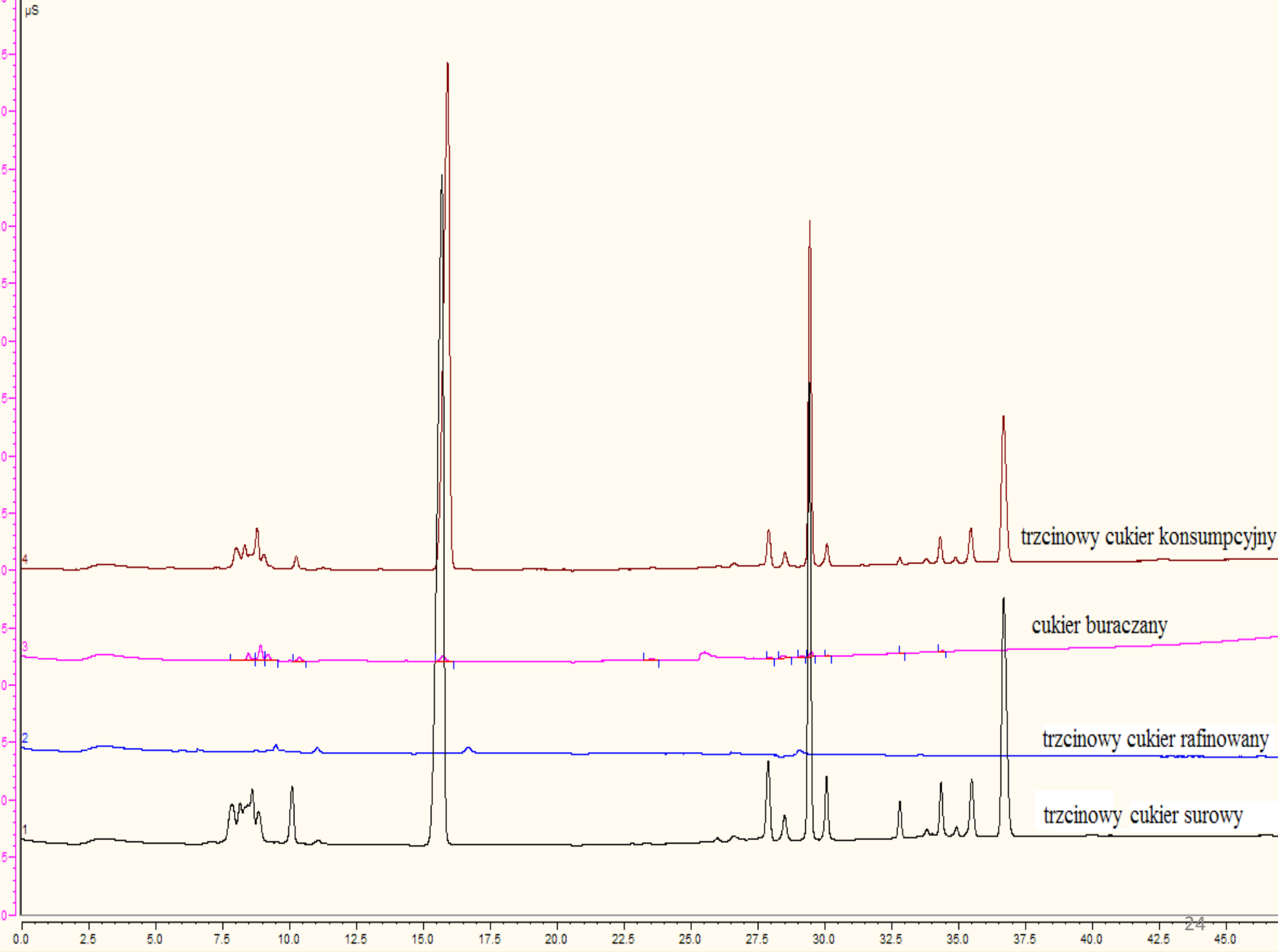
1. jon fluorkowy

4. jon kw. mrówkowego

5. jon chlorkowy

6. jon azotanowy III (azotynowy)

11. jon kw. cytrynowego



**Zawartość jonów kwasów nieorganicznych w białych cukrach buraczanych (BS),
rafinowanych cukrach trzcinowych (CWS) i trzcinowych cukrach plantacyjnych (CPS)**

	15 prób BS [mg/kg]	4 próby CWS [mg/kg]	6 prób CPS [mg/kg]
Jony chlorkowe	0,41 - 5,37	0,30 – 10,19	4,70 – 11,63
Jony azotanowe III (azotynowe)	0 - 0,43 ⁽³⁾	–	–
Jony azotanowe V	0 - 7,27 ⁽¹⁴⁾	0 – 3,02 ⁽¹⁾	0 – 3,14 ⁽⁴⁾
Jony siarczanowe	4,19 - 12,97	3,42 – 4,84	6,04 – 173,47
Jony fosforanowe	0 - 4,77 ⁽¹¹⁾	0 – 5,08 ⁽²⁾	0 – 41,31 ⁽⁵⁾

**Zawartość jonów kwasów organicznych w białych cukrach buraczanych (BS),
rafinowanych cukrach trzcinowych (CWS) i trzcinowych cukrach plantacyjnych (CPS)**

	15 prób BS [mg/kg]	4 próby CWS [mg/kg]	6 prób CPS [mg/kg]
Jony kw. mlekowego	7,01 - 46,19	–	0 – 32,39 ⁽³⁾
Jony kw. octowego	0 – 5,21 ⁽¹²⁾	–	0 – 11,32 ⁽⁵⁾
Jony kw. mrówkowego	1,55 – 7,18	1,33 – 4,05	3,18 – 19,98
Jony kw. jabłkowego	0 – 1,19 ⁽¹⁾	0 – 0,44 ⁽¹⁾	0 – 3,65 ⁽⁴⁾
Jony kw. cytrynowego	1,74 – 8,02	0 – 0,96 ⁽³⁾	0 – 14,63 ⁽³⁾

**Zawartość jonów kwasów nieorganicznych w białych cukrach buraczanych (BS),
rafinowanych cukrach trzcinowych (CWS) i trzcinowych cukrach plantacyjnych (CPS)**

	15 prób BS [mg/kg]	4 próby CWS [mg/kg]	6 prób CPS [mg/kg]
Jony chlorkowe	0,41 - 5,37	0,30 – 10,19	4,70 – 11,63
Jony azotanowe III (azotynowe)	0 - 0,43 ⁽³⁾	–	–
Jony azotanowe V	0 - 7,27 ⁽¹⁴⁾	0 – 3,02 ⁽¹⁾	0 – 3,14 ⁽⁴⁾
Jony siarczanowe	4,19 - 12,97	3,42 – 4,84	6,04 – 173,47
Jony fosforanowe	0 - 4,77 ⁽¹¹⁾	0 – 5,08 ⁽²⁾	0 – 41,31 ⁽⁵⁾

**Zawartość jonów kwasów organicznych w białych cukrach buraczanych (BS),
rafinowanych cukrach trzcinowych (CWS) i trzcinowych cukrach plantacyjnych (CPS)**

	15 prób BS [mg/kg]	4 próby CWS [mg/kg]	6 prób CPS [mg/kg]
Jony kw. mlekowego	7,01 - 46,19	–	0 – 32,39 ⁽³⁾
Jony kw. octowego	0 – 5,21 ⁽¹²⁾	–	0 – 11,32 ⁽⁵⁾
Jony kw. mrówkowego	1,55 – 7,18	1,33 – 4,05	3,18 – 19,98
Jony kw. jabłkowego	0 – 1,19 ⁽¹⁾	0 – 0,44 ⁽¹⁾	0 – 3,65 ⁽⁴⁾
Jony kw. cytrynowego	1,74 – 8,02	0 – 0,96 ⁽³⁾	0 – 14,63 ⁽³⁾

**Zawartość jonów kwasów nieorganicznych w trzcinowych cukrach konsumpcyjnych
(CGS i CBS)**

	6 prób CGS [mg/kg]	17 prób CBS [mg/kg]
Jony chlorkowe	27,67 - 114,43	67,83 – 625,94
Jony azotanowe III (azotynowe)	0 - 0,30₍₄₎	–
Jony azotanowe V	0,01 - 0,05	3,14 – 1029,91
Jony siarczanowe	4,14 - 8,61	36,60 – 504,76
Jony fosforanowe	9,44 - 26,91	5,90 – 48,93

Zawartość jonów kwasów organicznych w trzcinowych cukrach konsumpcyjnych
(CGS i CBS)

	6 prób	17 prób
	CGS	CBS
	[mg/kg]	[mg/kg]
Jony kw. mlekowego	0,58 - 30,07	21,66 – 740,22
Jony kw. octowego	2,08 – 15,55	3,39 – 53,96
Jony kw. mrówkowego	4,57 – 14,28	6,71 – 44,05
Jony kw. jabłkowego	5,94 – 16,45	18,30 – 120,30
Jony kw. cytrynowego	9,35 – 17,28	18,67 – 114,07

**Zawartość jonów kwasów nieorganicznych w surowych cukrach trzcinowych (CRS)
i rafinowanych cukrach trzcinowych (CWS)**

	Jony chlorkowe	Jony azotanowe III (azotynowe)	Jony azotanowe V	Jony siarczanowe	Jony fosforanowe
CRS1	750,41	–	3,58	234,69	54,51
CWS1	2,48	–	–	4,10	–
CRS2	474,72	–	3,64	225,16	49,07
CWS2	10,20	–	3,02	4,04	5,08
CRS3	175,19	–	3,98	136,02	21,09
CWS3	0,79	–	–	4,84	–
CRS4	325,72	–	0,06	159,18	69,01
CWS4	0,30	–	–	3,42	4,87

**Zawartość jonów kwasów organicznych w surowych cukrach trzcinowych (CRS)
i rafinowanych cukrach trzcinowych (CWS)**

	Jony kw. mlekowego	Jony kw. octowego	Jony kw. mrówkowego	Jony kw. jabłkowego	Jony kw. cytrynowego
CRS1	205,81	77,44	64,48	110,09	95,29
CWS1	–	–	4,05	–	0,96
CRS2	72,54	45,66	42,19	115,35	94,48
CWS2	–	–	3,21	–	–
CRS3	29,71	57,54	23,71	60,03	45,20
CWS3	–	–	3,67	14,39	0,96
CRS4	72,01	114,31	34,72	97,28	87,90
CWS4	–	–	1,33	0,44	0,95



Podsumowanie

Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić przydatność techniki chromatografii jonowej z detekcją konduktometryczną HPAEC do oznaczania jonów kwasów organicznych i nieorganicznych w próbach cukru buraczanego i trzcinowego.

Zanalizowane białe cukry buraczane i trzcinowe różniły się znacznie zawartością jonów organicznych i nieorganicznych. Na tej podstawie można stwierdzić, że oznaczenie zawartości poszczególnych jonów w cukrze może być kryterium rozróżniającym biały, rafinowany cukier trzcinowy od białego cukru buraczanego.

Zbadane trzcinowe cukry konsumpcyjne charakteryzowały się dużym stężeniem poszczególnych jonów. Ocena zawartości jonów w cukrze może być kryterium jakości oraz posłużyć jako wskaźnik właściwości użytkowych cukru.





Podsumowanie

Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić przydatność techniki chromatografii jonowej z detekcją konduktometryczną HPAEC do oznaczania jonów kwasów organicznych i nieorganicznych w próbach cukru buraczanego i trzcinowego.

Zanalizowane białe cukry buraczane i trzcinowe różniły się znacznie zawartością jonów organicznych i nieorganicznych.

Na tej podstawie można stwierdzić, że oznaczenie zawartości poszczególnych jonów w cukrze może być kryterium rozróżniającym biały, rafinowany cukier trzcinowy od białego cukru buraczanego.

Zbadane trzcinowe cukry konsumpcyjne charakteryzowały się dużym stężeniem poszczególnych jonów. Ocena zawartości jonów w cukrze może być kryterium jakości oraz posłużyć jako wskaźnik właściwości użytkowych cukru.





Podsumowanie

Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić przydatność techniki chromatografii jonowej z detekcją konduktometryczną HPAEC do oznaczania jonów kwasów organicznych i nieorganicznych w próbach cukru buraczanego i trzcinowego.

Zanalizowane białe cukry buraczane i trzcinowe różniły się znacznie zawartością jonów organicznych i nieorganicznych. Na tej podstawie można stwierdzić, że oznaczenie zawartości poszczególnych jonów w cukrze może być kryterium rozróżniającym biały, rafinowany cukier trzcinowy od białego cukru buraczanego.

Zbadane trzcinowe cukry konsumpcyjne charakteryzowały się wysokim stężeniem poszczególnych jonów.

Ocena zawartości jonów w cukrze może być kryterium jakości oraz posłużyć jako wskaźnik właściwości użytkowych cukru.

