Zmiana jakości buraków cukrowych w Holandii od 1980 r. i wykorzystanie zawartości cukru inwertowanego jako nowego parametru oceny jakości buraków*

Dirk P. Vermeulen

Jakość technologiczna buraków cukrowych była zawsze istotna dla cukrowni przerabiających buraki cukrowe. Badania zmian jakości buraków w Holandii wykazały, że od 1980r. jakość buraków uległa znacznej poprawie. Wszystkie wskaźniki jakości, które tradycyjnie oznacza się w laboratorium surowcowym , to jest zawartość cukru, zawartość Na, K i azotu α-aminowego potwierdziły tendencję do poprawy w ostatnich latach. W burakach cukrowych poprawa jakości spowodowała zmniejszenie zużycia wapna do oczyszczania soku i znacznie wyższą czystość soku gęstego.

W 2013 roku firma Suiker Unie wprowadziła powszechnie analizę zawartości glukozy w miazdze buraków w ramach standardowej oceny jakości buraka Następnie na podstawie zawartości glukozy oblicza się zawartość cukru inwertowanego według nowej korelacji. Przeanalizowano historię zagadnienia, etap eksperymentalny i pierwsze doświadczenie z pracy analizatora glukozy.

Słowa kluczowe: burak cukrowy, ocena jakości, współczynnik sprawności, glukoza, cukier inwertowany, analizator glukozy.

1. Wprowadzenie

W pierwszej część niniejszej publikacji omówiono zagadnienie poprawy jakości buraków w Holandii w okresie od 1980 do 2013 roku i jej wpływ na pracę cukrowni i wydajność cukru białego. Określenie jakości buraków i odpowiednia zapłata za dostarczony surowiec było zawsze ważnym zadaniem dla firmy Suiker Unie wykorzystywanym jako narzędzie w dążeniu do poprawy jakości buraków cukrowych i zoptymalizowania procesu produkcji cukru.

Ze względu na znaczne wydłużenie sezonu produkcji, szczególnie w ostatnich dziesięciu latach, na składowiskach przechowuje się więcej buraków w dłuższym czasie. Od 2013 roku w firmie Suiker Unie wprowadza się powszechnie oznaczanie zawartości glukozy w laboratorium surowcowym w ramach standardowej oceny jakości buraków przy przyjmowaniu surowca do cukrowni.

2. Część 1. Historia zmian jakości surowca w 1980 -2013 r.

2.1. Firma Suiker Unie i CSM

W okresie od 1966 do 2007 w Holandii występowali dwaj producenci cukru: firma Suiker Unie i CSM. Spółka Suiker Unie była spółdzielnią i została założona w 1966 roku przez cztery spółdzielnie, które istniały w tamtym czasie : VCS (Dintelord, Rosenthal i Zevenbergen), Sas van Gent, Putershek i Frish-Groninshe (Groningen). Pierwszą spółdzielnią w Holandii była Sas van Gent założona w 1899 r , a pierwsza kampania cukrownicza miała miejsce w 1900 roku. W 1980 roku pracowało jeszcze sześć cukrowni.

* Część 1 jest rozszerzoną wersją sprawozdania przedstawionego na Zgromadzeniu Ogólnym Związku Niemieckich Technologów Cukru w Essen, Niemcy. 27-2S maja 2014. Część 2 raportu oparta jest na materiałach prezentowanych na konferencji ESST (European Society of Sugar Technology) w Warszawie, Polska, 5-8 maja 2013

Firma CSM powstała w 1919 z prywatnych holenderskich cukrowni. W 1980 r. pracujące cukrownie znajdowały się w Bredzie Firferlante , Halfweg i w Sas van Gent . W 2007 roku firma Suiker Unie zakupiła CSM. Obecnie, w 2014 roku, firma Suiker Unie posiada dwie cukrownie buraczane w Holandii: Dintelord i Firferlaten. Cukrownia Anklam, Niemcy, stała się częścią Suiker Unie w 2009 roku. W 1980 roku łączna zdolność produkcyjna dziesięciu cukrowni wynosiła 70 000 t / dzień (średnio za kampanię). W 2013 roku dwie cukrownie przerobiły średnio 46 000 ton / dobę. Tabela. 1 zawiera przegląd ośmiu fabryk, które zostały zamknięte w Holandii w 1980 r. oraz ilość przerobionych buraków w ostatniej kampanii. Na Rys. 1 przedstawiono przegląd ogólnej ilości przerobionych buraków w czasie kampanii od 1980 r. (dane dotyczą wszystkich holenderskich cukrowni). W 1990 roku przerobiono rekordową ilość buraków - 8,7 mln. ton

Tabl. 1 . Cukrownie , zamknięte w okresie od 1980 do 2013 r., i ilość przerobionych buraków w ostatnim sezonie produkcyjnym

Zamknięte cukrownie	Ostatnia kampania	Przerobiono buraków [t]
Sas van Gent (CSM)	1986	325 670
Zewenbergen (SU)	1987	446 587
Sas van Gent (SU))	1989	386 444
Halfweg(CSM)	1991	486 900
Rozendal (SU)	1995	493 618
Breda(CSM)	2004	873 389
Putershek (SU)	2004	1 175 694
Groningen (SU)	2007	1 300 988

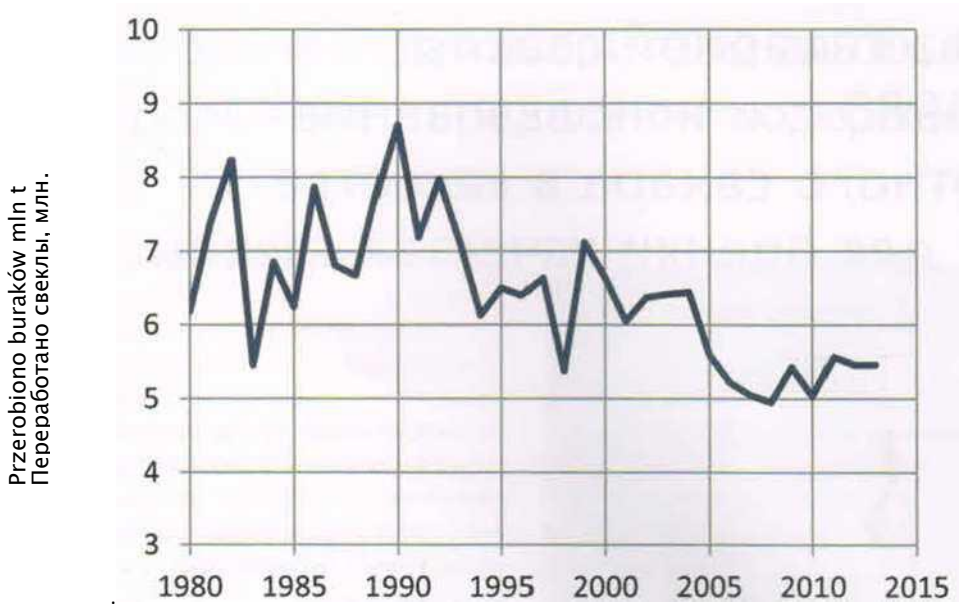


Рис.1 Переработка сахарной свеклы за сезон, млн. т; 1980-2013 гг.

Rys.1. Przerób buraków cukrowych na kampanię, mln.t., 1980-2013r.

2.2. Jakość buraków: cukrowość

Do połowy lat osiemdziesiątych pomiar zawartości cukru w burakach był jedynym wskaźnikiem jakości buraków, która jest określana w próbkach miazgi buraków cukrowych dostarczanych do fabryki. Na Rys. 2 i 3 przedstawiono zmianę zawartości cukru i plonu buraków na hektar i odpowiednio plonu biologicznego na hektar. Na podstawie tych danych można stwierdzić, że od 1980 do 2000 roku zawartość cukru i plon nie zwiększały się zbyt szybko. Po roku 2000, jednak plon buraków i zawartości cukru w burakach wzrasta szybciej.

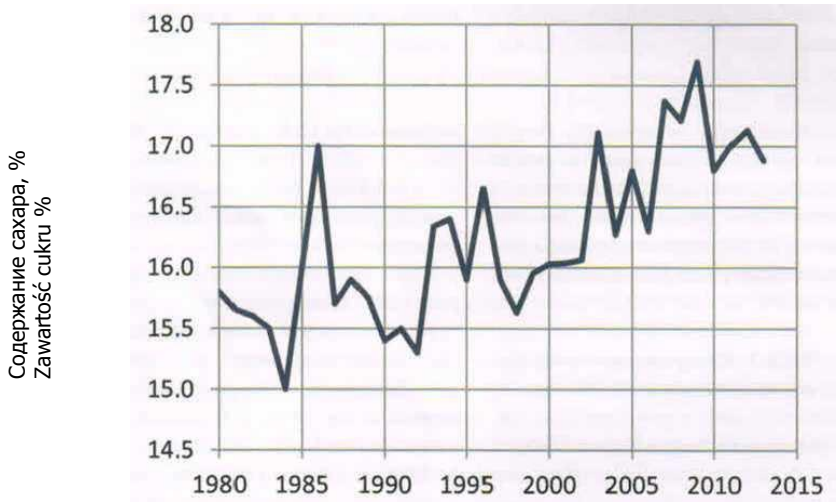


Рис. 2. Содержание сахара (%), определенное в пробах свекловичной кашки на линиях Рюпро в 1980–2013 г

Rys.2. Zawartość cukru (%) określona w próbkach miazgi buraków na liniach Rüpro w latach 1980-2013

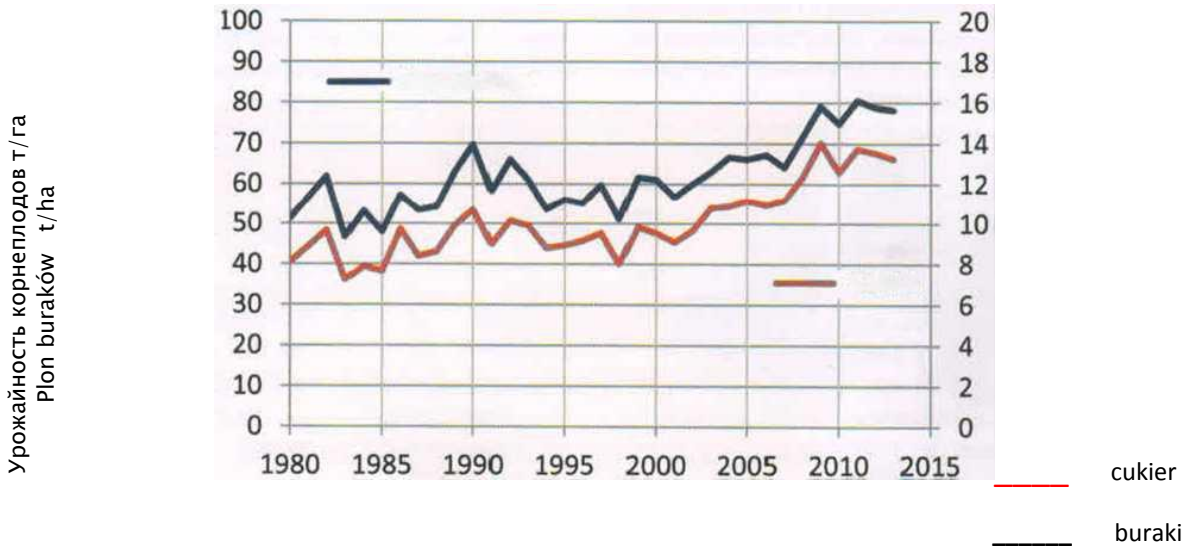


Рис. 3. Урожайность корнеплодов и сбор сахара (т/га) в 1980–2013 гг.

Rys.3. Plon buraków i plon biologiczny (t/ha) w 1980-2013 rr.

2.3. Począwszy od 1984 г. oznacza się także zawartość Na, K i azotu α-aminowego

W 1984 roku wprowadzono powszechnie pomiary i innych wskaźników jakości buraków cukrowych. Zawartość Na, K i azotu α-aminowego określano za pomocą standardowych metod analitycznych w próbkach pobranych z buraków sondami Rüpro. Laboratorium surowcowe Suiker Unie znajduje się obok fabryki Dintelord i wykonuje próby także dla cukrowni Firferlaten. Dane dotyczące niecukrów pokazano na Rys. 4. Poziomy zawartości jonów metali alkalicznych i azotu α-aminowego w burakach cukrowych znacznie zmniejszyły się od początku pomiarów. Średni roczny spadek zawartości K + i Na + wynosi około 1,5%, a spadek zawartości azotu a-aminowego - więcej niż 3% rocznie. Alkaliczność naturalna_ buraka cukrowego stale zmniejsza się do wartości ujemnych. Od około 2000 średnia wartość alkaliczności naturalnej jest miej więcej stała.

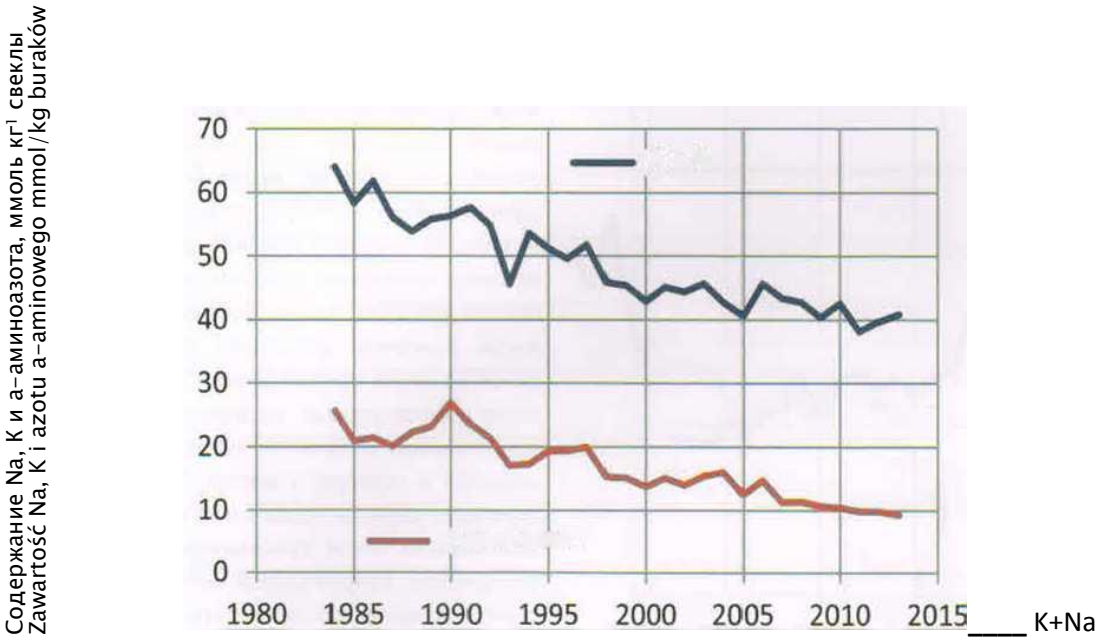


Рис. 4. Содержание Na. K и a-аминоазота, ммоль · кг ¹ свеклы; 1984-2013 гг.

Rys. 4 Zawartość Na, K i azotu a-aminowego mmol/kg buraków 1984 -2013 rr

2.4. Sprawność wykorzystania cukru $R_{WI(N)}$

Wraz z wprowadzeniem dodatkowych analiz jakości uległ zmianom system płatności oparty na udziale jakości buraków cukrowych. Znalazło to odzwierciedlenie w "Winbaarheidsindex" (sprawność wykorzystania) WI, wprowadzonym w 1988 (Van den Hil i De Hu 1989; Kalwij i wsp., 1995) . W 1998 roku formuła została zmodyfikowana na R_{WIN} , tak aby skompensować wpływ niewystarczającej alkaliczności naturalnej na zawartość cukru na fabryce (Huijbregts, 1999).

Wzór na R_{WIN} został, oczywiście, zoptymalizowany do warunków holenderskich (zob. także załącznik 1). Podjęto wiele wysiłków naukowych w celu określenia wpływu jakości buraka

cukrowego na skład soków cukrownianych i zawartości cukru w otrzymanym melasie. Badania naukowe doprowadziły do różnych wzorów, które są wykorzystywane przez różne firmy w różnych częściach Europy. Przykłady obejmują formuły BMA i wzór firmę "British Sugar" (Burba, 1998; Carruthers i Oldfield, 1960; Pollach i inni., 1996). Wzory te są zwykle oparte na zawartości niecukrów , Na, K, i azotu a-aminowego w burakach cukrowych, ale zaproponowano również formułę zawierającą zawartość glukozy i inwertu (Devilers, 1988; i inni, 1996).

2.5. Poprawka na masę główki buraka

W 2006 r poprawka na masę główki buraka przy ręcznym obcinaniu w laboratorium surowcowym została zastąpiona przez wizualne określanie poprawki na masę główki (TTVS). Dla wprowadzenia poprawki na niską jakość buraków bez obcinania główki w porównaniu z burakami po obcięciu główki przyjęto korektę cukrowości i R_{WIN} poprzez stały współczynnik: dla zawartości cukru + 0,16% i dla R_{WIN}+ 0, 25% (Huijbregts i Hejinen, 2007). Po sezonie produkcyjnym 2007 r postanowiono zaprzestać całkowicie stosowania poprawki na masę główki. Tę poprawkę zastąpiono stałą wielkością 3% na masę umytych buraków w próbce. W ramach tych zmian poprawki na cukrowość i R_{WIN} wprowadzone przy wdrażaniu systemu TTVS zniesiono również.

2.6. Zawartość cukru w melasie

Rys. 5 i 6 przedstawiają zmiany obliczeniowej zawartości cukru w melasie w % na buraki lub g cukru w melasie na 100 g buraków, (zawartość w normalnym melasie m'_{MSc}) i RWIN od 1984 r. Współczynnik R_{WIN} przeliczony wg nowego wzoru wprowadzonego w 1998 roku, wykorzystuje średnie wartości wskaźników jakościowych za kampanię.

Рис.5. Содержание сахара в нормальной мелассе. % по м. свеклы; расчетные данные; 1984-2013 гг.

Rys.5. Zawartość cukru w normalnym melasie.% na buraki; dane obliczeniowe; 1984-2013 rr.

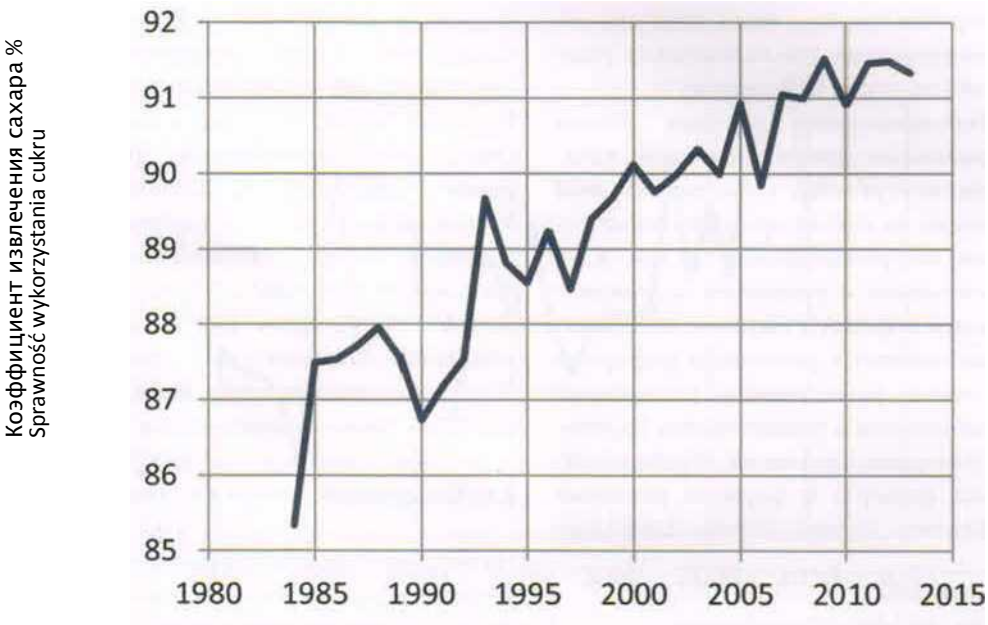


Рис. 6. Коэффициент извлечения сахара RWIN, %| 1984-2013 гг.

Rys. 6. Sprawność wykorzystania cukru RWIN % ; 1984-2013 rr.

Parametry jakościowe buraków pokazują, że obliczeniowa zawartość cukru w melasie jest obecnie około 30% niższa niż na początku lat osiemdziesiątych 1980 roku. Poprawa ta znajduje potwierdzenie w raportach produkcyjnych za kampanie.

2.7. Związek jakości buraka z pracą w cukrowni

Poprawa jakości buraków cukrowych w 1980 roku doprowadziła do poprawy pracy cukrowni i sprawności wykorzystania cukru . Ponieważ nie wszystkie dane związane z procesem są dostępne za dany okres czasu, wybrano pewną ilość wskaźników mających bezpośredni związek z jakością buraków. Rys 7-9 pokazują zmiany szeregu parametrów procesowych (średnia w kampanii). Rys. 7 przedstawia zasadowość soku nawapniania głównego, która odpowiada zużyciu wapna w procesie oczyszczania. Rys. 8 pokazuje zmianę zabarwienia soku oczyszczonego, a na Rys. 9 czystości syropu.

Ilość dodanego do oczyszczania wapna , zależy nie tylko od ilości i jakości obecnych niecukrów, ale również od metody filtracji, powierzchni filtracyjnej urządzeń i własności sedymentacyjno-filtracyjnych soków .

Tabela. 2. Zabarwienie oczyszczonego soku i soku gęstego (IU420); cukrownie Dintelord i Firferlaten

Kampania	Dintelord			Firferlaten		
	2011	2012	2013	2011	2012	201
Sok oczyszczony	1,496	1,41	1,459	994	869	743
Sok gęsty	1,821	1,78	1,744	1,70	1,484	961
Wzrost	325	371	285	708	615	218

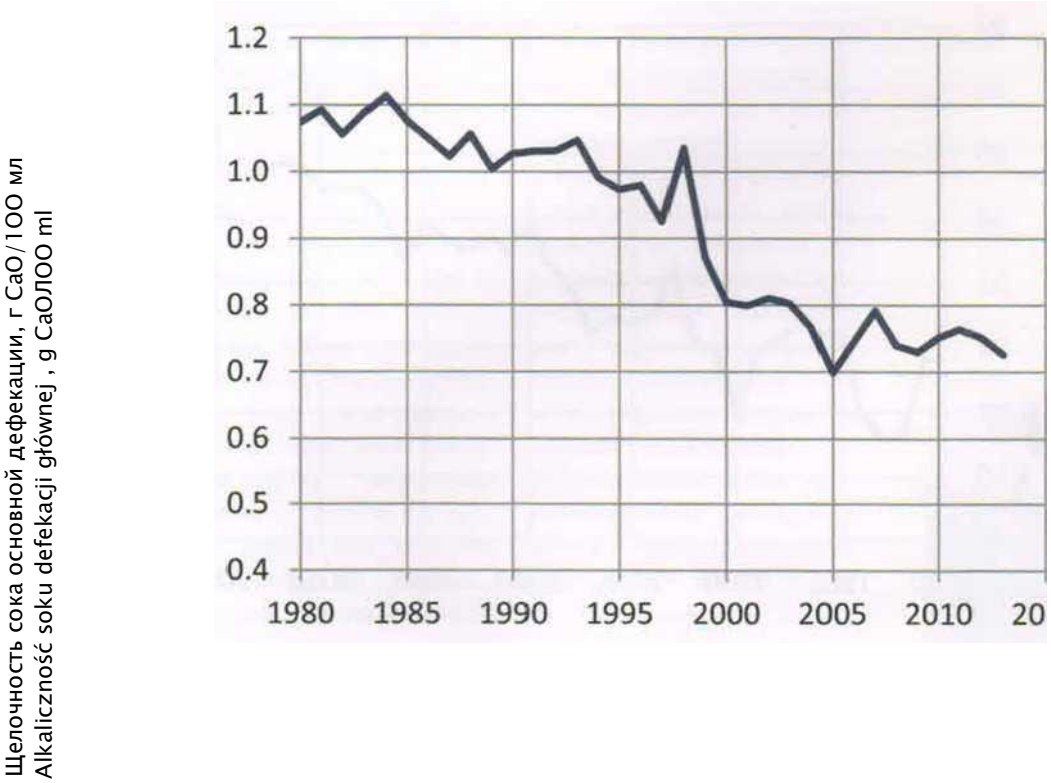


Рис. 7. Щелочность сока основной дефекации, г CaO/100 мл; 1984-2013 г

Rys 7. Alkaliczność soku defekacji głównej, g CaO/100 ml; 1984-2013 r.

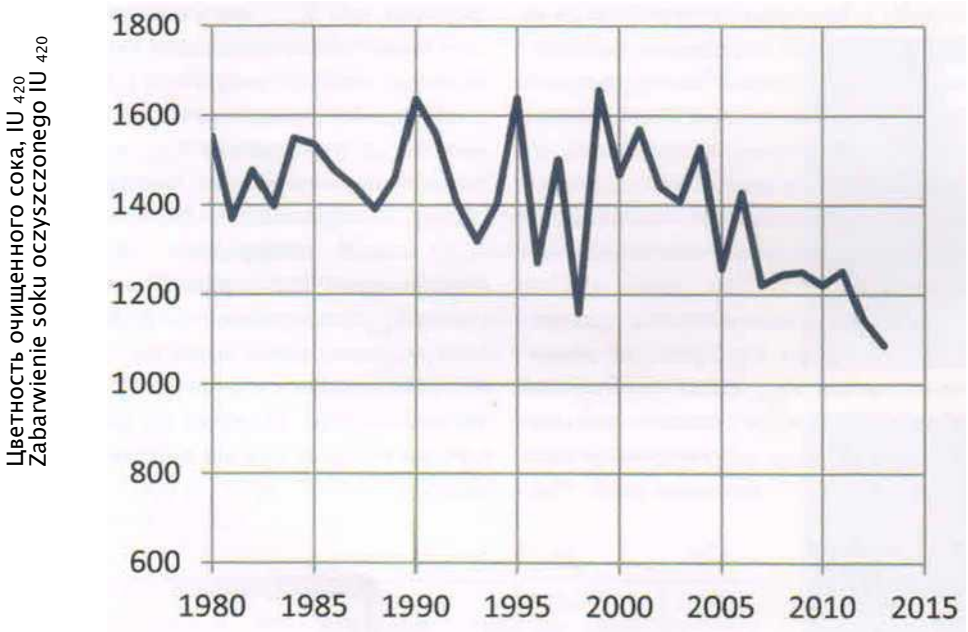


Рис.8. Цветность очищенного сока, 11)420; 1984-2013 гг

Rys.8. Zabarwienie soku oczyszczonego IU 420; 1984-2013 r.r.

Jednym z rezultatów oczyszczania soków jest zmiana koloru soku, i z tego względu ten parametr jest mniej odpowiedni dla oceny jakości buraków cukrowych. Szczyt alkaliczności nawapniania głównego przypada na sezon produkcyjny 1998 r., kiedy to zbiór buraków odbywał się przy z dużej ilością opadów (wrzesień i październik), potem w okresie chłodów (koniec listopada), a następnie pojawiły się problemy w trakcie przetwarzania buraków uszkodzonych przez mróz (w ciągu ostatnich dwóch tygodni). Była to kampania z wieloma trudnościami na filtracji i wysokim zużyciem wapna do oczyszczania.

Tabela. 3. Środki, które mogą być podejmowane przez rolników, aby zapewnić dobrą jakość buraków dostarczanych do cukrowni (Huijbregts et al., 2013)
Środki zapewniające dobrą jakość buraków:
- Uprawiać buraki z dobrymi właściwościami podczas przechowywania.
- Terminowe zwalczanie chorób i szkodników.
- Całkowicie usunąć liście w czasie zbioru.
- Należy unikać nadmiernego przycinania główek buraków.
- Maksymalnie w miarę możliwości usuwać przylegającą glebę.
- Buraki podgniłe lub przemarznięte nie powinny być kierowane do przechowywania.
- Minimalnie uszkodzenia mechaniczne w czasie zbioru, załadunku i układania w pryzmy.
- Zapewnienie przechowywania buraków bez zamarzania w niskiej temperaturze i suchych warunkach.
- Kontrolowanie temperatury na składowisku. W razie potrzeby użyć odpowiednie materiały zabezpieczające.
- Ograniczenie wysokości pryzm do 2-3 m z dobrym drenażem wody i odpowiedniej wentylacji

Zabarwienie soku oczyszczonego cukrowni Suiker Unie zawsze było znacznie wyższe niż w cukrowniach spółki CSM. Przyrost zabarwienia na wyparce , odwrotnie, był znacznie niższy z uwagi na różnice wyposażenia i reżim temperaturowy. W cukrowniach CSM dyfuzja pracowała w prawie sterylnych warunkach , co było częściowo spowodowane użyciem SO_2 do wody świeżej i poprasowej. Wprowadzenie SO_2 stosuje się do regulowania wartości pH podczas ekstrakcji, ale także do hamowania powstawania substancji barwnych.

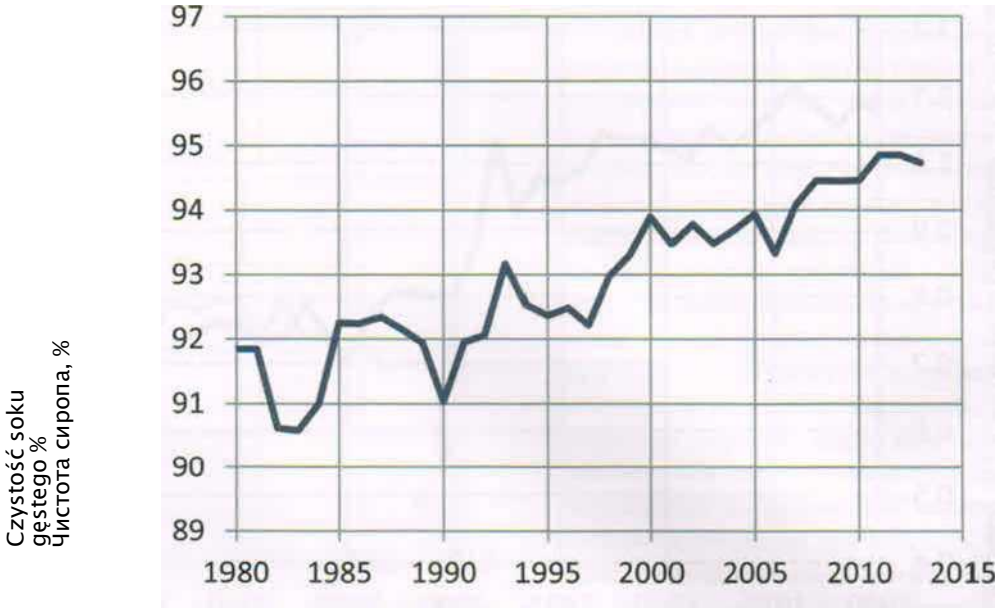


Рис. 9. Чистота сиропа, %: 1984-2013 гг.

Rys.9. Czystość soku gęstego %; lata 1984-2013

W cukrowniach Fabrykach Suiker Unie w połowie lat osiemdziesiątych zaprzestano stosowania SO_2 na ekstrakcji w celu uregulowania wielkości pH i rozpoczęto używanie kwasu siarkowego. W Firferlaten nadal stosuje się SO_2 do regulowania pH. Zabarwienie soku oczyszczonego i soku gęstego w Firferlaten jest znacznie niższe niż w cukrowni Dintelord. W 2013 roku w Firferlaten przeprowadzono modernizację stacji wyparnej która przyczyniła się do spadku temperatury soku i zmniejszeniu zabarwienia (Tab. 2).

Dane fabryczne dotyczące czystości soku gęstego są pokazane na Rys. 9. Wielkości są korygowane z uwzględnieniem cukru wprowadzanego do powtórnego przerobu w czasie przerobu buraka cukrowego . Na Rys. 9 widać, że wychodząc ze zmian czystości soku gęstego od 1980 roku liczba niecukrów zmniejszyła się o więcej niż 40%. Na Rys . 10 przedstawiona jest stosunkowo dobra korelacja pomiędzy czystością soku gęstego i obliczoną zawartością cukru w melasie co potwierdza, możliwość stosowania wzoru na sprawność wykorzystania cukru w holenderskich warunkach.

3. Część 2. Oznaczanie zawartości cukru inwertowanego w laboratorium surowcowym.

3.1. Znaczenie oznaczania zawartości cukru inwertowanego

W wyniku zmniejszenia kwot na cukier, w ramach reformy systemu handlu cukru w UE, wiele cukrowni w UE zamknęło swoje podwoje. W Holandii od 2004 do 2007 roku przerwały pracę cukrownie Breda, Groningen i Putershek. Znaczna część zdolności produkcyjnej została utracona (Tab. 1). W rezultacie znacznie wydłużono czas kampanii. Spowodowało to, iż więcej buraków dłużej przechowywano na składowiskach.

Ze względu na klimat morski w Holandii zaleca się rolnikom zakończyć zbiory do 1 grudnia. Zalecenia dotyczące optymalnych warunków przechowywania, materiałów ochronnych oraz warunków zakrywania i odkrywania pryzm przy zmieniających się warunkach pogodowych, opracowuje się

wspólnie przez Instytut racjonalizacji produkcji cukru (Bergen op Zom) [Rationele Suikerproductie - IRS] oraz Działem Rolnym Suiker Unie.

Tradycyjnie zautomatyzowane oznaczanie zawartości cukru inwertowanego w burakach prowadzone jest w krajach o klimacie śródziemnomorskim, w którym stwierdzono stosunkowo wysokie jego zawartości w świeżo zebranych burakach. Wiadomym jest, że w czasie przechowywania, a także w bardziej w umiarkowanym klimacie, zawartość cukru inwertowanego buraków cukrowych zwiększa się wraz z czasem przechowywania i temperatury. To pogarsza właściwości surowca podczas przerobu (np. Burba, 1976; Hoffman, 2012; Huijbregts i inni, 2013).

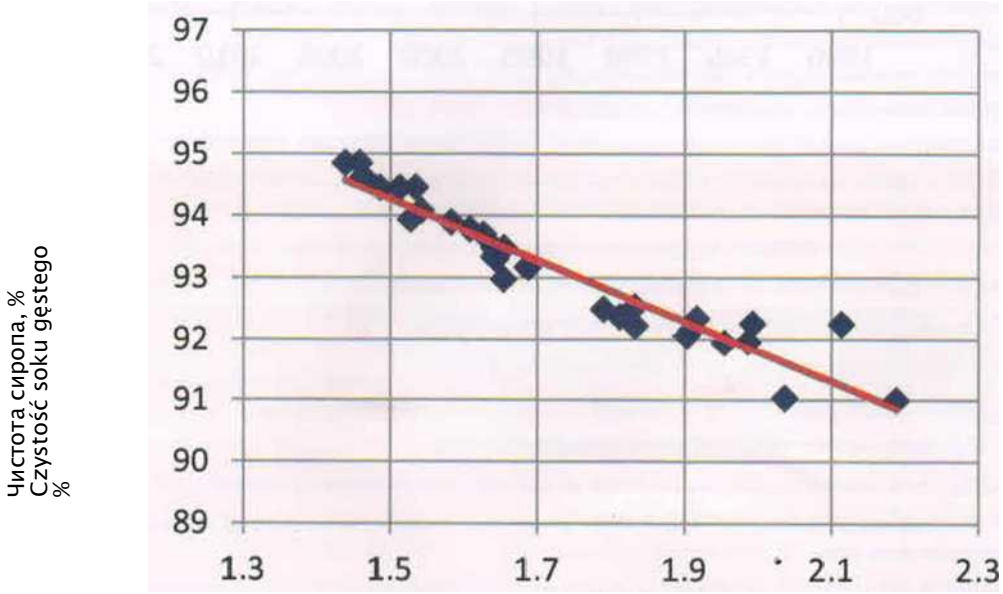
Zawartość cukru inwertowanego w burakach cukrowych jest ważnym wskaźnikiem ich technologicznych cech z powodu produktów kwaśnego rozkładu (kwas mlekowy, kwas octowy i inne kwasy organiczne), powstających na oczyszczaniu redukujących alkaliczność naturalną, zwiększających zawartości cukru w melasie i powodując wzrost zabarwienia. W zdrowych świeżo zebranych burakach zawartości cukru inwertowanego, nie przekracza 0,1% (5,56 mmol / kg) . Podczas nieefektywnych praktyk zbierania buraków (uszkadzanie , niewłaściwe ogławianie), niekorzystnych warunków przechowywania (oddychanie , więdnięcie) i / lub choroby lub też przemarznięcia , zawartości cukru inwertowanego może być znacznie wyższa. Jednak udowodniono, że środki podjęte przez rolników mogą mieć istotny wpływ na zawartość insertu w burakach dostarczanych do cukrowni (Tab. 3) . Używanie zawartości cukru inwertowanego w ocenie jakości buraków cukrowych może zapewnić dodatkowe korzyści w ustalaniu jego wartości technologicznej.

W 2010 roku firma Spiker Unie uruchomiła projekt do zbadania możliwości wdrożenia analizatora do oznaczania zawartości cukru inwertowanego w laboratorium surowcowym na dużą skalę . Ostatecznie wybrana metoda musi być prosta, szybka, dokładna i niezawodna, a najlepiej również nie droga.

3.2. Zawartość inwertu lub glukozy we wzorach do obliczeń sprawności wykorzystania cukru

W literaturze można znaleźć wiele informacji o wpływie zawartości cukru inwertowanego lub glukozy na sprawność wykorzystania cukru. Devilers (1988) po raz pierwszy użył glukozy jako składowej wzoru dla obliczenia ww. sprawnosci (wzór IRIS88). Pollach i wsp. (1991) zaproponowali wzór "komponent + G'F", w oparciu o udział cukru inwertowanego, dodatkowo wprowadzonego do standardowego wzoru. Pollach i wsp. (1996) zaproponowali także podejście oparte na przeglądzie wszystkich opublikowanych w literaturze opracowań na ten temat w postaci połączonego modelu, który obejmuje również zawartość cukru inwertowanego. Burba i Schiweck (1993) zaproponowali wzór oceny jakości do obliczenia zawartości niecukrów w soku gęstym, przy pomocy którego , można określić zawartość cukru w melasie m'_{MSc} Cukier inwertowany uwzględnia się przy obliczaniu alkaliczności naturalnej opartym na bilansie jonów w soku. Kiedy alkaliczność naturalna jest ujemna, wprowadza się poprawkę w obliczaniu zawartości niecukrów.

W związku z wprowadzeniem oznaczania cukru inwertowanego sprawność wykorzystania cukru RWIN musi być zmieniona zgodnie z nowymi danymi. We wcześniejszych, wewnętrznych oznaczeniach prowadzonych przez IRS /Suiker Unie wyciągnięto wniosek, że formuła R_{WIN} jest reprezentatywna dla warunków holenderskich . Zdecydowano więc opracować nowy współczynnik oceny jakości w oparciu o formułę R_{WIN}, biorąc jednak pod uwagę zawartość cukru inwertowanego. Wyprowadzony ze wzoru na R_{WIN} , nowy współczynnik został nazwany współczynnikiem niecukrów (Nonsucrose Index) RNSI (patrz Załącznik 2). Ostateczny wynik obliczeń wyraża się jako zawartość najważniejszych niecukrów wprowadzanych na warsztat, które są bezpośrednio związane z jakością odbieranych buraków



Содержание сахара в нормальной мелассе (расчет), % по м. свеклы
Zawartość cukru w melasie normalnym (obliczenie), % na buraki

Рис. 10. Взаимозависимость чистоты сиропа *(%)* и нормальной мелассы (расчет), включая тенденцию изменения в период 1984–2013 гг.

Rys.10. Współzależność czystość soku gęstego (%) w normalnym melasie(obliczenie) z uwzględnieniem tendencji zmiany w latach 1984–2013 rr.

3.3. Zależność między zawartością glukozy i cukru inwertowanego

W ostatnich publikacjach Schnepel i Hoffman (2013) po przestudiowaniu dostępnej literatury stwierdzili, że świeżo zebrane buraki zawierają więcej glukozy niż fruktozy, natomiast w przechowywanych burakach zawartości glukozy i fruktozy są niemal równomolowe. Jednakże, bezwzględna różnica w odniesieniu do zawartości glukozy i fruktozy w świeżo zebranych i przechowywanych burakach cukrowych było tak mała, że może być uważana za taką samą.

Zawartość cukru inwertowanego W_{in}' i glukozy W'_G w świeżo zebranych burakach i w burakach przechowywanych w temperaturze 8 ° C, otrzymywana się w różnych doświadczeniach , miała wysoką korelację. Prace tych autorów pozwoliły na uzyskanie następującą zależność między zawartością cukru inwertowanego W_{in}' i glukozy W'_G (obie wartości w mmol/kg)

$$W_{in}' = 2\,W'_G - 1{,}5 \qquad (1)$$

Uszkodzone i zniszczone przez mróz buraki, znacznie różną się od prawidłowo przechowywanych lub świeżych buraków. W przemarzniętych burakach zawartość inwertu szybko wzrasta wraz ze wzrostem czasu przechowywania i temperatury. Podczas przechowywania powstaje dekstran, polimer glukozy i z tego powodu fruktoza staje się dominującym składnikiem cukru inwertowanego. Autorzy doszli do wniosku, że dla takich buraków równanie (1) nie ma zastosowania. Jednak twierdzi się, że jeśli przemarznięcie nastąpiło w czasie przechowywania to tylko niewielka część buraków jest uszkodzona i nadal możliwe jest zastosowanie, w większości przypadków, równania (10.

IRS Instytut zbadał również zależność pomiędzy glukozą i fruktozą, w wyniku analizy chromatograficznej, przeprowadzonej z próbkami zdrowych buraków, które właśnie zostały zebrane lub pobrane z kopców (komunikat wewnętrzny 1U). Ogółem przeanalizowano 1588 próbek w

okresach produkcyjnych roku 2008 i 2009. Na Rys 11 przedstawiono dane zebrane dla zawartości glukozy mniejszej lub równej 40 mmol/kg. Wyprowadzona zależność między glukozą i inwertem opiera się na tych punktach doświadczalnych. Dokonano tego dlatego , że na podstawie badań doświadczalnych instytutu w większości buraków cukrowych dostarczonych do cukrowni zawartość glukozy zwykle wynosi mniej niż 40 mmol/kg . Zależność IRS pomiędzy zawartością glukozy i cukrem inwertowanym jest opisana równaniem (2):

$$W_{in}' = 1{,}735\ W_G'$$

Zależność wyprowadzona przez Schnepela i Hoffmana (2013), także daje stosunkowo dobrą zgodność ze wszystkimi danymi, jednak przy niskiej zawartości glukozy równanie (2) zapewnia nieco lepszą korelację.

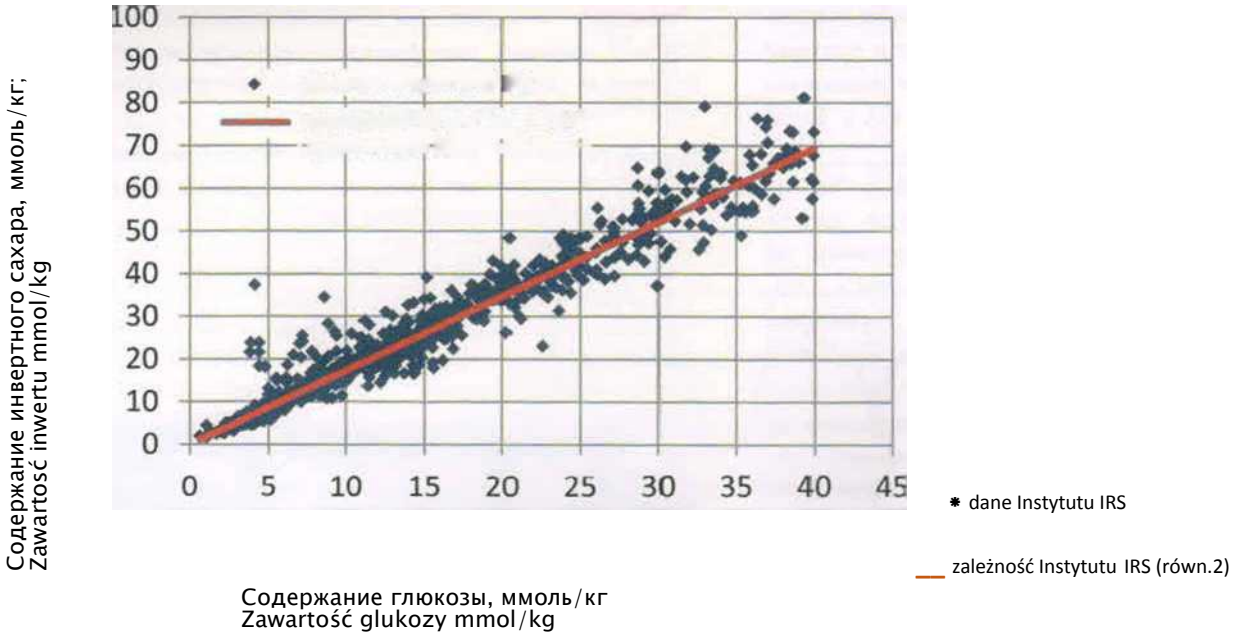


Рис. 11. Содержание инвертного сахара (глюкоза + фруктоза) в зависимости от содержания глюкозы (ммоль/'кг). Данные института IRS, включая зависимость (уравнение 2)

Rys.11. Zawartość inwertu (glukoza+fruktoza) w zależności od zawartości glukozy (mmol/kg) .Dane Instytutu IR, włączając zależność (równanie 2)

3.4. Określenie zawartości cukru lub glukozy w próbkach miazgi buraków

Burba i inni. (1994) opracowali fluorymetryczną metodę oznaczania cukrów redukujących z bezamidyną. Cukry redukujące zawierają glukozę i fruktozę. Firma Venema Automation opracowała urządzenie pomiarowe, które jest częścią analizatora linii przyjęcia buraków. Zastosowanie prostej automatycznej analizy glukozy z użyciem immobilizowanego enzymu (metoda zoptymalizowana GOD / POD z pomiarami kolorymetrycznymi) zostało wcześniej zbadane przez Rösnera i innych. (1993).

W laboratoriach wielu cukrowni stosuje się analizatory dla określenia stężenia glukozy i zwykle również kwasu mlekowego w sokach cukrowniczych. Analizatory glukozy dostępne na rynku, są zwykle stosowane w laboratoriach medycznych. Ale mają też inne zastosowania. Na przykład,

przenośne analizatory poziomów glukozy we krwi, chorych na cukrzycę stosowane są również przy przeróbce ziemniaków dla szybkiej oceny jakości dostarczanego surowca.

Tabl. 4. Etapy doświadczeń w 2010-2012 rr.			
Kampania	Firma - producent i analizator	Termin doświadczeń, dni	Ilość przeanalizowanych prób
2010	Venema Automation. Analizator inwertu (model doświadczalny)	40 (6 grudnia - 16 stycznia)	±50 000
2011	Venema Automation. Analizator inwertu	100 (2 września - 9 stycznia)	±116 000
	Yellow Spring Instruments. Analizator glukozy (GL2700 Select)	42 (17 listopada - 31 grudnia)	±16 000
2012	Dr. Müller Gerätebau GmbH .Analizator glukozy (na bazie Super GL2) w bloku przyrządu Venema Automation	85 (22 października - 14 stycznia)	±120 000

Oznaczanie glukozy w takich urządzeniach pomiarowych jest zwykle oparta na zastosowaniu enzymu, oksydazy glukozy, który jest immobilizowany w czujniku. W wyniku reakcji katalizowanej enzymatycznie wydziela się nadtlenek wodoru, który z kolei oznacza się elektrodami w reakcji elektrochemicznej na elektrodzie lub przez reakcję wywołująca zmianę koloru.

3.5. Doświadczenia firmy Suiker Unie

W kampaniach 2010, 2011 i 2012 r. prowadzono doświadczenia w laboratorium surowcowym. W Tabl. 4 przedstawia przegląd etapów badań. W 2011 roku, wykonano oznaczenie glukozy glukometrem YSI (firmy Yellow Sping Instruments, USA) w próbkach, które analizowano również w analizatorach inwertu firmy Venema. Ze względu na fakt, iż tempo przeprowadzenia analizy w analizatorze glukozy było znacznie mniejsze, próbom poddano co trzecią analizowaną próbkę. Dla porównania przeprowadzono oznaczanie glukozy i fruktozy chromatograficznie. W ciągu dwóch kampanii zgromadzono pozytywne i negatywne doświadczenia z obu analizatorów (Tab. 5) . Stało się oczywiste, że konieczne jest nowe rozwiązanie ponieważ kontynuowanie projektu z którymkolwiek z dwóch analizatorów nie było bardzo korzystnym rozwiązaniem. Znaleziono nowy analizator glukozy, a po kilku testach laboratoryjnych, stało się jasne, że ten analizator produkcji firmy Dr. Müller Gerätebau GmbH, Niemcy, może odpowiadać wymogom.

Tabl. 5. Wyniki zgromadzonych pozytywnych i negatywnych doświadczeń w czasie dwóch kampanii (2010 i 2011 rr.)		
Kampania producent i analizator	Doświadczenia pozytywne	Doświadczenia negatywne
Venema Automation Analizator inwertu	- Produkcja seryjna	Ograniczony zakres stężeń W2010 r. Pomiary bez rozcieńczenia ; w większości próbek nie wykryto glukozy W 2011 r. rozcieńczenie 1 : 1,- w 10% prób jeszcze nie wykryto glukozy Pracochłonność (przygotowanie roztworów.
Yellow Spring Instruments Analizator glukozy	- Dobre wyniki w szerokim zakresie stężeń -Małe zużycie reagentów	Mierzona glukoza a nie inwert -Krucha igła i pompa Zbyt mała szybkość Źle włącza się do istniejących linii

Zasada działania analizatora oparta jest na oznaczaniu nadtlenku wodoru uwolnionego w czasie reakcji elektrochemicznej. IRS Instytut potwierdził dobrą zgodność między pomiarami chromatograficznymi i pomiarami wykonanymi przy pomocy analizatora YS1 oraz możliwość dalszej optymalizacji prędkości pomiarów. Również wystarczające były dokładność i powtarzalność pomiaru. Po dyskusji z firmy Venema stało się jasne, że istnieją dobre warunki do wmontowania analizatora glukozy w istniejące linie analitycznej za rozsądną cenę. Na początku 2012 roku firma Suiker Unie postanowiła wyposażyć obie linie Venema w analizator, w którym wykorzystuje się zespół komórki bioczujnika firmy Dr. Muller (Rys. 12) . Pierwsze próbki buraków przeanalizowano w dniu 22 października. Wyniki badań uzyskane w sezonie produkcyjnym 2012, były pozytywne:

- od 22 października przeprowadzenia analizy wszystkich próbek buraków cukrowych: ponad 120 000 próbek.

- Zakres zawartości : 0 do 60 mmol/kg (glukozy).

- Prędkość: 80-90 prób / godz.

- Żadnych problemów mechanicznych i przecieków.

- Dobra zgodność pomiarów z wynikami prób chromatograficznych

- Doskonała liniowość.

- Powtarzalność wynosi około 7%.

- Dokładność około 10%.

- Użyte materiały eksploatacyjne:

    -Czujniki – 30

    -Roztwory buforowe – 70 pojemników po 25 l.

- Łatwa kalibracja, łatwa wymiana czujnika i roztworu buforowego.

Rys. 13 przedstawia wyniki oznaczania cukru inwertowanego; dla zilustrowania przedstawiono dane uzyskane w jednej z holenderskich holenderskiej cukrowni; na tym i na następnym rysunku wykorzystane jako przykład. Po 1 grudnia dużą część przyjętych buraków przechowywano przez pewien czas. Od połowy grudnia widać wzrost zawartości cukru inwertowanego. Okres mroźny na końcu kampanii doprowadził do stosunkowo szybkiego wzrostu w ostatnim tygodniu.

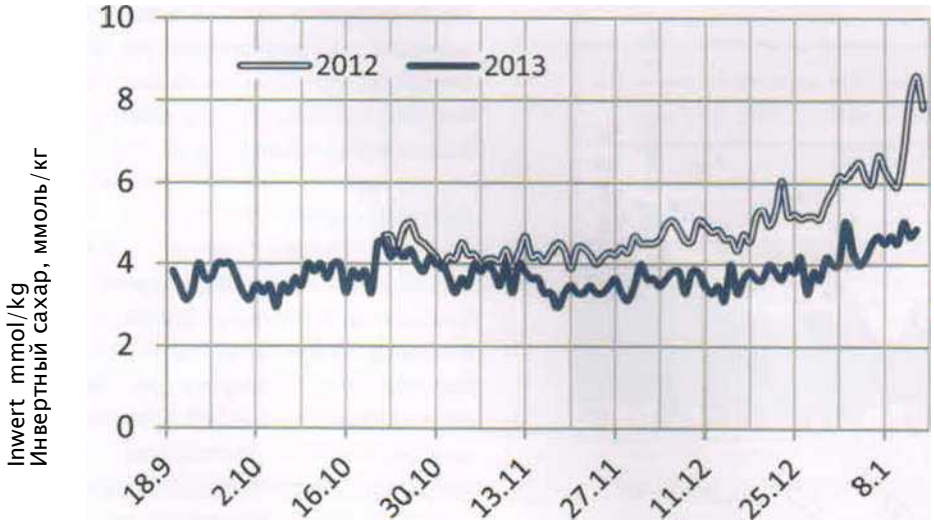


Рис. 13. Содержание инвертного сахара (сезоны 2012 и 2013 гг.); средние значения за сутки для проб свеклы (сезон 2012 г. с 22 октября)

Rys. 13. Zawartość cukru inwertowanego (kampania 2012 i 2013 rr.); średnie wartości dobowe dla próbek buraków (kampania 2012 r. od 22 października)

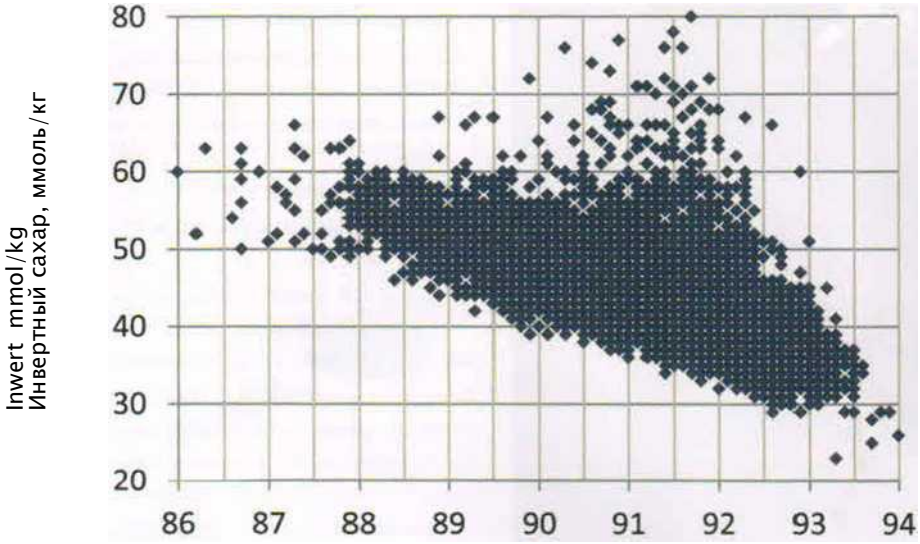


Рис. 14. Сезон 2012 г. коэффициент несахаров RNSI (в ммоль/кг) в зависимости от коэффициента извлечения RWIN (в *%)*

Rys. 14. Kampania 2012 r. Współczynnik niecukrów RNSI(w mmol/kg) w zależności od sprawności wykorzystania cukru(%)

Rys. 14 przedstawia nowy współczynnik sprawności wykorzystania cukru R_{NSI} w zależności od R_{WIN}. Różnica pomiędzy minimalną i maksymalną wartością R_{NSI} przy tej samej wartości R_{WIN} związana jest bezpośrednio z różnicą w zawartości cukru inwertowanego. W czasie kampanii, zwiększa się różnica w miarę jak przyjmuje się większą ilość buraków o wyższej zawartości cukru inwertowanego. Po kampanii partie buraków o zawartości cukru inwertowanego ponad 10 mol / kg poddawane są dalszym badaniom. Przebadano 775 dostarczonych partii i w około dwóch trzecich tych partii jakość buraków uległa pogorszeniu w wyniku nieoptymalnego zbioru i / lub niekorzystnych warunków przechowywania. Wyciągnięto wniosek, iż rolnicy powinni podjąć (więcej) środków zapobiegawczych. W pozostałych przypadkach nie określono zależności od warunków zbioru i przechowywania.

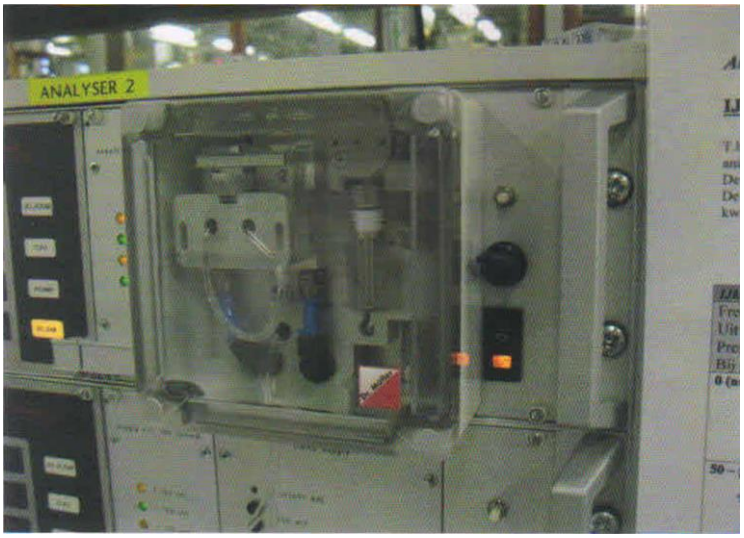
3.6. Doświadczenia z pomiarami glukozy w czasie kampanii 2013 r.

Po udanych testach w 2012 r. oznaczanie zawartości cukru inwertowanego na podstawie analizy glukozy z wykorzystaniem analizatora glukozy Dr. Muller, oficjalnie "wprowadzono w życie" w roku 2013. W ciągu 120 dni od sezonu produkcyjnego wykonano 123 360 analiz próbek buraków. Aktywacja i kalibracja czujników była bardziej problematyczne niż w 2012 roku. Także liczba czujników (90 sztuk) była trzykrotnie wyższe. Aspekt ten został omówiony z dostawcami i zaproponowano pewne zmiany, które mogą zapewnić dłuższą żywotność bioczujników. Przebadano także możliwość kalibracji punktu zerowego.

Rys. 13 przedstawia średnie dobowe poziomy zawartości cukru inwertowanego, a Rys. 15 - wszystkie punkty uzyskane w tej samej cukrowni . Z danych tych wynika, że zawartość cukru inwertowanego buraków pozostaje na niskim poziomie w czasie całej kampanii. Temperatura powietrza w trakcie sezonu była stosunkowo łagodna w porównaniu do roku 2012. W sezonie nie było silnych mrozów. W związku z tym, wzrost zawartości inwertu w ciągu ostatnich tygodni był znacząco niższy niż w 2012. Na koniec kampanii, większość buraków przechowywano w pryzmach przez pewien czas. Doprowadziło to do tego, że w wielu partiach dostarczonych buraków zawartość cukru inwertowanego buraków przekroczyła 10 mmol/kg.

W 2013 roku, również w laboratorium surowcowym cukrowni Anklam zainstalowano analogiczny analizator glukozy. W tym przypadku, analizator był częścią zautomatyzowanej linii analitycznej firmy Anton-Paar.

Wdrożenie w tym przypadku również przebiegało bez istotnych trudności.



Rys.12. Analizator glukozy firmy Dr. Müller Gerätebau w linii Venema Automation

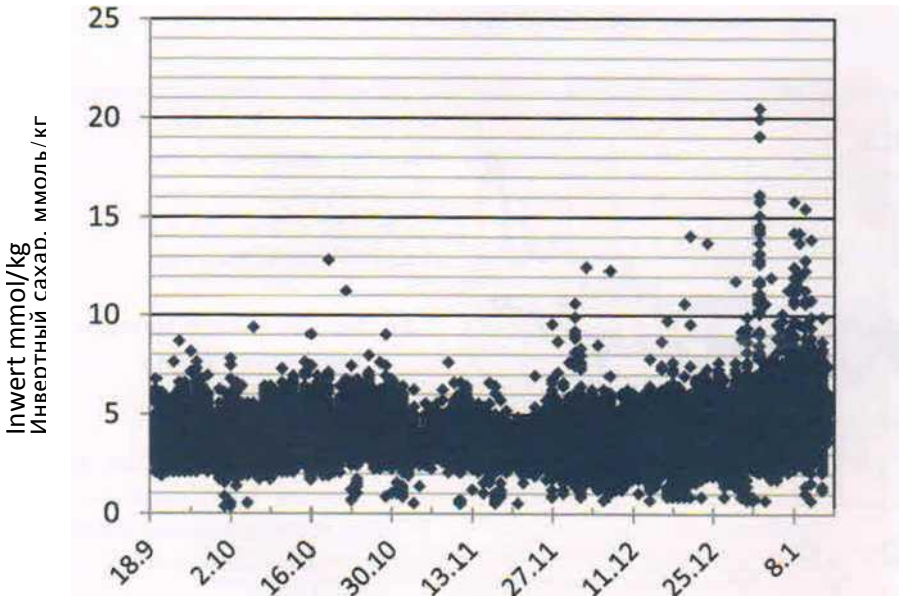


Рис. 15. Сезон 2013 г. - содержание инвертного сахара в пробах свеклы, ммоль/кг
Rys. 15. Kampania 2013 r. – zawartość inwertu w próbkach buraków mmol/kg

3.7. Podsumowanie

Pomiar stężenia glukozy w próbkach miazgi buraka, na razie nie stał się częścią standardowego programu analizy dla oceny jakości buraków, dostarczanych do fabryk Suiker Unie. W chwili obecnej nie podjęto jeszcze decyzji o wykorzystaniu nowego współczynnika sprawności wykorzystania cukru RNSI, i powiązania z systemem płatności, który obejmuje również zawartość cukru inwertowanego w burakach cukrowych.

4. Wnioski

W Holandii w ciągu ostatnich 35 lat znacznie poprawiła się jakość buraków cukrowych. Niższa zawartość niecukrów w burakach przyczyniła się do zmniejszenia zużycia kamienia wapiennego i zwiększenia czystości soku gęstego. Przy około 40% niższej zawartości niecukrów w syropie, odpowiednio, wzrósł wydatek cukru.

W 2013 roku, po kilku latach badań, w firmie Suiker Unie wprowadzono powszechnie oznaczanie zawartości cukru inwertowanego w próbkach buraków cukrowych dostarczanych do cukrowni. Po fazie doświadczalnej podjęto decyzję, że najlepszym rozwiązaniem byłoby analizowanie zawartości glukozy i obliczenie zawartości cukru inwertowanego w oparciu o te dane. Doświadczenia w pracy z analizatorem glukozy z zastosowaniem enzymu były bardzo pozytywne, a wyniki wskazują, że możliwe jest , bez żadnych trudności oznaczanie zawartości cukru inwertowanego.

Podziękowania

Autor chciałby podziękować Tonowi Huijbregtsowi (Instituut voor Rationele Suikerproductie - IRS, Bergen Zoom, Holandia), Arendowi Wittenberg (siedziba główna Suiker Unie firmy, Dintelord, Holandia) i Peterowi Guldenowi (spółka Suiker Unie Dinteloord, Dintelord, Holandia) za wkład do tej pracy.

Załącznik Nr 1. Obliczenia sprawności wykorzystania cukru R_{WIN} (" Winbaarheid")

(Huijbregts 1999)

Mierzone wskaźniki: zawartość cukru,% na buraki oraz zawartość Ca, K, i azotu a-aminowego, mmol/kg buraków.

Krok 1. Obliczenie alkaliczności naturalnej AR, mmol . kg^{-1} buraków:

$AR = w'_{(K+Na)} - w'_{(\alpha N)} - 35$ (1-1)

Krok 2. Obliczanie zawartości cukru w normalnym melasie m'_{MS} % na buraki:
Jeśli
AR większe równe 0 (1-2)

$m'_{MS}\ \% = 0.0342\ w'_{(K+Na)}$

Jeśli AR<0
$m'_{MSc}\ \% = 0.0342\ w'_{(K+Na)} - 0{,}02\ AR$ (1-3) lub

$m'_{MSc}\ \% = 0.1342\ w'_{(K+Na)} + 0{,}02\ w'_{(\alpha N)} + 0.7$ (1-4)

Krok 3. Obliczenie sprawności wykorzystania cukru R_{WIN} %:

$R_{WIN} = 100\ (1 - m'_{MS} / m'_{S.B})$ (1-5)

Kampania 2013 r. cukrownia Dintelord

m'_{MSc} = 1,47% na buraki

R_{WIN} =91.0%

Kampania 2013r. cukrownia Firferlaten

m'_{MSc} = 1,46% na buraki

R_{WIN} =91.3%

Załącznik 2. Obliczanie współczynnika niecukrów R_{NSI}

Mierzone wskaźniki: zawartość glukozy i zawartość Na, K , azotu a-aminowego, mmol/ kg buraków.

Obliczenia są oparte na określeniu R_{WIN} poprzez wprowadzenie do wzoru zawartości cukru inwertowanego.

Wraz z wprowadzeniem R_{WIN} , cukier inwertowany jest włączony z inną alkalicznością, wpływającą na niecukry o stałej wartości "3.15" wartości, w ramach obliczania alkaliczności naturalnej AR, przy

założeniu, że średnia zawartość cukru inwertowanego (w zdrowych) burakach równa jest 0,1% (lub 5,56 mmol / kg).

Krok 1: Obliczanie zawartości cukru inwertowanego według zawartości glukozy mmol · kg^{-1}:

$W_{in}' = 1.735\ W_G'$ (2-1)

Krok 2. Obliczanie AR przez równanie (1-1), gdy zawartość cukru inwertowanego traktuje się oddzielny niecukier , mmol · kg^{-1}:

$AR = w'_{(K+Na)} - w'_{(\alpha N)} - 3{,}15\ W_{in}' - 17{,}5$ (2-2)

Krok 3: Obliczanie współczynnika niecukrów R_{NSI}, mmol · kg^{-1}:

Jeśli AR większe równe 0

$R_{NSI} = w'_{(K+Na)}$

Jeśli AR<0

$R_{NSI} = w'_{(K+Na)} - (0.02\ AR/0.0342)$ (2-4) lub

$R_{NSI} = 0.42\ w'_{(K+Na)} + 0.58\ w'_{(\alpha N)} + 1{,}84\ W_{in}' + 10.23$ (2-5)

Krok 4. Obliczanie zawartości cukru w melasie m'_{MSc},% na buraki:

$m'_{MSc} = 0.0342\ R_{NSI}$ (2-6)

Kampania 2013 r. cukrownia Dintelord

$W_{in}' = 3.8$ mmol · kg^{-1}:

$R_{NSI} = 42.1$ mmol · kg^{-1}:

$m'_{MS} = 1.44$ % na buraki cukrowe

Kampania 2013 r., cukrownia Firferlaten

$W_{in}' = 3.8$ mmol · kg^{-1}:

$R_{NSI} = 42.5$ mmol · kg^{-1}:

$m'_{MS} = 1.42$ % na buraki

Oznaczenia

AR alkaliczność naturalna mmol · kg^{-1}:

m'_{MSc}	obliczeniowa zawartość cukru w melasie,% na buraki lub g. cukru w melasie na 100 g buraków (zawartość cukru w melasie normalnym)
R_{NSI}	współczynnik niecukrów mmol · kg^{-1}:
R_{WIN}	współczynnik wydajności cukru %
w'_G	zawartość glukozy w burakach
w_{in}'	zawartość inwertu mmol · kg^{-1}:
$w'_{(K+Na)}$	zawartość potasu+sodu w burakach mmol · kg^{-1}
$w'_{(\alpha N)}$	zawartość azotu α-aminowego w burakach mmol · kg^{-1}

Literatura:

1 *Burba, M.* (1976): Atmung und Saccharosestoffwechsel lagernder Zuckerrüben. Zuckerind. 26, 647-658
2 *Burba. M.; Schiweck, H.* (1993): Nichtzucker bilanz und Ionenbilanz im Dicksaft als Grundlagen einer Qualitätsbewertung von Zuckerrüben. Teile 1 und 2. Zuckerind. 118, 682-691 and 921-936
3 *Burba, M.; Onken, J.; Lorey, R.* (1994): Die fluo- rimetrische Bestimmung der reduzierenden Zucker in Zuckerrüben mit Benzamidin. Zuckerind. 119, 623-637
4 *Burba, M.* (1998): Perspectives and limits of current beet quality evaluation. Zuckerind. 123, 365-374
5 *Carruthers, AOldfield, J.F.T* (1960): Methods for the assessment of beet quality. Proc. II[tb] Asseln. Comm. lnt. Techn. Suer. (Frankfurt), 224- 248
6 *Devillers, P.* (1988): Prevision du sucre melasse. Suer. Fr. 129,190-200
7 *Hil, J. van den; Nie, L. H. de* (1989): Beet quality: Technological and economic values and a payment system. Zuckerind. 14, 645-650
8 *Hoffmann, C.* (2012): Lagerfähigkeit geköpfter und entblätterter Rüben. Sugar Industry / Zuckerind. 137,458-467
9 *Huijbregts,* T. (1999): New Dutch sugar recovery formula for sugar beet. Zuckerind. 124,698-701
10 *Huijbregts, T.; Heijnen,* C. (2007): Top tare determination of sugarbeet by image analysis - Obstacles and solutions for implementation at Suiker Unie. Sugar Industry / Zuckerind. 132, 622-626
11 *Huijbregts,* T.; *Legrand, G.; Hoffmann, C.; Olsson, R.; Olsson, A.* (2013): Long term storage of sugar beet in North-West Europe. COBR1 Report no. 01-2013
12 *Kalwij, R.; Colon, A.P.S.; Nes, D. van: Pot, A.: Nie, L. H. de* (1995): The relation between quality, recoverable sugar and beet value in the Netherlands, Proc. 20 ,h Gen. Assem. Comm. Int. Techn. Suer. (Munich), 104-113
13 *Pollach.* G.; *Hein, W.; Posner. G.; Bemingcr, H.* (1991): Assessment of beet quality including Rhizomania-infectedbeet. Zuckerind. 116,689- 700
14 *Pollach, G H e i n , W.; Rösner, G.* (1996): Definition der inneren Qualität von Zuckerrüben. Zuckerind. 121, 332-344
15 *Rösner, G.; Hein, W.; Pollach, G.* (1993): Einfache automatische Glucosebestimmung zur Rübenqualitätsbewertung. Zuckerind. 118,24-28
16 *Schtiepel, K.; Hoffmann, C.* (2013): Calculation of invert sugar content based on the glucose content of sugar beet. Sugar Industry / Zuckerind. 138, 463-470

Adres autora:

*

Dr. Dirk R Vermeulen, Cosun Food Technology Centre (CFTC), R O. Box 1308, 4700 BH Roosendaal, The Netherlands; e-mail: dirk.vermeulen@ cosim.com