

Prišlo do redakcie 16. XI. 1951.

JOZEF VAŠÁTKO, RUDOLF KOHN, EUDMILA HÝBLOVÁ

I. VÝROBA JEDLÉHO SYRUPU Z ČIROKU CUKROVÉHO.

ČISTENIE ČIROKOVEJ ŠTAVY

I.

Prvý najprimitívnejší spôsob spracovania čirokovej šťavy nájdeme v subtropických oblastiach, kde sa táto plodina pestovala. Zakladal sa na tom, že šťava, vylisovaná z čirokových stebiel sa jednoducho zahusťovala priamo na otvorenom plameni. Rezultoval tmavý, skoro čierny sirup podradnej akosti. Neskoršie sa počas celého zahusťovania sbierala s povrchu vriacej kvapaliny pena, ktorá strhla so sebou časť nečistôt. Ďalším pokrokom bolo sváranie mierne zavápnenej čirokovej šťavy, sbieranie peny, odstraňovanie koagulovaných nečistôt sedimentáciou alebo filtráciou a zahusťovanie čirokovej šťavy v odparkách, vyhrievaných parou. (Pozri prehľad literatúry, Vašátko, Kohn, Hýblová 1.)

Na kvalitný sirup sa postupne kládly väčšie a väčšie požiadavky. Napríklad sa požadovala jasná farba, sirup uskladnením nemal tvoriť gél ani kryštalovať, mal byť iskrenný, nemal mať príliš ostrú chuť ani nepríjemnú vôňu atď. Na riešenie týchto problémov sa zúčastnil celý rad pracovníkov.

Prvým predpokladom výroby lacného a kvalitného sirupu je lacná a kvalitná surovina. Preto sme sa v našej prvej publikácii zaoberali rentabilitou pestovania čiroku a otázkou, koľko šťavy možno získať z čirokových stebiel. Podľa údajov v našej práci (Vašátko, Kohn, Hýblová 1) čirokové stebľa obsahovali 86 — 89% šťavy.

Štavu možno získať dvojakým spôsobom, lisovaním (Willaman 2) a difúziou (Grossi 3). Dnes prevláda získavanie šťavy lisovaním. Lisovať sa môže obyčajnými trojvalcovými lisami (farmársky spôsob práce), pričom možno počítať s výťažkom 55 — 60% šťavy na váhu čistých stebiel, alebo sa môžu použiť dokonalejšie kropiace lisy, ktorých výťažok sa blíži teoretickému obsahu šťavy (výťažok cez 80%). Kropiace lisy sa používajú pri väčšom priemyselnom spracovaní.

Kvalitná surovina závisí od šľachtiteľskej práce, od pôdnych podmienok, hnojenia, hormonizácie atď. Pestovaním kvalitnej suroviny

sa zapodievajú napríklad sovietski autori, ako Kudrjajevzeva (4), Cholodaj (5), Grebennikov a Chochlovskij (6) a i. (pozri 1).

Najväčší dôraz sa kladie na čistosť šťavy. Je bezpodmienečne potrebné, aby sa široková šťava lisovala zo stebiel starostlivo očistených od listov a semenných klasov. Zo semenných hláv sa dostáva do šťavy škrob a bielkoviny. Tieto látky znečisťujú šťavu a spôsobujú ťažkosti najmä pri filtrácii. Listy zapríčiňujú zvýšenie acidity šťavy, jej tmavnutie a dodávajú šťave nepríjemný trávový zápach a príchut.

Willaman (2) a Barthing (7) riešia otázku separácie nečistôt. V podstate sa pracuje tak, že sa širokové stebľa najskôr zbavia hlavie spolu s najvrchnejším článkom. Steblá sa potom posekajú na kúsky asi 10 cm dlhé a celá smes posekaných stebiel a listov sa vedie cez sústavu natriasadiel so sítami. Tu sa regulovateľným prúdom vzduchu odfukujú ľahšie listy, semená a iné nečistoty. Posekané očistené širokové stebľa sa drvia a lisujú.

Vylisovaná šťava sa zbavuje drvinou cedením cez jemné sítá. Predcedená šťava obsahuje ešte ďalšie jemnejšie nečistoty, najmä škrob, ktorý sa vytvára v stebľách pri zrení rastliny. Šťava sa preto predčisťuje sedimentáciou (pozri ďalej) alebo centrifugovaním (Ventre 8). Predčistená šťava sa prísadou vápna opatrne zneutralizuje (pH neprekročí hodnotu 7). Šťava sa vyhrieva, pričom časť nečistôt, ako sú bielkoviny, koaguluje. Nečistoty a predovšetkým škrob prechádzajú pri vyhrievaní do peny, ktorá sa sbiera. Ďalšie koagulované nečistoty sa oddeľujú sedimentáciou, spojenou s filtráciou.

Týmto spôsobom pripravená šťava sa zle filtruje, nie je iskrenná, dáva tmavý syrup, ktorý po čase gelikuje. Všetky tieto ťažkosti spôsobuje škrob, ktorý sa uvedeným spôsobom zo šťavy nedá odstrániť v postačujúcej miere.

Obsah škrobu v šťave závisí od stupňa zrelosti čiroku. Preto je najvhodnejšie čirok odberať v dobe mliečnej zrelosti čirokových zŕn. Škrob treba sukorniť pomocou sladového extraktu, alebo pankreatickej amylyázy (Sherwood 9, Willaman 10, Ventre 8, Parisi 11, Ventre a Paine 12 a i.). Walton, Ventre a Byall (13) zisťujú, že použitie vysoko diastatických sladových výťažkov zlepšuje nielen filtrovateľnosť, ale dáva aj syrupy s lepšou vôňou, farbou a čistotou.

Rozličné príčiny tmavnutia syropu, ako napr. vplyv pH, teploty a doby zahusťovania pri technologickom spracovaní čiroku študovali Willaman a Easter (14). Problémom gelifikácie a kryštalizácie syropov sa zaoberajú Ventre, Byall a Walton jr. (15).

Kryštalizácii sacharózy alebo glukózy možno zabrániť tým, že udržujeme ekvimolárny pomer sacharózy k redukujúcim cukrom. Keďže široková šťava obsahuje väčší podiel sacharózy, je potrebné previesť čiastočnú inverziu sacharózy, aby sme dospeli k uvedenému pomeru cukrov. Inverziu sacharózy môžeme previesť alebo kyselinou, alebo enzýmom invertázou. Barthing (7) odporúča na inverziu kyselinu fos-

238 ————— 456

11.11.31

forečnú. O vplyve H_3PO_4 na kvalitu syropu sa vo svojej knihe zmiňuje aj Cerevitinov (16). Uvádza, že syrupy, spracované s použitím kyseliny fosforečnej majú podstatne lepšiu chuť a vôňu.

Barthing (7) opisuje používanie 50%-nej kyseliny fosforečnej v prísade menšej ako 0,05% na štavu. Toto malé kvantum fosforečnej kyseliny nemôže však mať vplyv na čistotu štavu a slúži len na inverziu sacharózy. Takto okyslená štava sa vyhreje a zahusťuje na polosyrup hustoty cca 50° Bg. Pri zahusťovaní sa vylúčia niektoré nečistoty a vlastné čistenie sa robí až v tomto polosyrupe. Pozvoľna sa pridáva smes pomocnej filtračnej hmoty, aktívneho uhlia a ďalej vápno na neutralizáciu pridanej kyseliny. Štava, zahusťovaná v priemernom kyslom prostredí, dáva jasnejšie syrupy. Po filtrácii sa zahusťuje až na konečnú hustotu.

Salani (17) odporúča prísadu normálneho fosforečnanu sodného v množstve 0,1 — 0,15% na štavu. Potom vápenným mliekom upravuje pH na hodnotu 7,3 — 7,5 a vytvára tak fosforečnan vápenatý. Ďalej odporúča na výrobu širokovekého syropu vo svojej práci aj štavu získanú difúziou, ktorá má obsahovať menej nečistôt ako štava získaná lisovaním, a to najmä so zreteľom na škrob.

Nechýbajú ani pokusy na vyťaženie sacharózy z širokovej štavu (Ventre a Painé 12). Treba však vopred upozorniť, že autormi navrhovaný pracovný spôsob závisí predovšetkým od suroviny, ktorá musí obsahovať čo najväčšie množstvo sacharózy a čo najmenšie množstvo monosacharidov. Vhodným šľachtením možno získať také odrody čiroku, zo štiav, ktorých sa dá vyťažiť cukor čistoty 96 a melasa nízkej čistoty.

Nové metódy sa snažia zlepšiť pracovné spôsoby čistenia širokovej štavu použitím špeciálnych hlien, bentonitu a pod. (Pittman a Bottoms 18, Gaessler, Reid a Couthbert 19.)

Ventre, Byall a Turse (20) používajú vymieňače iónov a tak eliminujú doterajší spôsob práce za použitia vápna a sladového extraktu. Tým možno získať aj čistý cukor a melasu veľmi nízkej čistoty.

Zo starších prác uvádzame publikácie Delafondovej (21), ktorá odporúča čistiť širokovú štavu prietokom medzi elektródami v elektrickom poli. (Monografia Baldiniho „Il sorge zucchero“ 22.)

Po vyčistení sa štava zahusťuje vo vákuu. Syrup sa musí zahusťovať čo najrýchlejšie za dobrého miešania, pokiaľ možno pri najnižšej teplote a najväčšom vákuu. Hotový syrup sa pred napúšťaním do nádob uskladňuje vo vysokých nádržiach, kde sa ešte usadia nečistoty; ochladený syrup sa potom napúšťa do nádob. Farbu syropu možno ešte upraviť celkom malým kvantom kyslíčnika siričitého, ktorý môže slúžiť aj ako sterilizačný prostriedok (Barthing 7).

Hotový syrup sa používa predovšetkým ako obľúbený jedlý syrup. Používa sa veľmi rozmanito, napr. na prípravu jedál, sladkých ovocných štiav, pri priemyselnej výrobe pečiva, perníkov, do plniacich hmôt bonbónových, vo farmácii atď. Po výživnej stránke obsahuje širok okrem cukrov ešte celý rad dôležitých organických i anorganických látok, ktoré môžu byť dôležitou súčasťou výživy. Tak Sheets, Pearson (23)

a *Sheets a Sulzby* (24) zisťujú, že čirokový sirup môže byť zdrojom minerálnych látok, dôležitých vo výžive, najmä železa a vápnika.

O význame výroby jedlého sirupu najlepšie svedčí veľká priemyselná výroba v celom rade štátov.

II.

Pri pokusnej výrobe jedlého sirupu ako surovinu sme použili cukrový čirok, vypestovaný na južnom Slovensku. V podstate sme spracúvali dva druhy šťavy:

Vzorka *A* bola šťava vylisovaná zo starostlivo očistených stebiel; mala jasno zelenkavú farbu, príjemnú chuť a ovocnú vôňu.

Vzorka *B* bola šťava vylisovaná z celej rastliny spolu s listami a s prevažnou väčšinou klasov; bola tmavozelenej farby, nepríjemnej trávovej chuti a vône.

1. Pracovný vývoj

Čiroková šťava má väčší obsah monosacharidov. Nie je preto možné spracovať šťavu bežným cukrovarníckym spôsobom, t. j. silným zavápením a saturáciou kysličníkom uhličítym. Rozkladné produkty invertného cukru by spôsobily nielen intenzívne tmavnutie štiav, ale aj celý rad prevádzkových ťažkostí, napr. na filtrácii (*Pavlas* 32) a pod. Okrem toho nedaly by sa zanedbať straty cukru, spôsobené rozkladom monosacharidov vápnom. Preto bolo treba hľadať iné pracovné spôsoby.

O repných bielkovinách je známe, že vykazujú koagulačné optimum ako v kyslej, tak v alkalickkej oblasti (*Vašátko* 25, 33). Hľadali sme preto analogiu pri čirokovej šťave. Keďže však z uvedených dôvodov nemožno robiť čistenie čirokovej šťavy v alkalickkej oblasti, snažili sme sa nájsť v kyslej oblasti optimálne pH, pri ktorom by sa dalo odstrániť čo najviac bielkovín, resp. necukrov. Pri týchto skúškach sme pH upravili tak, že sme šťavu najprv silne okyslili kyselinou fosforečnou alebo sírovou a potom sme upravili pH prísadou ľúhu sodného, resp. vápenného mlieka. Podrobným štúdiom sa však ukázalo, že krivka koagulácie bielkovín v kyslej oblasti je pomerne plochá.

Pri našej práci sme starostlivo sledovali farbu šťavy, jej chuť, vôňu, filtrovateľnosť atď. Výsledkom našich pozorovaní bol poznatok, že vysrážaný fosforečnan vápenatý, ktorý je značne voluminóznym, má schopnosť adsorbovať na svoj povrch organické farbivá a zlepšiť súčasne aj vôňu a chuť šťavy. Ďalej sa ukázalo, že je vhodnejšie neutralizovať kyslý roztok až na pH 6 — 7, bez toho, že by sa pritom podstatnejšie zhoršila koagulácia bielkovín, vzhľadom na to, že koagulačná krivka má pomerne plochejší priebeh.

Zvolili sme takýto pracovný postup: šťavu sme predčistili sedimentáciou, okyslili prísadou 0,2 — 0,5% kyseliny fosforečnej a po povarení sme šťavu neutralizovali vápenným mliekom na pH 6 — 7. Týmto jednoduchým zákrokom sme získali šťavu podstatne lepšej kvality ako samot-

ným povarením šťavy a sbieraním peny po predchádzajúcom otupení acidity vápnom.

Štava sa však veľmi zle filtrovala a nebola iskrenná. Tieto ťažkosti spôsoboval škrob, ktorý bol obsažený v štave. Preto sme študovali otázku scukornovania škrobu, ktorý obsahuje široková štava. Ako sa ukázalo, scukornovaním škrobu sladovým extraktom sa značne zlepšila filtračná schopnosť šťavy, ktorá po filtrácii bola už iskrenná. Prefiltrovanú štavu sme odfarbovali aktívnym uhlím a po opätovnej filtrácii sme ju za vákuu zahusťovali. Počas zahusťovania sa vylučujú nečistoty a vápenaté soli kyselín, preto treba štavu filtrovať ešte pri hustote 60—65° Bg, a až potom previesť konečné zahusťovanie. Pri tomto stručne opísanom pracovnom spôsobe sa však vyskytol celý rad problémov, ktoré bolo treba riešiť.

Pri neutralizácii vápnom nám štava tmavela. Zmena farby bola nápadná pri dosiahnutí neutrálnej reakcie. Farba šťavy bola tým tmavšia, čím väčšia bola sila a množstvo použitej kyseliny, čím dlhšia bola doba povarenia s kyselinou a čím vyššia bola teplota pri neutralizácii. Farba bola závislá najmä od čistoty a akosti použitej šťavy. Zo šťavy lisovanej z dokonale očistených stebiel sme získali štavu jasnejšej farby, zatiaľ čo štava lisovaná z celej rastliny dávala farbu značne tmavú, ktorá pri zahusťovaní ešte viacej tmavela. Okrem toho mala trávovú chuť a vôňu, ktorá sa nedala dobre odstrániť.

Práve tak sa prejavila otázka akosti šťavy pri scukornovaní škrobu. Oveľa ľahšie sa dalo scukorniť malé množstvo škrobu, ktoré pochádzalo z vlastných stebiel. Naproti tomu nečistá štava obsahovala oveľa viacej škrobu z rozmačkaných semien, preto sa aj horšie filtrovala, syrup z nej pripravený bol tmavý a gelifikoval. Preto sme preštudovali otázku vplyvu zle odstránených listov na kvalitu syrupe, otázku tvorby farbív, scukornovanie škrobu, otázku kryštalizácie cukrov v hotovom syrupe. Ďalej sme sledovali adsorpčné schopnosti voluminózneho fosforečnanu vápenatého, podmienky jeho tvorby a jeho filtračné schopnosti. Konečne sme sa zaoberali úpravou chuti hotového syrupe a jeho upotrebením.

2. Sedimentácia nečistôt v štave

Vylisovaná široková štava obsahuje pomerne značné kvantum drviny a splývavých nečistôt. Keďže takáto kalná štava sa ťažko filtruje, je účelné predčistiť štavu pred ďalším spracovaním centrifugovaním, alebo sedimentáciou. Podľa Ventreho a Paina (12) je najvýhodnejšie centrifugovanie. Tak sa odstráni popri iných nečistotách až 70% škrobu. Sedimentácia je pri priemyselnej výrobe menej výhodná, lebo stupeň sedimentácie je veľmi nízky. Preto sú potrebné ploché, nízke sedimentačné nádrže, čo vyžaduje väčšie a nákladnejšie zariadenie. Sedimentáciou sa odstráni len asi 36% škrobu. Pretože sme však nemali k dispozícii vhodnú centrifúgu na predčistenie širokovej šťavy, používali sme sedimentáciu. Sedimentáciu sme sledovali vo vrstve 20—40 cm. Po niekoľkých minútach sa v štave usadili najťažšie nečistoty, piesok, hlina a hrubá drvina. Za jednu až dve hodiny sa usadili jemnejšie ne-

čistoty a po jednom dni sa objavil nad touto vrstvou biely povlak — vrstva škrobu. Ďalším státím sa postupne usadzujú ešte ďalšie jemnejšie nečistoty, čím sa šťava čistí.

Oniečo odlišné chovanie má šťava vylisovaná z celej rastliny (vorka B). Za 1/4 až 1/2 hodiny sa v štave prejavila silná koagulácia a za niekoľko hodín sa vločkovitá sraženina dobre usadila. Štava nad usadeninou bola čirejšia, avšak tmavšej farby ako pri vzorke A, pripravenej z očistených stebiel. Ako sme sa pokusom presvedčili, túto koaguláciu vyvolaly látky, ktoré prišli do šťavy z listov. Do čistej šťavy (vzorka A), ktorá i za varu veľmi ťažko koagulovala, pridali sme malé množstvo šťavy, vylisovanej priamo zo samotných listov. Za vysokej teploty sa ihneď prejavila koagulácia a dobré usadzovanie.

Na prvý pohľad sa teda zdá, že je výhodné vylisovať širokové stebľa i s listami, lebo ich šťava napomáha koagulácii, takže vylúčené kalové látky sa môžu potom odstrániť sedimentáciou. Treba si však ujasniť, že z listov zostanú v štave rozpustené aj po koagulácii látky, ktoré sa nedajú dostatočne odstrániť a spôsobujú nežiadúcu farbu, nepríjemnú chuť a nepríjemnú arómu.

Výška sedimentu po niekoľko hodinovom státi sa riadi jednak čistotou šťavy, jednak výškou sedimentačnej vrstvy. Všeobecne možno povedať, že pri laboratórnych pokusoch sa za dve až tri hodiny usadí sediment objemu 10 — 20%, pri sedimentačnej vrstve 30 — 40 cm. Sedimentačnými poloprevádzkovými pokusmi sa zapodieваме ďalej.

3. Koagulácia proteínov v štave

a) Podľa našich analýz (Vašátko, Kohn, Hýblová¹⁾) široková šťava obsahuje 0,4 — 0,5% celkového dusíka v sušine, čo by odpovedalo asi 2,5 — 3,1% proteínov a ich rozkladných produktov na sušinu. Vašátko (25, 33) ukázal, že odstránenie repných proteínov koaguláciou kyselinou alebo zásadou je úzko viazané na pH. Optimum koagulácie proteínov v kyslej oblasti dosiahneme pri pH asi 3,5, v alkalickéj oblasti pri pH asi 10,8. Čím je vzostup i sostup koagulačnej krivky k optimu strmší, tým je maximum koagulácie ostrejšie a tým starostlivejšie treba dbať na zmeny pH pri koagulácii. Preto sú pre priemyselnú prácu výhodnejšie koagulačné krivky plochejšie, lebo zmeny pH pôsobia na koagulačné hodnoty menšou mierou.

Pýtali sme sa, koľko proteínov možno odstrániť koaguláciou pri určitom pH po vyhriatí širokovej šťavy na 80°C. Koaguláciu môžeme stanoviť dvojakým spôsobom: 1. Sledovaním závislosti medzi pH a výškou sedimentu v skúmavkách po koagulácii proteínov. Sediment pôvodnej širokovej šťavy je úmerný skoagulovaným proteínom. 2. Sledovaním úbytku tanínového dusíka vo filtráte po koagulácii.

Keďže široková šťava obsahuje značné množstvo sedimentujúcich nečistôt, dá sa použiť len metóda, založená na sledovaní úbytku tanínového dusíka po koagulácii proteínov.

b) V rade vzoriek obsahu 100 ml kalnej (nesedimentovanej) čirokovej šťavy upravili sme pH vzorky A a B prísadou $\frac{n}{l}$ HCl a $\frac{n}{l}$ NaOH od hodnôt najnižších k hodnotám najvyšším. Po úprave pH sme jednotlivé vzorky vyhrievali asi 10 minút na vodnom kúpeli teplom 80°C zatiaľ, kým nastala zreteľná koagulácia. Po ochladení sme všetky vzorky doplnili destilovanou vodou na rovnaký objem.

V pôvodnej šťave sme stanovili celkový i proteínový (tanínový) dusík. Vo filtráte po koagulácii sme sledovali úbytok proteínového dusíka. Priebeh koagulácie vidno na diagrame 1.

Na diagrame 1 sú znázornené krivky, ktoré udávajú závislosť množstva skoagulovaného dusíka v % dusíka celkového a dusíka proteínového od zmien pH.

Koagulačná krivka celkového dusíka je pomerne plochá. Teda pri maxime kyslej oblasti (pH 3 — 4) odstránime asi 35% celkového dusíka, kým pri minime (pH 5 — 6) sa odstráni 27% celkového dusíka. V alkalicknej oblasti, pri pH 9 — 10, je maximálne množstvo skoagulovaných bielkovín asi o 20% väčšie.

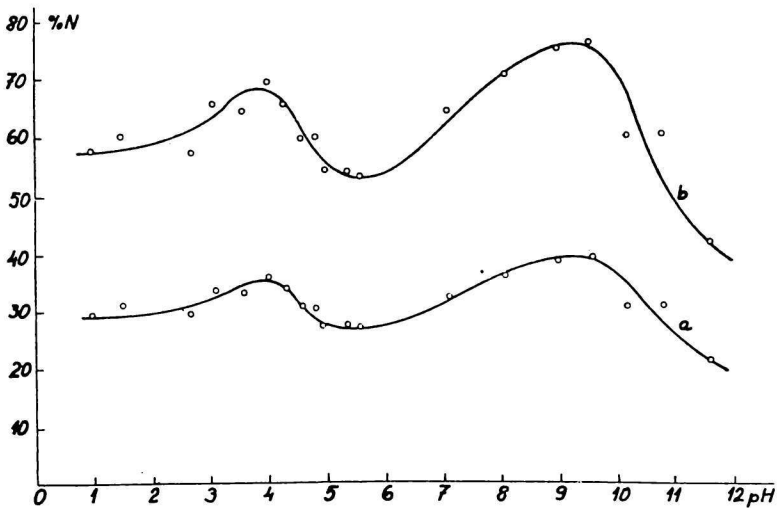


Diagram 1.
Koagulácia v čirokovej šťave.

$$N_C = 0,51\% \text{ v sušine.}$$

$$P = \frac{N_C}{N_T} = 1,96.$$

Na úsečke: pH.

Na poradnici: % skoagulovaného dusíka.

a = úbytok dusíka v % celkového dusíka.

b = úbytok dusíka v % proteínového dusíka.

V tabuľke 1 sú uvedené dva príklady koagulácie proteínov pri rôznom pomere $\frac{N_C}{N_T}$. Výsledky tejto tabuľky ukazujú, že koagulácia bielkovín veľmi závisí od pomeru $\frac{N_C}{N_T}$. Pri vysokej hodnote pomeru, t. j. pri nízkom obsahu N_T , je teda množstvo skoagulovaných bielkovín značne menšie (V a š á t k o 25, 33).

Tabuľka 1.

Vzorka	N _C % v sušine	$\frac{N_C}{N_T}$	Optimálna koagulácia			
			oblast kyslá pri pH 3 — 4		oblast alkalická pri pH 9 — 10	
			v %N	v %N _T	v %N _C	v %N _T
A	0,51	3,00	17,5	52,5	23,0	69,3
B	0,51	1,96	35,0	67,0	39,0	76,0

Všetky koagulačné krivky, ktoré sme získali, mali však pomerne plochý priebeh, takže pri pH 6 — 7, ktoré je najvhodnejšie pre výrobu širokového syropu, sa koagulácia proteínov snižuje len asi o 20% oproti optimálnej koagulácii, prevedenej pri pH 3 — 4.

V sušine širokovej šťavy je asi 0,50% celkového dusíka. Podľa celého radu analýz sa dá povarením šťavy pri pH 6 — 7 odstrániť asi 0,10 až 0,15% dusíka na sušinu, čo odpovedá asi 0,63 až 0,94% bielkovín v sušine širokovej šťavy. Ak odhadujeme obsah všetkých cukrov v sušine pôvodnej širokovej šťavy 13 — 17%, má odstránenie samotných proteínov, vzhľadom k očakávanému zlepšeniu čistoty, len podradnú úlohu. Koaguláciu proteínov sa dá zlepšiť čistota šťavy len asi o jeden stupeň. Keďže ide o malé kvantá skoagulovaných proteínov, nie je rozhodujúce, či ich odstránenie prebehne pri optimálnom pH, alebo pri pH 6 — 7, ktoré je vhodnejšie pre výrobu.

4. Prísada kyseliny fosforečnej

Pri orientačných pokusoch sme okyslili šťavu takou minerálnou kyselinou, ktorá tvorí nerozpustnú vápenatú soľ. Štavu sme potom povarili a kyselinu neutralizovali za horúca vápenným mliekom. Kyselina mala spôsobiť jednak čiastočnú inverziu sacharózy, jednak pri jej neutralizácii vápnom tvorbu vápenatej soli. Predpokladali sme, že pri tvorbe nerozpustnej vápenatej soli sa strhnú do srazeniny aj rôzne nečistoty. Nemôže tu však nastať taký čeriaci efekt, ako pri alkalickom čeraní vápenným mliekom, používanom normálne v cukrovarníctve, kde ide napr. aj o účinok koloidného CaO.

Keďže sme týmto pracovným spôsobom dosiahli zlepšenie tak chuti a vône, ako aj farby širokovej šťavy, zaoberali sme sa touto otázkou podrobnejšie. Použili sme jednak kyselinu sírovú, jednak kyselinu fosforečnú. Kyselina sírová je však príliš silnou kyselinou, preto spôsobuje

nežiadúco rýchlu inverziu sacharózy. Pri práci s rovnakými prídavkami kyseliny sírovej a kyseliny fosforečnej vykazovala štava, ktorá bola čistená prísadou kyseliny sírovej, vždy tmavšiu farbu a horšiu akosť, ako štava čistená za prísady kyseliny fosforečnej. Kyselina fosforečná tvorí zvlášť voluminóznou sraženinu, o ktorej možno predpokladať, že má istú adsorpčnú schopnosť. Naďalej sa preto zaoberáme len kyselinou fosforečnou.

5. Neutralizácia kyseliny fosforečnej vápenným mliekom

Čiroková štava obsahuje značné kvantum monosacharidov, ktoré sa v alkalickom prostredí rozkladajú a dávajú intenzívne zafarbenie. Preto treba neutralizáciu kyseliny fosforečnej ukončiť najneskoršie pri $\text{pH} = 7$. Toto pH však neodpovedá bodu ekvivalencie pri tvorbe normálneho fosforečnanu vápenatého.

Priebeh neutralizácie zriedenej, asi 0,22%-nej kyseliny fosforečnej lúhom sodným a čírou vápennou vodou sledovali sme potenciometricky pri 20°C . Indikačnou elektródou bola elektróda antimónová a porovnávacou elektródou bola elektróda kalomelová.

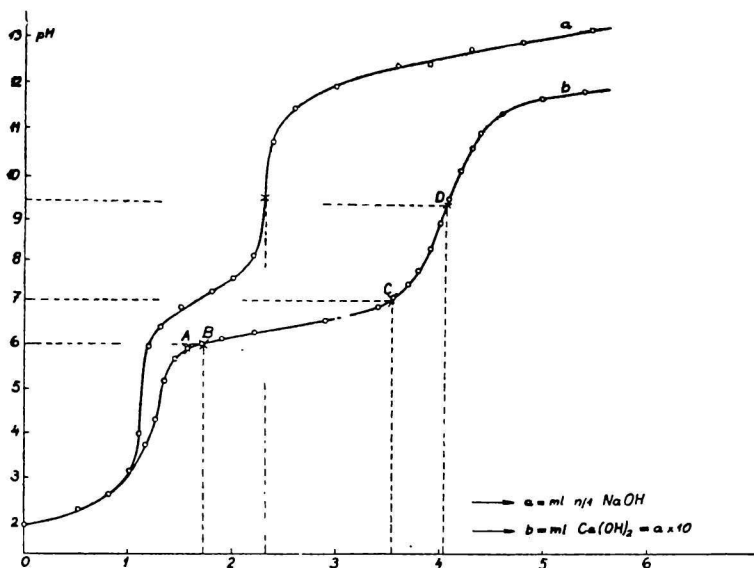


Diagram 2.

Potenciometrická titrácia 0,22%-nej kyseliny fosforečnej.
Teplota 20°C .

Na úsečke: ml pridanej zásady.

Na poradnici: pH .

a = neutralizácia 1/1. NaOH.

b = neutralizácia čírou vápennou vodou $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Podľa priebehu potenciometrických kriviek, uvedených na dia-grame 2, vidíme, že kyselina fosforečná sa dá bezpečne ztitrovať lúhom sodným do 1. — 2. stupňa, avšak bod ekvivalencie pre tvorbu terciárneho fosfátu sa neprejavuje. Spotreba NaOH pri neutralizácii do 2. stupňa za tvorby Na_2HPO_4 je presne dvojnásobná, ako pri neutralizácii do stupňa 1., za tvorby kyslej soli NaH_2PO_4 .

Ak titrujeme veľmi zriedený roztok kyseliny fosforečnej hydroxydom vápenatým, t. j. čírou vápennou vodou, možno zaznamenať neutralizáciu na kyslú soľ. Potom sa ihneď začne vylučovať fosforečnan vápenatý (bod *A* na krivke *b*). Ďalšia titrácia prebieha za tvorby $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Tomu nasvedčuje trikrát väčšia spotreba $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ako treba na tvorbu kyslej soli.

Bod ekvivalencie *D* pre tvorbu $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ leží však v alkalickej oblasti pri pH asi 9,5. Podobný obraz dá titrácia kyseliny fosforečnej lúhom sodným za prítomnosti nadbytku chloridu vápenatého. V oblasti $\text{pH} = 6 - 7$ je práve titračná krivka veľmi plochá. Tak pri $\text{pH} = 6$ (bod *B*) sa pri 20°C zneutralizovalo asi 43% H_3PO_4 , zatiaľ čo pri $\text{pH} = 7$ (bod *C*) sa zneutralizovalo 87% kyseliny. To znamená, že pH pri neutralizácii kyseliny fosforečnej treba starostlivo sledovať. Vzhľadom na tvorbu voluminózneho fosforečnanu vápenatého a na odstraňovanie kyseliny fosforečnej je preto výhodnejšie neutralizovať až na $\text{pH} = 7$, kedy sa utvorí dvakrát toľko srazeniny ako pri $\text{pH} = 6$.

Pri spracovaní čirokovej šťavy na jedlý syrup neutralizujeme však kyselinu fosforečnú v nečistých cukorných roztokoch za vyššej teploty, a to asi pri 60°C . Preto bolo treba potenciometricky sledovať neutralizáciu kyseliny fosforečnej vápenným mliekom v roztokoch sacharózy alebo invertného cukru, resp. ich smesi pri teplote 60°C .

Neutralizačný priebeh sme sledovali v 15%-nom roztoku sacharózy, resp. invertného cukru, pri neutralizácii asi 0,22%-nej kyseliny fosforečnej, pri teplote 20° a 60°C . Keďže sme chceli počas titrácie udržať koncentráciu cukrov na konštantnej výške, titrovali sme čírym cukrovápenatým roztokom. Číry cukrovápenatý roztok obsahoval 15% sacharózy a 2,09 g CaO v 100 ml roztoku. Sacharóza, ako je známe, zvyšuje rozpustnosť CaO. Toto usporiadanie dovoľovalo presné sledovanie potenciometrických kriviek; pridávaním číreho cukrovápenatého roztoku miesto vápenného mlieka sa totiž eliminovaly zmeny potenciálu, ktoré by vyvolalo rozpúšťanie CaO zo suspenzie vápenného mlieka.

Porovnávacou elektródou bola opäť nasýtená elektróda kalomelová, udržiavaná na teplote 20°C . Od vlastnej titrovanej tekutiny, teplej 60°C bola oddelená dvoma elektrolytickými mostíkmi, plnenými nasýteným roztokom KCl. Titrovaný roztok bol temperovaný na vodnom kúpeli.

Indikačnou elektródou bola elektróda antimónová, zhotovená z najčistejšieho antimónu, ktorá sa pri niekoľkoročnom používaní výborne osvedčila. Keďže sme pracovali s antimónovou elektródou pri 60°C , bolo potrebné pri tejto teplote urobiť kalibráciu. Na kalibráciu sme použili glykokolové, fosfátové a boratové ustálené roztoky (Tomíček 26). Pri kalibrácii antimónovej elektródy sme dodržiavali presne

taký istý postup ako pri vlastnom meraní, t. j. antimónová elektróda bola ponorená do pH ustalujúceho roztoku, presne vytemperovaného na 60 °C a porovnávacia nasýtená elektróda kalomelová pri teplote 20 °C bola oddelená dvoma elektrolytickými mostíkmi s nasýteným KCl. Pozorne sme vyšetrili vplyv nerovnomerného zahrievania elektrolytického mostíka. Ukázalo sa, že tento vplyv je zanedbateľný vzhľadom na presnosť, ktorú možno dosiahnuť s antimónovou elektródou pri meraní pH.

Kalibráciu antimónovej elektródy sme previedli najmä v alkalickej oblasti na niekoľkých ustálených roztokoch pre rovnaké pH. Detailný popis kalibrácie antimónovej elektródy by presahoval rámec tejto práce. Len podotýkame, že pH, stanovené pomocou antimónovej elektródy sa dalo merať s presnosťou o niečo väčšou ako $\pm 0,1$ pH. Za vyšších teplôt v silne alkalickej prostredí je presnosť merania o niečo menšia.

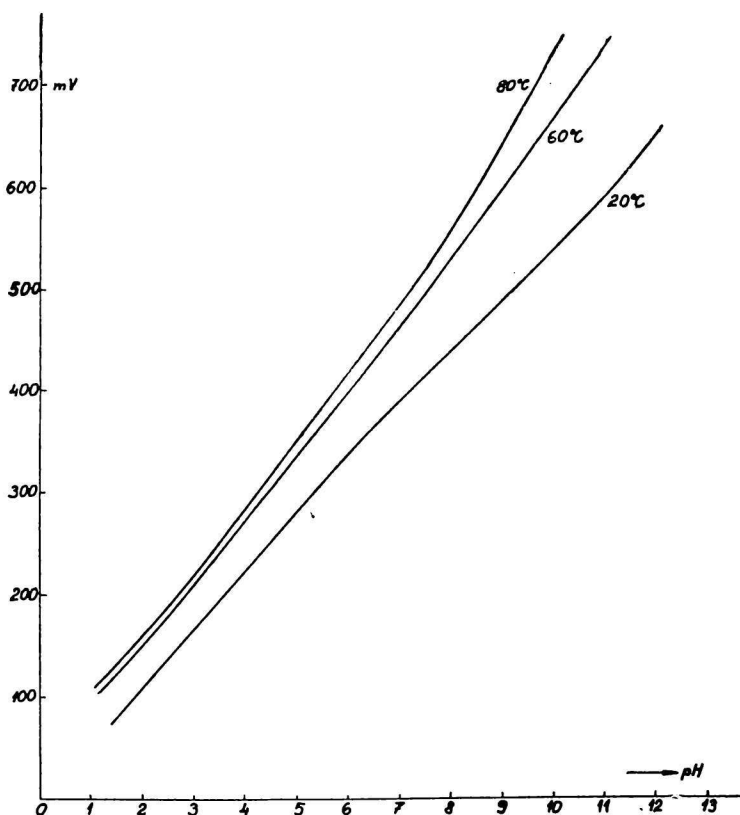


Diagram 3.
Kalibrácia antimónovej elektródy.

Na úsečke: pH.

Na poradnici: mV antimónovej elektródy pri teplotách 20°, 60°, 80°C, oproti nasýtenej kalomelovej elektróde pri teplote 20°C.

Pripojujeme kalibračnú krivku antimónovej elektródy pri teplotách 20°, 60° a 80°C oproti nasýtenej kalomelovej elektróde pri 20°C. (Diagram 3.)

Po kalibrácii antimónovej elektródy sme urobili potenciometrické titrácie 0,22 %-nej kyseliny fosforečnej cukrovápenatým roztokom v prostredí 15 %-ného roztoku sacharózy, invertného cukru, ktorý odpovedá tejto koncentrácii sacharózy, resp. ich smesi, a to pri teplotách 20° a 60°C. Pribeh tejto neutralizácie je vyznačený v diagrame 4.

Podľa neutralizačnej krivky *a* pri 20°C možno pri pH = 7 (bod C₁) zneutralizovať 87% prítomnej kyseliny fosforečnej, zatiaľ čo pri pH = 6 (bod B₁) len asi 47%.

Ak sledujeme neutralizáciu pri 60°C, ihneď po vytvorení Ca(H₂PO₄)₂ nastane vylučovanie nerozpustnej vápenatej soli (bod A₂). Vylučovanie nerozpustnej vápenatej soli nastáva pri oveľa nižšom pH ako pri neutralizačnej teplote 20°C. Body D₁, D₂ označujú úplnú neutralizáciu. Pre 60°C platí, že pri pH = 7 (bod C₂) zneutralizujeme asi 96% prítomnej kyseliny a pri pH = 6 (bod B₂) asi 87% kyseliny. Vplyv teploty na množstvo zneutralizovanej kyseliny pri rovnakom pH = 6 a 7 vidno v tabuľke 2.

Tabuľka 2.

Neutralizácia kyseliny fosforečnej ukončená pri	pH = 6	pH = 7
% zneutralizovanej kyseliny pri 20°C	47	87
% zneutralizovanej kyseliny pri 60°C	87	96

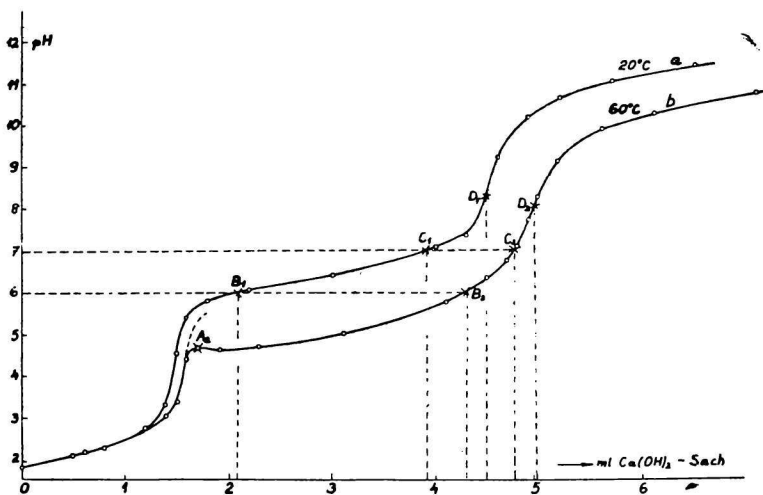


Diagram 4.

Neutralizácia 0,22 %-nej kyseliny fosforečnej cukrovápenatým roztokom v prostredí 15 %-ného roztoku invertného cukru pri teplote 20° a 60°C.

Na úsečke: ml cukrovápenatého roztoku.

Na poradnici: pH merané pri 20° a 60°C.

a = neutralizácia pri 20°C.
b = neutralizácia pri 60°C.

Z uvedených údajov vyplýva, že je výhodné neutralizovať kyselinu fosforečnú v cukorných roztokoch vápenným mliekom pri teplote 60°C, kedy v rozmedzí pH = 6 až 7 zneutralizujeme 87 — 96% kyseliny. Rovnaký priebeh má neutralizácia vodného roztoku fosforečnej kyseliny vápenou vodou pri uvedených teplotách. Podľa skúseností však neodporúčame robiť neutralizáciu vápenným mliekom pri teplote nad 60°C, lebo každé, hoci i lokálne prealkalizovanie za vyššej teploty môže viesť k rozkladu invertného cukru na nežiadúce farebné produkty.

6. Filtrovateľnosť roztoku a sedimentácia fosforečnanu vápenatého

Fosforečnan vápenatý, srážaný z cukorných roztokov, je veľmi voluminózný. Preto bolo treba sa presvedčiť o možnostiach oddeľovania srazeniny. Kyselinu fosforečnú sme preto neutralizovali vápenným mliekom na rôzne hodnoty pH a po tomto rôznom stupni neutralizácie sme sledovali filtrovateľnosť a sedimentáciu vysrážaného fosforečnanu vápenatého. Tieto hodnoty boli merané jednak v prostredí destilovanej vody, jednak v 15%-nom cukornom roztoku pri teplotách 20° a 60°C.

a) Neutralizácia kyseliny fosforečnej v destilovanej vode. 150 ml asi 0,22%-nej kyseliny fosforečnej sme v rade skúšok neutralizovali pri 20° resp. 60°C vápenným mliekom (hustota 12° Bé) na stúpajúce hodnoty pH. Po tejto čiastočnej neutralizácii sme roztok splákli do 200 ml odmernej banky a doplnili po značku destilovanou vodou. Roztok sme dopĺňali destilovanou vodou jednak pri teplote 20°C, jednak pri teplote 60°C, podľa uvedenej teploty neutralizácie. Filtračné rýchlosti sme merali mikrofiltrom (Dědek, Ivančenko 27) pri teplotách 20° a 60°C. Sedimentačná rýchlosť bola sledovaná v 30 cm vysokých skúmavkách rovnakého obsahu, naplnených až po vrch skúmaným roztokom.

b) Neutralizácia kyseliny fosforečnej v prostredí 15%-ného cukorného roztoku. — Do vopred vyhriateho cukorného roztoku bola pri 60°C pridaná kyselina fosforečná. Kyselina fosforečná pri 60°C invertuje však už čiastočne sacharózu. Ako sme sa presvedčili, podiel sacharózy, zinvertovaný za čas potrebný na neutralizáciu, bol menší ako 7% pôvodného obsahu sacharózy. Po neutralizácii sme roztoky dopĺňovali na 200 ml rovnako koncentrovaným cukorným roztokom opäť pri teplote 20° a 60°C.

Pri týchto pokusoch sme súčasne sledovali adsorpčnú schopnosť srážaného fosforečnanu vápenatého, ktorou sa zapodievame neskoršie.

V tabuľke 3a a 3b možno pozorovať vzťahy medzi neutralizačným stupňom, pH, sedimentáciou a filtračnou rýchlosťou. Neutralizačný stupeň je udaný len približne, lebo išlo o prísadu vápeného mlieka, ktoré teda obsahuje suspenziu CaO. Filtračná rýchlosť znamená počet sekúnd, potrebných na prefiltrovanie druhého ml roztoku filtračnou plochou 1 cm², za použitia tvrdého filtračného papiera Schleicher-Schüll č. 575, pri vákuu 200 mm ortuti.

T a b u ľ k a 3 a.

Neutralizácia kyseliny fosforečnej vápenným mliekom v prostredí destilovanej vody.

pH	Neutralizácia pri 20°C			pH	Neutralizácia pri 60°C		
	Ekviv. CaO v % H ₃ PO ₄	Sediment v obj. % po 1 hod.	Filtr. rýchlosť v sek. pri 20°C		Ekviv. CaO v % H ₃ PO ₄	Sediment v obj. % po 1 hod.	Filtr. rýchlosť v sek. pri 60°C
6,1	54	2,3	5,0	4,9	52	4,0	0,4
6,8	80,5	17,7	34,0	5,1	60	5,0	0,5
7,75	93	43,0	50,0	5,65	77,5	—	0,8
8,85	99	87,8	64,0	6,5	86	6,7	1,0
9,5	101	86,3	71,0	7,3	97	8,3	1,0
				9,15	103	8,0	2,5

Výsledky v t a b u ľ k e 3 a nám umožňujú stanoviť niektoré závery. So stúpajúcim stupňom neutralizácie pri 20°C sa tvorí viacere srazeniny, preto sedimentácia a filtračná rýchlosť značne klesá. Oveľa výhodnejšie je neutralizovať pri 60°C. Sediment je pri vyššom pH až 10 ráz menší ako pri 20°C.

Rozdiel vo filtračných rýchlostiach je ešte výraznejší. Pri 60°C sme dostali hodnoty asi 1 — 2 sekundy, avšak pri 20°C filtrácia roztokov trvala 50 — 70 sekúnd. Z t a b u ľ k y 3 a ďalej vyplýva, že pri rovnakom pH sa zneutralizuje za vyššej teploty oveľa väčší podiel kyseliny fosforečnej, čo je veľmi výhodné pre zvolený pracovný postup.

T a b u ľ k a 3 b.

Neutralizácia kyseliny fosforečnej vápenným mliekom v prostredí 15%-ného roztoku sacharózy.

pH	Neutralizácia pri 20°C			pH	Neutralizácia pri 60°C		
	Ekviv. CaO v % H ₃ PO ₄	Sediment v obj. % po 1 hod.	Filtr. rýchlosť v sek. pri 20°C		Ekviv. CaO v % H ₃ PO ₄	Sediment v obj. % po 1 hod.	Filtr. rýchlosť v sek. pri 60°C
6,1	49	4,7	27,6	4,95	53	5,7	1,4
6,2	57	11,4	42,5	5,15	62	10,7	3,2
6,7	82	27,9	86,0	5,65	80	17,6	3,0
7,8	93	94,0	111,0	6,65	89	15,0	4,1
9,3	102	96,0	144,0	7,45	98	22,0	20,8

Obdobné výsledky sú v t a b u ľ k e 3 b, kde ide o neutralizáciu kyseliny fosforečnej v prostredí 15%-ného roztoku sacharózy. Sacharóza spomaľuje sedimentáciu a filtračnú rýchlosť tak pri 60°C, ako aj pri teplote 20°C. Tiež v tomto rade pokusov vidno priaznivý vplyv vyššej teploty na tvorbu srazeniny. Výsledky sú však oniečo horšie, ako pri neutralizácii kyseliny fosforečnej v destilovanej vode.

Filtračná rýchlosť po príslušnej neutralizácii v 15%-nom cukornom roztoku pri 60°C, pri odfiltrávaní fosforečnanu vápenatého pri 60°C, je oveľa priaznivejšia ako v najlepších prípadoch v obvyklej cukrovarníckej praxi (D ě d e k, C o u t o u l y a S c h w a r z 25, 28.) Vylúčený fosforečnan vápenatý sa dá ľahko odfiltrovať cez cukrovarnícku plachetku, napr. za vákuu na Büchnerovom lieviku. Prvé podiely filtrátu síce prechádzajú filtrom kalné, avšak čoskoro rezultuje už čirý filtrát.

Sedimentáciu vysrážaného fosforečnanu vápenatého pre rôzny neutralizačný stupeň uvádzame na diagrame 5.

Pri neutralizácii v rozmedzí $\text{pH} = 6 - 7$ dostaneme po 20 minútovom státi asi 20 — 30% sedimentu z celkového pôvodného objemu, ak by išlo o čisté cukorné roztoky a o nízku sedimentačnú vrstvu. Pri spracovaní širokovej šťavy v praxi boli by však pomery pre sedimentáciu ďaleko nepriaznivejšie. Okrem vysrážaného fosforečnanu vápenatého široková šťava obsahuje celý rad splývavých látok, ktoré spomaľujú sedimentáciu. Okrem toho srážanie fosforečnanu vápenatého sa deje z veľmi nečistého cukorného roztoku, čo má zaiste vplyv aj na kvalitu sráženiny. Ako pomocná filtračná hmota mohla by sa používať napr. prísada kremelky.

7. Adsorpčná schopnosť fosforečnanu vápenatého.

a) Adsorpčná schopnosť srážaného fosforečnanu vápenatého bola vyskúšaná na farbive, ktoré vzniklo rozkladom invertného cukru v alka-

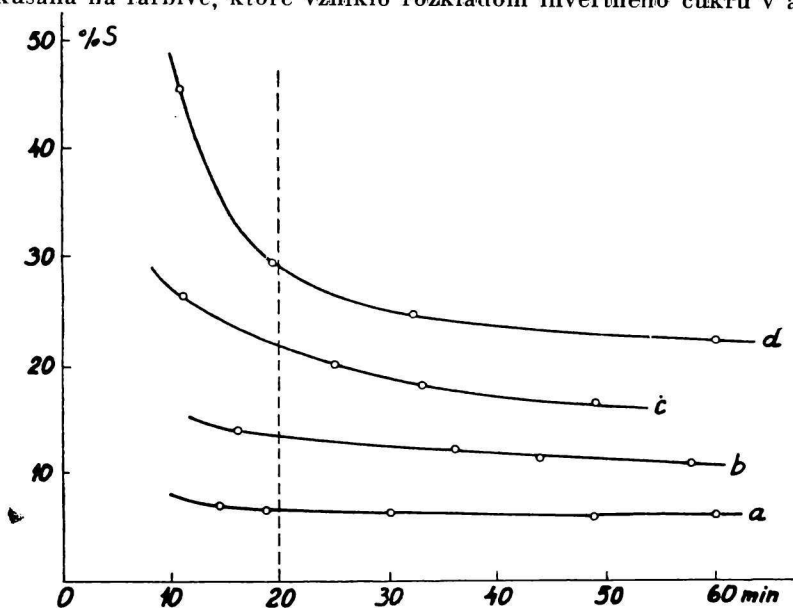


Diagram 5.

Sedimentačné krivky vysrážaného fosforečnanu vápenatého po neutralizácii 0,22%-nej kyseliny fosforečnej vápenným mliekom v prostredí 15%-ného roztoku sacharózy, pri teplote 60°C.

Na úsečke: čas v minútach.

Na poradnici: sediment v % pôvodného objemu.

a	neutralizačný stupeň v %	$\text{H}_3\text{PO}_4 = 53,$	$\text{pH} = 4,95.$
b	neutralizačný stupeň v %	$\text{H}_3\text{PO}_4 = 62,$	$\text{pH} = 5,15.$
c	neutralizačný stupeň v %	$\text{H}_3\text{PO}_4 = 89,$	$\text{pH} = 6,65.$
d	neutralizačný stupeň v %	$\text{H}_3\text{PO}_4 = 98,$	$\text{pH} = 7,45.$

lickom prostredí (V a š á t k o, K a s j a n o v, M a r k o v i č 25, 29, 30). Toto farbivo sme zvolili pre pokusy preto, že sa môže vytvoriť rozkladom glukózy a fruktózy pri čistení širokovej šťavy. Jeho indikátorová povaha, prejavujúca sa zmenou farby s rastúcim pH, je analógická farebným zmenám v cukrovarníckych šťavách, lebo v alkalickom prostredí sú roztoky vždy tmavšie (L u n d e n 25, 31). Preto pre porovnanie bolo treba paralelne presne sledovať za rovnakých podmienok farbu roztokov s obsahom príslušného indikátorového farbiva jednak pri neutralizácii fosforečnej kyseliny lúhom sodným, kedy nevzniká žiadna sráženina, a jednak pri neutralizácii vápenným mliekom, keď sa tvorí voluminózný fosfát vápenatý. Pritom sme sledovali závislosť na zmenách pH. Pokusy sme robili s roztokom 0,22%-nej kyseliny fosforečnej, jednak v destilovanej vode, jednak v 15%-nom roztoku sacharózy pri teplote 20° a 60° C.

b) Základný farebný roztok bol pripravený tak, že 15%-ný roztok invertného cukru sme zalkalizovali n/1 NaOH na pH = 11,3 a povarili 20 minút. Za varu sa roztok zafarbil intenzívne červenohnedo.

Do 150 ml 0,22%-nej H₃PO₄ jednak v destilovanej vode, jednak v 15%-nom roztoku sacharózy sme pridali 4 ml základného farebného roztoku. Potom sme kyselinu fosforečnú čiastočne zneutralizovali na rôzne stúpajúce hodnoty pH. Ak sme neutralizovali n/1 NaOH, zostával roztok číry. Pri neutralizácii vápenným mliekom vzniká, prirodzene, voluminózný fosforečnan vápenatý. Po neutralizácii sme roztok doplnili do 200 ml destilovanej vodou, resp. 15%-ným cukorným roztokom. Nato sme roztok prefiltrovali a v iskrenom filtráte sme pri 20°C merali extinkciu pomocou objektívneho fotokolorimetra. Ak sme pracovali pri 60°C, dopĺňovali sme roztoky na 200 ml destilovanej vodou resp. cukorným roztokom tej istej teploty. Na diagrame 6 možno sledovať zmeny extinkcie i adsorpciu farbív pri postupujúcej neutralizácii.

Na diagrame 6 vidno, že srážaný fosforečnan vápenatý adsorbuje na svojom povrchu farbivo, vzniklé rozkladom invertného cukru v alkalickom prostredí, ako ukazuje pokles extinkcie. Podobné krivky dostaneme, ak urobíme neutralizáciu pri 20°C. Avšak voluminózna sráženina fosforečnanu vápenatého adsorpcie pôsobí aj na iné organické látky, preto chuť a vôňa širokovej šťavy sa podstatne zlepší, ak čistenie prebieha uvedeným spôsobom.

8. Scukorňovanie škrobu v širokovej šťave

a) Pri práci s fosforečnou kyselinou dostávali sme jemne zakalené, veľmi zle filtrujúce šťavy. Poukázali sme už na to, že odfiltrovanie samotného fosforečnanu vápenatého nerobí ťažkosti. Kvalitatívne sme však v každej širokovej šťave dokázali prítomnosť škrobu. Škrob pri povarení mazovatie a potom pôsobí filtračné ťažkosti a vyvoláva zákal šťavy. Okrem toho pri zahusťovaní šťavy bráni jej dobrej cirkulácii a pôsobí prehrievanie a tým tmavnutie šťavy. V hotovom syrupe je príčinou gelifikácie.

Scukorňovanie škrobu v širokovej šťave patrí k základným otázkam výroby jedlého syru. Toto scukorňovanie sme študovali v širokovej šťave za rôznych podmienok. Stupeň scukornenia sme posudzovali najmä podľa filtračnej rýchlosti a podľa iskrenosti filtrátu.

b) Na scukorňovanie škrobu sme vopred pripravovali vždy čerstvý 8%-ný sladový extrakt. Dobře rozomletý pivovarský slad po niekoľko hodín sme extrahovali destilovanou vodou pri teplote 50°C. Pred použitím sme extrakt filtrovali.

Širokovú šťavu sme najskôr asi 10 minút povarili a po ochladení na teplotu 62 — 63°C sme pridali isté množstvo sladového extraktu. Po jedn hodinovom scukorňovaní pri uvedenej teplote sme sledovali

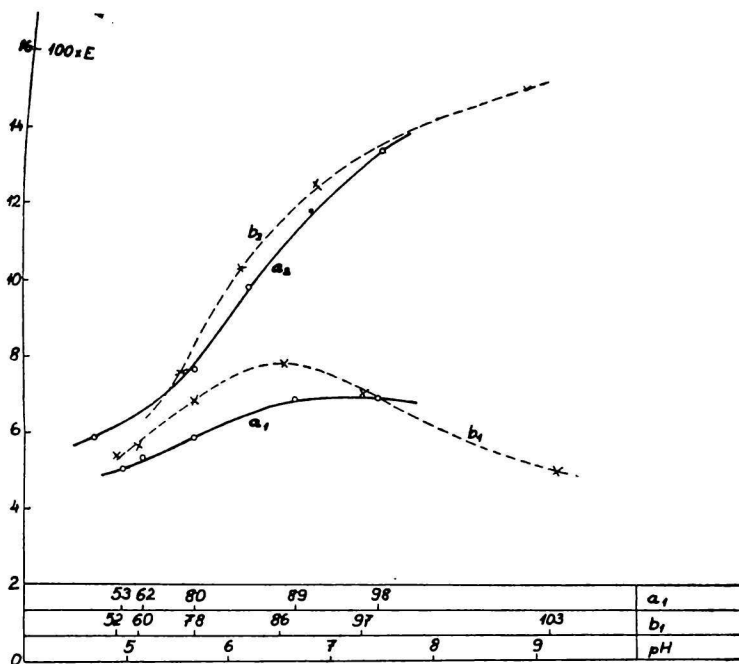


Diagram 6.

Adsorpcia indikátorového farbiva, vzniklého rozkladom invertného cukru, na srážaný fosforečnan vápenatý. T = 60°C.

Na úsečke: pH

Na poradnici: extinkcia.

a₁ na úsečke je vyznačená prísada ekvivalentu CaO v % H₃PO₄ na neutralizáciu v 15%-nom roztoku sacharózy.

b₁ na úsečke je vyznačená prísada ekvivalentu CaO v % H₃PO₄ na neutralizáciu v destilovanej vode.

Zmena extinkcie počas neutralizácie 0,22%-nej H₃PO₄:

a₁ = vápenným mliekom 12° Bé v 15%-nom roztoku sacharózy.

a₂ = n/1 NaOH v 15%-nom roztoku sacharózy.

b₁ = vápenným mliekom 12° Bé v destilovanej vode.

b₂ = n/1 NaOH v destilovanej vode.

filtračnú rýchlosť. Vo valčeku sme odmerali 100 ml kalnej šťavy, ktorú sme nabrali vždy na rovnaký filtračný papier standardnej veľkosti a akosti. Filtračným číslom bola doba, za ktorú sa prefiltrovalo 50 ml šťavy.

Pri ďalších pokusoch sme širokovú šťavu povarili určitý čas s prísadou kyseliny fosforečnej, resp. sírovej. Potom sme šťavu ochladili na 62° — 63°C a neutralizovali vápenným mliekom asi na $\text{pH} = 6$ a len potom sme urobili scukorňovanie škrobu. Scukorňovanie a meranie filtračnej rýchlosti sme robili práve tak, ako v predchádzajúcom prípade. Pri týchto pokusoch sme scukorňovali pri $\text{pH} = 6$; toto pH je ešte dosť priaznivé pre scukorňovanie a je vhodné aj na zahusťovanie šťavy.

Pri štúdiu scukorňovania škrobu v širokovej šťave sme jeho obsah niekedy zvýšili prísadou 0,2% zemiakového škrobu. Niektoré výsledky pokusov ukazuje t a b u l k a 4.

Tabuľka 4.

A ₁		A ₂		B ₁		B ₂		C ₁		C ₂	
Extr.	F. č.	Extr.	F. č.	Extr.	F. č.	Extr.	F. č.	Extr.	F. č.	Extr.	F. č.
0.0		šťava sa filtruje veľmi zle									
1.0	11'5"	1.0	30'5"	0.13	60'	0.13	nefilt.	0.67	5'48"	1.0	16'4"
2.0	2'50"	2.0	11'52"	0.33	7'7"	0.67	11'4"	2.0	3'47"	2.0	15'—
3.0	2'30"	3.0	5'50"	0.67	6'13"	1.0	4'30"	3.0	2'15"	3.0	9'57"
4.0	1'52"	4.0	3'37"	2.0	5'10"	1.7	3'1"	—	—	4.0	10'—
				2.7	2'50"						

Extr. = prísada 8%-ného číreho sladového extraktu v ml na 100 ml šťavy.

F. č. = doba potrebná k prefiltrovaniu poloviny zo 100 ml.

Vysvetlenie k tejto tabuľke je takéto:

A₁ kalná široková šťava, povarená 10 minút.

A₂ kalná široková šťava s prísadou 0,2% zemiakového škrobu, povarená 10 minút.

B₁ kalná široková šťava s prísadou 0,1% H_3PO_4 , povarená a neutralizovaná vápenným mliekom na $\text{pH} = 6$.

B₂ kalná široková šťava s prísadou 0,1% H_3PO_4 a 0,2 zemiakového škrobu, povarená a neutralizovaná vápenným mliekom na $\text{pH} = 6$.

C₁ kalná široková šťava s prísadou 0,6% H_2SO_4 , povarená a neutralizovaná vápenným mliekom na $\text{pH} = 6$.

C₂ kalná široková šťava s prísadou 0,6% H_2SO_4 a 0,2% zemiakového škrobu, povarená a neutralizovaná vápenným mliekom na $\text{pH} = 6$.

Z t a b u l k y 4 vidno, že postačí 2 — 3%-ná prísada 8%-ného sladového extraktu, aby ako pôvodná šťava, tak aj šťava po pridaní 0,2% zemiakového škrobu, dosiahla žiadúcej filtrateľnosti a iskrenosti. To zodpovedá asi 0,16 — 0,24% sladu na šťavu, t. j. asi 1,1 — 1,7% sladu na obsah cukru širokovej šťavy. Spotreba je teda pomerne malá a mení sa podľa obsahu škrobu v šťave.

Množstvo škrobu v šťave závisí od druhu rastliny, od stupňa zrelosti a najmä od očistenia stebiel od klasu so semenami. Množstvo sladku treba experimentálne vyskúšať pre každý druh šťavy, ktorej kvalita veľmi závisí nielen od dokonalosti strojného zariadenia, ale aj od doby, kedy sa čirok na poli seká.

* * *

V ďalšej časti tejto práce sa budeme zapodievať vplyvom suroviny na kvalitu jedlého sirupu, vlastnou kvalitou sirupu a jeho používaním, potom poloprevádzkovými pokusmi a návrhom schémy na výrobu jedlého sirupu.

S ú h r n

V tejto práci sme podali prehľad metodiky výroby jedlého sirupu z cukrového čiroku.

Experimentálne sme skúmali predčistenie čirokovej šťavy sedimentáciou. Čiroková šťava sa dá týmto postupom dobre predčistiť. Nevýhoda tohto spôsobu je v tom, že treba viacej plochých priestraných sedimentačných nádrží, lebo sedimentácia sa dá urobiť len v nízkych vrstvách šťavy.

Preštudovali sme koaguláciu proteínov čirokovej šťavy v kyslom i alkalickej prostredí. Koagulačné krivky majú však ploché maximá. Koagulácia proteínov nemôže byť preto jediným kritériom pri čistení čirokovej šťavy, lebo aj samotný obsah proteínového dusíka v čirokovej šťave je pomerne malý.

Sledovali sme aj čistenie čirokovej šťavy adsorpciou fosforečnanom vápenatým, srážaným priamo v čirokovej šťave.

Priebeh neutralizácie kyseliny fosforečnej vápenným mliekom sme vyšetrili potenciometricky, pričom sme sledovali závislosť od reakčného prostredia a teploty. Študovali sme sedimentačnú a filtračnú rýchlosť srážaného fosforečnanu vápenatého, ako aj jeho adsorpčnú schopnosť, a zisťovali sme jej závislosť od pH, od stupňa neutralizácie a od teploty vodného a cukorného roztoku. Zistili sme, že voluminózný fosforečnan vápenatý adsorbuje na svojom povrchu nielen farbivá, prítomné v čirokovej šťave, ale aj iné látky, čím sa zlepši i kvalita hotového sirupu, najmä jeho aróma a chuť.

Zaoberali sme sa aj otázkou zlepšenia filtrovateľnosti čirokovej šťavy. Scukorňovanie prítomného škrobu sladovým extraktom je dôležité, lebo tým sa podstatne zlepši filtrovateľnosť a odstráni sa zákal, spôsobený škrobom.

*Výskumný ústav cukrovarnícky — Praha.
Pobočka Bratislava.*

Выводы

И. Вашатко, Р. Кон, Л. Гиблова: Производство съестного сиропа из *Sorghum saccharatum*. I. Очищение сока.

В настоящей работе мы объяснили методику производства съестного сиропа из *Sorghum saccharatum*.

Мы опытно исследовали предварительное очищение сока из *Sorghum Saccharatum* путём седиментации. Этим способом возможно сок хорошо предварительно очищать. Невыгодой этого способа является тот факт, что он требует большого числа плоских просторных седиментационных резервуаров, так как седиментацию можно производить только в низких слоях сока,

Мы исследовали коагуляцию протеинов данного сока в кислой и щёлочной среде. Кривые коагуляции обнаруживают плоские максимумы. Коагуляция протеинов поэтому не может быть единственным критерием при очищении сока, потому что и содержание белкового азота в соке сравнительно малое.

Мы следили тоже за очищением сока адсорбцией фосфорнокислым кальцием, осаждаемым прямо в соке.

Ход нейтрализации фосфорной кислоты известковым молоком мы исследовали потенциометрическим путём и при этом мы исследовали его зависимость от среды реакции и от температуры. Мы исследовали скорость седиментации и фильтрации осаждаемого фосфата кальция, а также его адсорбционную способность и мы измеряли её зависимость от рН, степени нейтрализации и от температуры водного и сахарного раствора. Нами установлено, что объёмистый фосфорнокислый кальций адсорбирует на своей поверхности не только красителей, присутствующих в соке, но также другие вещества, что улучшает тоже качество сиропа, особенно его аромат и вкус.

Мы рассматривали тоже вопрос улучшения фильтруемости сока. Важно засахарение присутствующего крахмала солодовым экстрактом, так как этим существенно улучшается фильтруемость и устраняется тусклость, вызванная крахмалом.

JOZEF VAŠÁTKO, RUDOLF KOHN, LUDMILA HÝBLOVÁ
ERZEUGUNG VON GENIESSBAREM SIRUP AUS DER MOHRENHIRSE
(SORGHUM SACCHARATUM)

I. REINIGUNG DES SORGHUMSAFTES

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird eine Übersicht der Erzeugungsmethodik von genießbarem Sirup aus der Mohrenhirse (*Sorghum saccharatum*) gegeben.

Wir untersuchten experimentell die Vorreinigung des Sorghumsaftes durch Sedimentation. Diese Methode erreicht ihren Zweck, hat aber den Nachteil, dass mehrere flache, geräumige Sedimentationsgefäße benötigt werden, da die Sedimentation nur in niedrigen Saftschichten durchführbar ist.

Weiter befassten wir uns mit der Koagulation der Proteinen des Sorghumsaftes in sauerem und alkalischem Medium. Die Koagulationskurven haben jedoch flache Maxima. Folglich kann die Koagulation der Proteinen nicht das einzige Kriterium der Saftreinigung sein, da ja auch der Inhalt an Proteinstickstoff in Saft verhältnismässig niedrig ist.

Ausserdem befassten wir uns mit der Reinigung des Sorghumsaftes mittels Adsorption durch unmittelbar im Saft niedergeschlagenes Calciumphosphat.

Den Verlauf der Phosphorsäureneutralisierung durch Kalkmilch bestimmten wir potentiometrisch, wobei die Abhängigkeit von Reaktionsmedium und der Temperatur beachtet wurde. Weiter untersuchten wir die Sedimentations- und Filtrierschnelligkeit des Calciumphosphatniederschlages, sowie seine Adsorptionsfähigkeit und deren Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration, dem Neutralisationsgrad und der Temperatur der Wasser- und Zuckerlösung. Wir fanden, dass das voluminöse Calciumphosphat auf seiner Oberfläche nicht nur die im Sorghumsaft anwesenden Farbstoffe, sondern auch andere Stoffe adsorbiert, wodurch die Qualität des fertigen Sirups, hauptsächlich sein Aroma und Geschmack wesentlich erhöht wird.

Wir befassten uns auch mit der Verbesserung der Filtrierbarkeit des Sorghumsaftes. Die Verzuckerung der anwesenden Stärke durch Malzextrakt erscheint wichtig, da dadurch die Filtrierbarkeit bedeutend verbessert und die von der Stärke verursachte Trübung entfernt wird.

*Forschungsinstitut für Zuckerindustrie —
Zweigstelle Bratislava.*

LITERATŮRA

1. Vašátko J., Kohn R., Hýblová L., *Listy cukrov.* 66, 1949/50, 269; *Chem. zvesti* 4, 1950, 343.
2. Willaman J. J., *Sugar* 24, 83.
3. Grossi C., *Ind. saccarif. ital.* 28, 1935, 542.
4. Kudrajevzeva M. A., *Akademija sel'skochozjajstvennych nauk im. Lenina, Institut rastenijevodstva, Biochimia kulturnych rastenij* 1, 1936, 259.
5. Cholodaj N. G., *C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS* 3, 1936, 439.
6. Grebennikov P. Je., Chochlovskij A. P., *An. white russ. agric. Inst.* 10, (32), 1939, 145.
7. Barthing W., *Facts about Sugar* 35, Nr. 10, 38; *Dtsch. Zuckerind.* 46, 1940, 107, 123.
8. Ventre E. K., *Facts about Sugar* 36, 1941, 36.
9. Sherwood S. F., *Ind. and Engin. Chem.* 15, 780; *Sugar* 26, 307.
10. Willaman J. J., *Chem. Metallurg. Engineering* 31, 1924, 845.
11. Parisi E., *J. P.* 358, 313 zo dňa 9. 11. 1936.
12. Ventre E. K., Paine H. S., *U. S.* 2, 280, 085, Apr. 21.
13. Walton C. F. jr., Ventre E. K., Byall S., *J. agric. Res.* 60, 1940, 427.

14. Willaman J. J., Easter S. S., *Ind. enging. Chem.* 21, 1929, 1138.
15. Ventre E. K., Byall S., Walton C. F. jr., *J. agric. Res.* 59, 1939, 139.
16. Cerevitinov F. B., *Bibl. Tovarovedenia piščevych produktov*, Moskva 1949, 377.
17. Salani R., *Ind. saccharif. ital.* 31, 1938, 5.
18. Pittman E. E., Bottoms R. R., (to The Girdler Corp.) U. S. 2, 261, 917, Nov. 4, ef. C. A. 35 6480².
19. Gaessler W. G., Reid J. D., Cuthbert F. L., *Iowa State Coll. J. Sci.* 15, 1941, 287.
20. Ventre E. K., Byall S., Turse R. J., *Sugar J.* 10, 1947, No 3, 9.
21. Delafond E., F. P. 528816 zo dňa 18. 12. 1920, vyd. 19. 11. 1921. D. R. P. 365, 780, Kl. 89c zo dňa 30. 12. 1920, vyd. 21. 12. 1922.
22. Baldini F. G., *bibl. Il Sorge zuccherino, a cura della Società anonima promotrice industrie agrarie*, Milano. Faenza: Tip. F.lli Lega 1941.
23. Sheets O., Pearson R. W., *Mississippi Agric. Exp. Stat. State Coll. Tech. Bull.* 1936, Nr 22, 43.
24. Sheets O., Sulzby A. F., *I. Home Econ.* 26, 1934, 431.
25. Vašátko J., *Čistenie repnej šťavy*, 1950.
26. Tomíček O., *Chemické indikátory*, 1946.
27. Dědek J., Ivančenko D., *Listy cukrov.* 54, 1935/36, 329.
28. Dědek J., Coutouly, Schwarz L., *Journ. Fabr. Sucre*, 78, 1937, No 20.
29. Vašátko J., Kasjanov V., *Listy cukrov.* 55, 1936/37, 261; 55, 1936/37, 394; 56, 1937/38, 49.
30. Vašátko J., Markovič M., *Journ. Fabr. Sucre* 78, 1937, 720.
31. Lundén H., *Cib. Zuckerind* 35, 1927, 273.
32. Pavlas P., *Listy cukrov.* 61, 1942/43, 53.
33. Vašátko J., *Listy cukrov.* 51, 1932/33, 415, 423; 52, 1933/34, 149; 52, 1933/34, 165; 52, 1933/34, 245.