

wodzie rozpuszczalny.

Wspomniane nierozpuszczalne cukrzany mają zastosowanie w technicznych metodach t.zw. odcukrzania melasu.

### C. NIECUKRY.

Liczba rozmaitych "niecukrów" buraka jest bardzo wielką, chociaż zawartość poszczególnych składników jest nieraz znikomo małą. Wykaz systematyczny ważniejszych, zawartych w buraku cukrowym, niecukrów, ułożony według ich przynależności do pewnych grup związków chemicznych, przedstawia się jak następuje /patrz tabl. XIII/.

T a b l i c a XIII.

Nieocukry buraka cukrowego.<sup>1/</sup>

I. NIECUKRY ORGANICZNE.

a. Nieocukry bezazotowe.

1. Kwasy roślinne.

1<sup>a</sup>. Kwasy dwu i trój-  
karbonowe :

Szczawiony      COOH-COOH

Malonowy        COOH-CH<sub>2</sub>-COOH

Bursztynowy    COOH-/CH<sub>2</sub>/<sub>2</sub>-COOH.

Glutarowy       COOH-/CH<sub>2</sub>/<sub>3</sub>-COOH.

Adypinowy      COOH-/CH<sub>2</sub>/<sub>4</sub>-COOH.

[Trójkarbalilowy COOH-CH<sub>2</sub>-CH/COOH/ - CH<sub>2</sub> - COOH]

[Akonitowy       COOH-CH=C/COOH/ -CH<sub>2</sub>.COOH]

-----  
1/ W nawiasie [ - ] podane są związki, które nie były stwierdzone w samym buraku, a wykryte były w produktach fabrykacji, - mogły więc powstać na warsztacie z innych związków, zawartych w materiale wyjściowym.

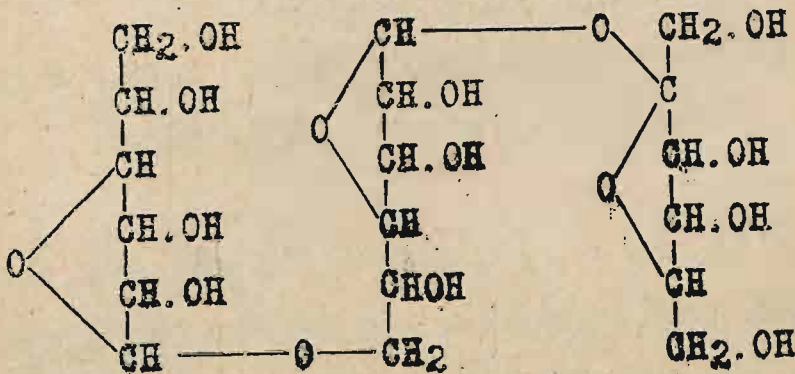
1<sup>b</sup>. Oksy - i aldehydo -  
kwas y :

Glikolowy	$\text{CH}_2/\text{OH}/ - \text{COOH}$
Jabłkowy	$\text{COOH}-\text{CH}/\text{OH}/ - \text{CH}_2 - \text{COOH}$
Winowy	$\text{COOH} - \text{CH}/\text{OH}/ - \text{CH}/\text{OH}/ - \text{COOH}.$
Cytrynowy	$\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{C}/\text{OH}/\text{COOH}/ - \text{CH}_2-\text{COOH}.$
Oksycytrynowy	$\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{C}/\text{OH}/\text{COOH}/ - \text{CH}/\text{OH}/ - \text{COOH}$
Gliksalowy	$\text{COH} - \text{COOH} .$

2. Węglowodany .

d - Glukoza  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  czyli  $\text{COH} - [\text{CH}/\text{OH}]_4 - \text{CH}_2/\text{OH}/$   
d-Fruktoza  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  czyli  $\text{CH}_2/\text{OH}/ - \text{CO} - [\text{CH}/\text{OH}]_3 - \text{CH}_2/\text{OH}/$

Rafinoza  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$  czyli



Celuloza -  $/\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5/x .$   
Hemicelulozy.  
Związki pektynowe.

3. Lipoidy /substancje tłuszczowe/ 1/.

Gliceryd kwasu palmitynowego  $C_3H_5/C_{15}H_{31} \cdot COO/3$ .

Gliceryd kwasu oleinowego  $C_3H_5/C_{17}H_{33} \cdot COO/3$ .

Estry filosteryny  $/C_{26}H_{44}O_2/$  i kwasów tłuszczowych.

4. Żywice.

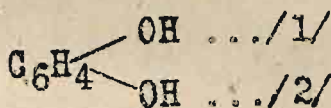
/Kwas buraczano-żywicowy:  $C_{22}H_{36}O_2 + H_2O/$ .

Glukoronid kw. buraczano-żywicowego

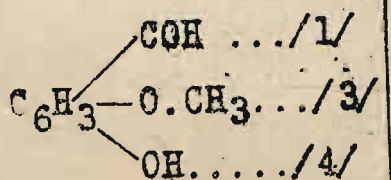


5. Związki aromatyczne.

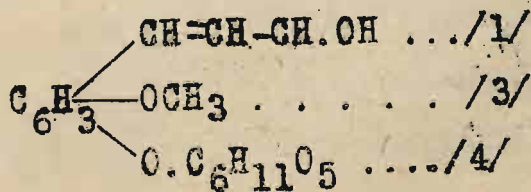
Pirokatechina:



Wanilina:



Koniferyna



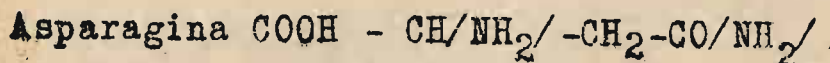
-----  
1/ Lecytyna, posiadająca również charakter lipoidu, umieszczona jest, jako związek azotowy, w dziale niecukrów azotowych.

6. Ciała barwne.

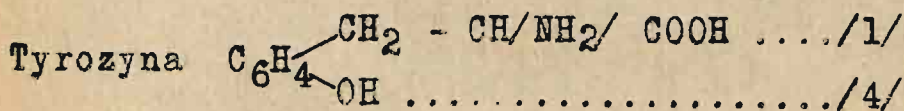
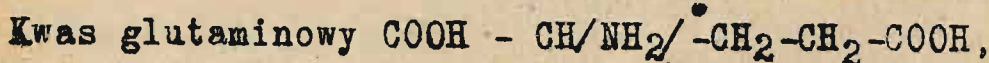
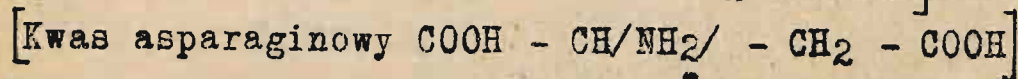
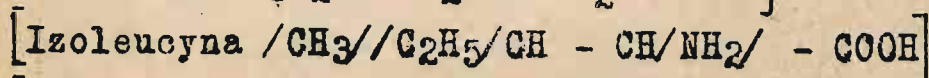
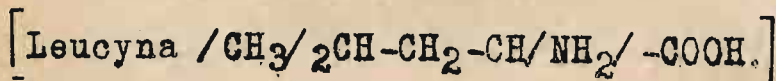
b. Niecukry azotowe.

1. Ciała białkowe.

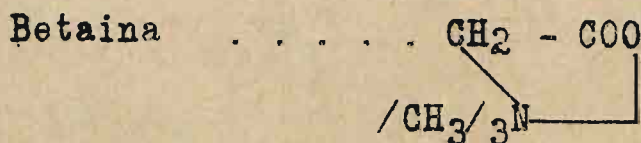
2. Amidy aminokwasów:



3. Aminokwasy.



4. Zasady azotowe.





Większość tych związków znajduje się w "soku" buraczanym. Na miąższ /a więc na pozostałość po wylugowaniu wodą/ składają się głównie celuloza i hemiceluloza oraz nierozpuszczalne w wodzie związki pektynowe, białkowe i mineralne, wreszcie t.zw. lipidy i żywice.

Rozpatrzmy podane tu związki, uwzględniając głównie ich występowanie i zachowanie się na warsztacie fabrycznym<sup>1/</sup>. Ponieważ spólcześnie metoda wydobywania cukru z buraka /t.zw. dyfuzja/, polega, jak już mówiliśmy wyżej /str. 68 /, na odpowiednim działaniu wody /gorącej/ na rozdrobnione buraki, przyczem obok cukru powinna oczywiście przechodzić do otrzymanego roztworu, t.zw. soku dyfuzyjnego, również pewna część niecukrów, a

<sup>1/</sup> Opis ważniejszych ich własności fizycznych i chemicznych powinien być znany w głównych zarysach z chemji.

oczyszczanie tego soku, zmierzające do możliwego usunięcia niecukrów, polega przedewszystkiem na działaniu wapna - operacji " n a w a p - n i a n i a " - d e f e k a c j i , wobec tego ważną jest przedewszystkiem kwestja z a - c h o w a n i a s i ę poszczególnych n i e c u k r ó w w z g l ę d e m w o - d y i w z g l ę d e m w a p n a .

Należy zauważyć przytem, iż część niecukrów, naskutek stosowanych metod fabrykacyjnych, daje się w tej lub innej postaci usunąć z warsztatu, część zaś pozostaje w roztworze, tak lub inaczej wpływając na proces otrzymywania /krystalizacji/ cukru i dochodząc aż do ostatniego ługu pokrys- talicznego - t.zw. " m e l a s u " . Pierwsze niecukry otrzymały w cukrownictwie nazwę " n i e - s z k o d l i w y c h " , drugie zaś " s z k o d l i w y c h " .



## I. NIECUKRY ORGANICZNE.

### a. Nie cukry bez azotowe.

#### 1. Kwasy roślinne.

Burak cukrowy zawiera w swym soku komórkowym cały szereg kwasów organicznych, bardzo rozpowszechnionych wogóle w roślinach /z powodu czego przeważnie je "roślinnymi"/, z wymienionych w podanej wyżej tablicy, prawdopodobnie w postaci kwaśnych soli /przeważnie potasowych/. Obecnością tych związków daje się wytłomaczyć odczyn kwaśny soku, wyciśniętego z buraka, jak również kwasowość soku dyfuzyjnego /ta ostatnia wynosi np. parę  $\text{cm}^3 \frac{N}{1}$  ługu na  $100 \text{ cm}^3$  soku/.

Najwięcej zawiera /przeważnie w postaci kwaśnego szczawianu potasowego/ burak kwasu szczawiowego  $\text{COOH.COOH}$ , który był w nim wielokrotnie bezpośrednio wykrywany i oznaczany /np. Weisberg znajdował go w ilościach 0,046 - 0,065 %/. Również bezpośrednio przy badaniu buraków niedojrzałych wykryty został w

lich aldehydo-kwas, - kwas g l i o k s a l o -  
w y  $\text{COH.COOH}$ . Reszta kwasów "roślinnych"  
znalezione zostały przez różnych badaczy w osadach,  
nagromadzających się w oczyszczanych i zagęszczanych  
"sokach" fabrycznych, przyczem jednak co do wszystkich tych kwasów,  
za wyjątkiem trójkarboliowego i akonitowego, można  
twierdzić na zasadzie znajomości ich własności chemicznych,  
iż nie mogły one powstać z innych substancyj w procesie  
fabrykacji, a więc zawarte są w samym buraku; co zaś do kwasów  
trójkarboliowego i akonitowego, nie wykluczonem jest  
powstawanie takowych z kwasu cytrynowego buraka dopiero  
na warsztacie fabrycznym. Wszystkie kwasy roślinne,  
poza kw. szczawiowym, zawarte są w buraku w nieznaszej  
ilości.

W procesie "dyfuzji" kwasy te przechodzą prawie  
całkowicie do soku. Dalej naskutek działania na nie  
wapna powstają, jak o tem obszerniej będziemy mówili  
nieco później, sole wapniowe tych kwasów organicznych.  
Sole te, zależnie od rozpuszczalności ich w wodzie,  
a raczej w soku, są w mniejszym lub większym stopniu  
strącane

lub pozostają w roztworze.

Nie dotykając szczegółów tej sprawy, zaznaczymy, iż przy "defekcji" dają się stracić prawie całkowicie kwasy: szczawowy, cytrynowy i oksycytrynowy, w mniejszej zaś mierze kwasy: malonowy, bursztynowy, trójkarboliowy, akonitowy, jabłkowy, winowy i gliksalowy i wcale nie tracą się, jako dające łatwo rozpuszczalne sole wapniowe, kwasy: - glutarowy, adypinowy i glikolowy.

Przy zagęszczaniu oczyszczanego soku, następstwo zwiększenia się stężenia soli wapniowych tych kwasów oraz stężenia cukru, ma miejsce stopniowe strącanie wspomnianych soli, tworzących osady wewnątrz odnośnych aparatów.

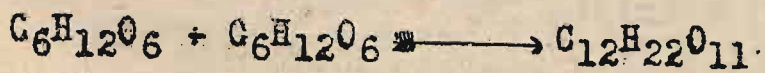
Naogół więc rzecz można, iż kwasy roślinne w znacznej swej części należą do niecukrów nieszkodliwych.

## 2. Węglowodany

Z niecukrów, należących do grupy węglowodanów, przedewszystkiem wspomnieć należy o innych, poza sacharozą, cukrach, znajdujących w soku, mianowicie o cukrze przemienicznym i rafinozie.

Cukrem przemienionym nazywamy mieszaninę w ilościach równoważnych d-glukozy i d-fruktozy, która się otrzymuje na skutek hydrolizy cukru trzcinowego /porów. str. 61 i następ. / wedle równania:  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6$  /d-glukoza/ +  $C_6H_{12}O_6$  /d-fruktoza/.

Zawartość cukru przemienionego w buraku normalnym wynosi 0,1 - 0,2 % , w buraku niedojrzałym jest zwykle nieco większą. Obecność w buraku wegetującym cukru przemienionego tłómaczymy sobie, zapatrując się nań, jak na produkt przejściowy w procesie syntezy sacharozy:



W burakach, zimujących w glebie lub przechowywanych na kupie, ma miejsce szereg procesów fizjologicznych, dzięki którym zachodzi odwrotna przemiana chemiczna - hydroliza sacharozy.

i zawartość cukru przemienionego w buraku może wzrastać, szczególnie, gdy naskutek nieodpowiednich warunków przechowywania ulegają buraki zepsuciu. Zawartość cukru przemienionego może dochodzić wtedy do 0,5 % i więcej. Ilość ta w baterji dyfuzyjnej /w razie zepsutych buraków/ może jeszcze się powiększyć.

Wapno, stosowane przy oczyszczaniu soku, - przytem na gorąco - bardzo energicznie oddziaływa na cukier przemieniony, rozkładając go na szereg więcej lub mniej złożonych kwasów organicznych /głównie otrzymuje się tu kwas mlekowy/, wiążących się z wapnem w sole.

R a f i n o z ę , trójcukrowiec o składzie  $C_{18}H_{32}O_{16}$ , znajduwali badacze, właściwie mówiąc, w ostatnim ługu pokrystalicznym - t. zw. "melasie" /i w ługach po odcukrzeniu melasu<sup>x/</sup>/; wykrycie jej w buraku lub soku nastęrcza dotąd zbyt wielkie trudności wobec znacznej zawartości w nich sacharozy, a małej

---

x/ W melasie zawartość rafinozy dochodzi niekiedy do 3 %, a w ługach po odcukrzeniu melasu nawet do 16 %

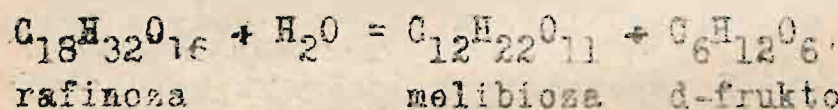
rafinozy. Wychodząc jednak z tego słusznego założenia, iż powstawać w procesie przerobu buraka rafinoza nie może, wnioskujemy, iż pochodzi ona bezwzględnie z buraka. W ten sposób rozumując, na podstawie oznaczonej zawartości rafinozy w melasie i znanej wydajności melasu z buraka, znajdowano zawartość rafinozy w buraku do 0,02 - 0,03 %.

Rafinoza rozpuszcza się w wodzie zimnej trudniej, w wodzie zaś gorącej łatwiej, aniżeli sacharoza; roztwór rafinozy nie posiada smaku słodkiego. Krystalizuje z wody w postaci cienkich, wydłużonych, połyskujących bezbarwnych kryształów /igiel/ o układzie jednoskośnym i o składzie  $C_{18}H_{32}O_{16} + 5 H_2O$ ; obecność jej w roztworze sacharozy może wpływać na kształt kryształów tej ostatniej /porównaj str. 76/. Roztwór rafinozy skręca płaszczyznę polaryzacji w prawo 1,57 razy więcej, niż sacharoza: dla 10 %-owego roztworu

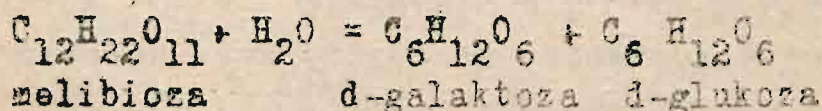
$$[\alpha]_D = + 104,5^{\times/}$$

-----  
x/ Domieszka rafinozy, jak i cukru przemienionego, w produktach cukrowniczych nie raz może powodować błędne wyniki oznaczenia w nich sacharozy metodą polarymetryczną.

Przy dłuższym gotowaniu z wodą rafinoza ulega rozkładowi, lecz w nieznacznym stopniu - wolniej, aniżeli sacharoza; daje przy tem substancje, odtleniające płyn Fehling'a. Alkalia w roztworze wodnym, nawet na gorąco, również słabo działają. Natomiast rozcieńczone kwasy powodują hydrolizę, a mianowicie: / w niższych temperaturach i przy krótszym działaniu odczynnika daje rafinoza melibiozę i d-fruktozę:



w wyższych zaś temperat. i po dłuższym czasie za pierwszą fazą reakcji następuje druga:



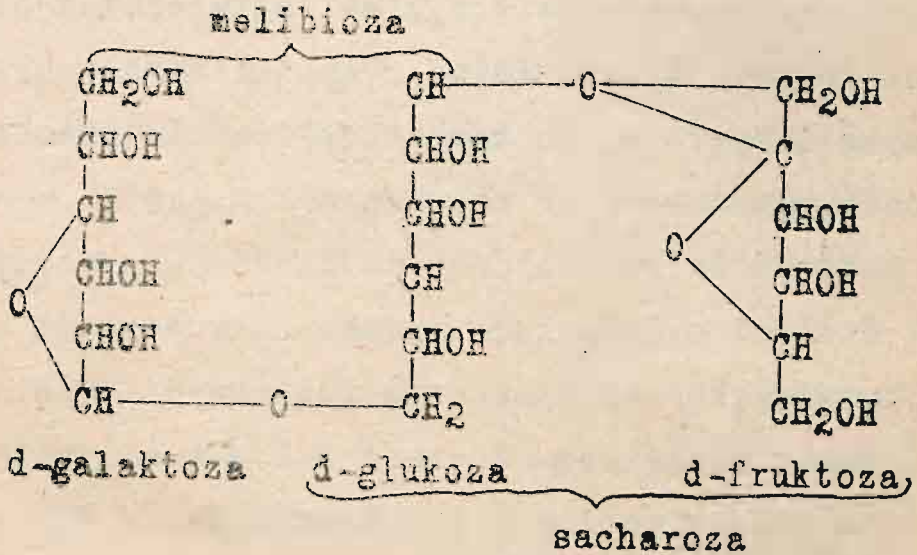
Niedawno Neuberg dokonał innego rodzaju hydrolizy rafinozy - mianowicie, stosując enzym, zwany emulsyną<sup>x/</sup>, otrzymał z rafinozy d-galaktozę i sacharozę.

Znane dotąd fakty dają zatem możność wyobra-

---

x/ zawarty w migdałach słodkich.

zić sobie budowę rafinozy w postaci układu następującego:



Co do występowania rafinozy w buraku cukrowym, to najbardziej prawdopodobnem jest przypuszczenie, iż nie koniecznie jest ona normalnym składnikiem buraka w pierwszym roku jego wegetacji, - powstaje raczej w pewnych nienormalnych warunkach wegetacji, np. pod wpływem niskiej temperatury i nadmiaru wilgoci, i że tworzy się rafinoza z galaktozy, powstałej drogą hydrolizy związków pektynowych, i z sacharozy /lub produktów hydrolizy sacharozy/.

Mając na względzie rolę rafinozy na warsztacie fabrycznym, zaznaczamy, iż rafinoza, o ile



jest w buraku, trafia do soku dyfuzyjnego i, wobec prawie obojętnego zachowania się względem wapna, nie ulega ani strąceniu, ani rozkładowi, a jako łatwo rozpuszczalna w wyższych temperaturach towarzyszy i dalej sacharozie. Jest więc **n i e c u k r e m** s z k o d l i w y m .

Stałymi składnikami buraka cukrowego są rozpowszechnione w świecie roślinnym wielocukrowce właściwe - **c e l u l o z a** i **h e m i c e l u l o z y** oraz t.zw. **k w i ą z - k i p e k t y n o w e**.

**C e l u l o z a** /drzewnik, błonnik/, złożony wielocukrowiec o dobrze znanych właściwościach fizycznych i chemicznych i o wzorze  $C_5H_{10}O_5/x$ , znajduje się w miąższu w ilości  $\approx 30\%$ , czyli  $\approx 1,4\%$  na wagę buraka. Zawartość tej substancji z łatwością daje się oznaczyć przez poddawanie miążgi buraczanej działaniu odpowiednio dobranych rozpuszczalników, a mianowicie kolejno: wody, rozcieńczonych alkali i kwasów, spirytusu i eteru, i przez suszenie dokładnie wymytej pozostałości; rozpuszczalniki te usuwają do roztworu

stopniowo wszystkie inne składniki, a pozostawiają nietkniętą celulozę.

Substancja ta, jako nierozpuszczalna w wodzie, - nawet gorącej, odporna względem rozcieńczonych kwasów i alkaliów, a więc normalnie w całości przechodząca do pierwszego fabrykacyjnego odpadku - wysłodków, stosunkowo mało obchodzi technikę - cukrownik. Natomiast, ponieważ wszystkie wysłodki służą za paszę dla bydła, bardzo interesuje celuloza rolnika. Należy wskazać, iż zwierzęta trawożerne, dzięki wytwarzanym w ich narządach trawiących odpowiednim enzymom, ewentualnie dzięki działaniu bakteryj w kiszkach, posiadają zdolność przyswajania części celulozy, - stanowi tedy ona dla tych zwierząt substancję odżywczą.

W burakach i wysłodkach niewysuszonych, zbyt długo lub w nieodpowiednich warunkach przechowywanych, celuloza może ulegać pewnym przemianom - a to pod wpływem drobnoustrojów /anaerobów/ lub fermentów nieorganizowanych

/enzymów/ - tak np. możliwą jest fermentacja metanowa według równania:  $C_6H_{10}O_5 + H_2O \longrightarrow 3 CH_4 + 3 CO_2$ , oraz hydroliza celulozy. Z tą okolicznością wypada się liczyć cukrownikowi tak w sprawie magazynowania, jako też przerobu buraków i wysłodków.

Hemicelulozy - są to substancje, zawarte obok celulozy również w ściankach komórek roślinnych, - rozpuszczające się w rozcieńczonych /5 - 10 %-owych/ alkaljach /i kwasach/, zawierające, według badań Schulze'go i jego uczniów, w cząsteczce swej resztki cząsteczek heksoz lub pentoz, albo też jednocześnie jednych i drugich. Ostatniego prawdopodobnie typu hemicelulozy są w buraku cukrowym. Przy hydrolizie hemicelulozy dają oczywiście odpowiednie heksozy i pentozy.

Znaczenie tych związków w fabrykacji cukru jest podobne do znaczenia celulozy.

Związki pektynowe, zawarte głównie w miąższu buraczanym, a częściowo i w soku, były oddawna przedmiotem żmudnych badań, prowadzonych przez szeregi chemików. - jednak

dopiero w ostatnich latach zarysowuje się natura chemiczna tych związków.

Mianem związków pektynowych mięszu buraczanego oznaczano oddawna te substancje, które otrzymywane z odcukrzonej /albo też pozatem i odtłuszczonej/ miazgi buraczanej przez gotowanie z wodą, ługiem lub kwasem rozcieńczonym, strącanie /po zubożeniu/ alkoholem i odpowiednie oczyszczenie, i które przy hydrolizie dawały l-arabinozę albo d-galaktozę, albo jedną i drugą. Związkiem pektynowym /"pektazą"/ zwano również i tę domniemaną substancję nierozpuszczalną mięszu, z której pochodziły wskazane produkty. Określonych osobników chemicznych wyodrębnić przytem właściwie dotąd się nie udało, jak również nie jest ustaloną należycie budowa substancji pektynowej wyjściowej, która zawiera się w samych tkankach buraka.

Nowsze badania K. Szoleńskiego, Fellenberga, Suarez'a, Ehrlich'a i innych rzucają pewne światło na budowę związków pektynowych. Mianowicie należy przypuszczać, iż związki pektynowe są to pochodne złożonych węglowodanów o

dużej cząsteczce, zawierające grupy kwasowe; dają one przy hydrolizie, oprócz węglowodanów prostych, pewną ilość kwasów /odróżnienie od węglowodanów właściwych/, pochodnych cukrów prostych, mianowicie aldehydo-kwasy, jak np. kwas glukuronowy lub galakturonowy -  $\text{COH} \cdot \left[ \text{CH} / \text{OH} \right]_4 \cdot \text{COOH}$ ; grupy  $\text{COOH}$  związane są estrowo z alkoholem metylowym. A więc są to związki o budowie podobnej do budowy glukozydów, gdzie miejsce glukozy zastępują kwasy glukuronowy lub galakturonowy; podobne związki zaproponował K. Smoleński nazywał "glukuronidami". Zawartość w cząsteczkach związków pektynowych grup metaksylowych /w ugrupowaniu -  $\text{COOCH}_3$ / stwierdza się przez możliwość otrzymywania z nich drogą łagodnej hydrolizy - alkoholu metylowego /prof. Smoleński otrzymał z wysłodków buraczanych 1% na w.s.s. tego alkoholu/.

Przy energicznym działaniu wody /np. w temp. około i powyżej  $90^\circ\text{C}$ . / pierwotna substancja pektynowa, zawarta w miększu buraczanym, w wodzie nierozpuszczalna, ulega przemianom chemicznym: otrzymują się przytem substancje pek-

tynowe prostsze, częściowo w wodzie rozpuszczalne, o własnościach wybitnie "koloidalnych" i nadzwyczajnej lepkości. Zjawisko to występuje szczególnie wyraźnie przy przerobieniu zepsutych /nadgniętych/ buraków. Podobnie, - tylko energiczniej, - działają w temperaturach już niższych, rozcieńczone kwasy i jeszcze energiczniej - alkalia. Lepkość produktu jest tem większą, im łagodniejszemu działaniu poddany był miąższ buraczany<sup>x/</sup>. Powstające, jako przejściowe produkty hydrolizy, związki o charakterze kwasowym, dają z zasadami sole; sole wapniowe posiadają również, - co jest niemiłym dla cukrownika, własności "koloidalne".

Zawartość związków pektynowych w buraku, zależnie od warunków wegetacji i przechowywania buraków, waha się mniej więcej w granicach 2,0 - 3,0 %; większą jest w razie pochmurnego, dżdżystego i zimnego lata oraz w

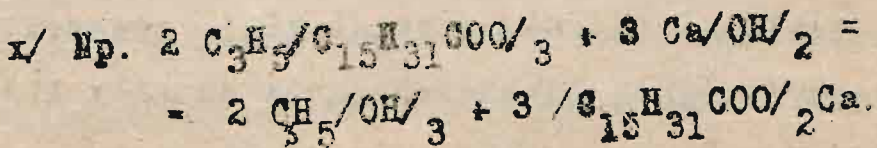
-----  
x/ Z wyśłodków buraczanych metodą K. Smoleńskiego otrzymywać można klej, przewyższający znacznie gumę arabską co do siły klejącej.

razie srozków w czasie zbierania i kopcowania buraków. Ze 100 części związków pektynowych buraka - około 90 cz. usuwa się zwykle w postaci odpadków fabrykacji, reszta zaś pozostaje w soku oczyszczonym.

### 3. L i p o i d y

Burak cukrowy zawiera niewielką ilość /kilka setnych % / l i p o i d ó w , t.j. substancyj tłuszczowych i innych o zbliżonym do nich charakterze , rozpuszczalnych w eterze, benzolu, chloroformie i t.d.

Z tych związków stwierdzone są: 1/ zwykłe t ł u s z c z e , mianowicie ogólnie dobrze znane glicerydy - kw. palmitynowego  $C_3H_5/C_{15}H_{31}COO/3$ , kw. oleinowego  $C_3H_5/C_{19}H_{35}COO/3$  i inn., a pozatem 2/ e s t r y k w a s ó w t ł u s z c z o w y c h z t.zw. f i t o - s t e r y n a , substancją o charakterze alko-



holowym /przypuszczalny skład  $C_{26}H_{44}O$  /

Substancje te, jako w wodzie nierozpuszczalne, prawie w całości pozostają w wyśładkach. Część nieznaczna tłuszczów właściwych, która by trafiła na defekację, uległaby tu przemianie na sole wapniowe nierozpuszczalne<sup>x)</sup>

Jest tedy ta grupa niecukrów n i e - s z k o d l i w ą dla procesu fabrykacji.

O lecytynie, swiązku również zbliżonym do tłuszczów /jest to fosfato-lipoid/, wspomniemy przy niecukrach azotowych.

#### 4. Ż y w i c e .

Korzeń buraka zawiera też substancje, zbliżone do rozpowszechnionych w świecie roślinnym substancyj żywicznych.

W buraku cukrowym została stanowczo stwierdzoną przez K. Smoleńskiego - w ilości  $\sim 0,2\%$  jedna z podobnych substancyj - o wzorze  $C_{28}H_{44}O_8 + 2 H_2O$ , której cząsteczka składa się z resztek kwasu buraczano-żywicznego  $C_{22}H_{36}O_2$  i kwasu glukoronowego  $C_6 H_{10}O_7$ ; podobne związki mogą być nazwane g l u k o r o n i d a -  
x/patrz odsył. na str. 108.



ma i /porów.str.106/.

Hydroliza tego glukoronidu kwasu buraczano-  
-żywicowego zachodzi /np. pod wpływem rozcień-  
zonego  $H_2SO_4$  w podwyższonej temperaturze/wed-  
ług wzoru:



Jest to substancja w wodzie nierozpuszczal-  
na, a więc prawie w całości pozostaje w wysłod-  
kach; sól wapniowa jest nierozpuszczalna w wo-  
dzie.

Glukoronid kwasu buraczano-żywicowego nale-  
ży do rzędu t.zw. "saponin", substancyj o cha-  
rakterystycznych własnościach biologicznych  
oraz mydlących. Obecnością tego związku daje  
się wytłomaczyć wybitną zdolność pienienia się  
soku buraczanego /i t.zw. dyfuzyjnego/ przy  
skłócaniu i przepuszczaniu przez niego gę-  
stego gazu.

Wspomniany kwas buraczano-żywicowy wykryty  
był przez Andrlík'a i Votoček'a w soku dyfuzyj-  
nym; jest on nierozpuszczalny w wodzie i daje  
również nierozpuszczalną sól wapniową. Możliwe

jest, iż kwasu tego, jako takiego, burak nie zawiera, i że powstaje on z wyżej wskazanego glukoronidu.

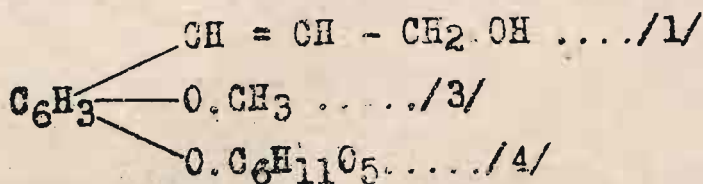
Substancje żywiczne są, jak widzimy, nieszkodliwymi niecukrami.

### 5. Związki aromatyczne.

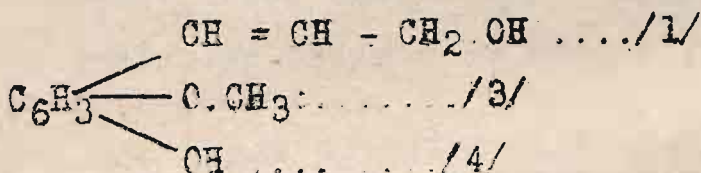
Mówiąc o niecukrach bezazotowych buraka, należy wspomnieć o kilku związkach aromatycznych.

A więc zawiera, podobno, burak cukrowy w swym soku komórkowym ortodwufenol - p i r o - k a t e c h i n e  $C_6H_4/\overset{1}{OH}/\overset{2}{OH}/$  - /analezi-  
ną w liściach buraczanych i w samym korzeniu, a pozatem wykrytą przez Lippmana w cukrze surowym/. Jest to substancja łatwo w wodzie rozpuszczalna. W roztworze alkalicznym z łatwością ulega rozkładowi, przyczem na powietrzu roztwór zabarwia się naprsód na zielono, w końcu - na czarno; w drodze przemian chemicznych pirokatechina daje wogóle szereg substancyj barwiących.

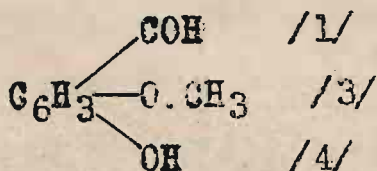
Następnie z miąższu buraków bardzo drzewia-  
stych wydobył Lippman trudno w wodzie rozpusz-  
czalny glukozyd - k o n i f e r y n ę ,  
związek o budowie:



po pochodną alkoholu koniferylowego.



Przy ogrzewaniu w alkalicznych /i kwaśnych/  
roztworach w obecności powietrza ulega konife-  
ryna naprzód hydrolizie z powstawaniem alkoholu  
koniferylowego, a następnie alkohol ten utlenia  
się na wanilinę:



eter metylowy aldehydu protokatechowego. Tego  
rodzaju proces może też mieć miejsce i na warsz-  
tacie fabrycznym.

Lippman'owi udało się wydobyć wanilinę z cukru surowego - prawdopodobnie była ona produktem przemiany koniferyny, pochodzącej z materiału wyjściowego. Zaznaczyć również należy, iż niekiedy otrzymuje się w fabryce wysłodki suszone i cukier surowy o zapachu wanilji.

Wskazane tu związki aromatyczne, jako występujące w buraku w znikomych ilościach, nie posiadają dla techniki większego znaczenia.

### 6. Ciała barwne.

Sok, wyciskany z buraka, w pierwszej chwili zaledwie szarawy, w krótkim czasie staje się ciemno-szarym, a następnie - prawie czarnym. Podobne zjawisko daje się zauważyć przy krajaniu buraka lub rozcieraniu go na tarce: biała powierzchnia przekroju lub miążgi szybko nabiera barwy różowej, później - niebieskiej i wreszcie - czarnej. Pod tym względem burak

---

podobny jest do ziemniaka. Ciemnienie miazgi buraczanej lub soku, umieszczonego w naczyniu, zachodzi na powierzchni i powoli posuwa się w głąb.

Sok, zawarty w komórkach buraka, jest prawie bezbarwny. Co do istoty zjawiska ciemnienia soku poza komórką, sprawa ta dotąd, pomimo usilnych badań, nie została całkowicie poznana.

Przypuszczać należy, że w skład soku wchodzi pewna substancja "chromogenu", która, pod wpływem jakichś czynników, np. enzymów, i niewątpliwie przy udziale tlenu powietrza, ewentualnie innych czynników, przemienia się na "ciało barwne".

Ani chromogen, ani ciało barwne przez nikogo z badaczy nie były otrzymane w substancji. Są pod tym względem tylko hipotezy kilku chemików. Jeden przypuszcza, że chromogenem jest kwas dicksyfenylooctowy /hemogentyrinowy/, powstający z tyrozyny buraka pod wpływem enzymu utleniającego, drugi - że chromogenem jest pirokatechina, i t.p.

Dla technika cukrownika ważnym jest fakt, że

ta nieznana substancja barwna daje się całkowicie stracić przy nawapnianiu ; sok oczyszczony ma tylko słabo żółte zabarwienie.

Dodać należy, że żółte zabarwienie soków fabrycznych rzadkich, a szczególnie zagęszczonych, - powstaje głównie wskutek tworzenia się wapniowych soli kwasów, będących produktami rozkładu cukru przemienionego i innych substancyj organicznych.

## b. Niecukry azotowe.

### 1. Ciała białkowe.

Przyjmując zawiłą charakterystykę ciał białkowych jako znaną /o ile to możliwym jest przy obecnym stanie naszej wiedzy/ z odpowiedniego działu chemji organicznej, omówimy tu tylko kwestję ich występowania w buraku i zachowania się w procesie fabrykacji cukru.

Cała zawartość związków białkowych w buraku wynosi 0,6 - 0,7 % . Część ich wchodzi w skład

protoplazmy komórkowej, część jest w roztworze, - w soku. Stosunek pierwszych do drugich jest zmienny, zależnie od gleby, warunków wegetacji i in. nierozpuszczalne ciała białkowe buraka prawie w całości pozostają w wysłodkach, rozpuszczalne zaś, częściowo jako "koloidy", w małej względnie mierze, - dostają się do soku dyfuzyjnego /badania Andriik'a wykazały np., że ze 100 cz. ciał białkowych buraka tylko 15 części przechodzi do soku dyfuz./

Zagrzewanie soku dyfuzyjnego przed nawapnieniem wywołuje przemianę pierwotnych substancji białkowych, które się prawie całkowicie ścinają. Pod wpływem wapna na defekacji ciała białkowe zostają prawie całkowicie stracone. Nieznaczna część ich, szczególnie te, które nie zostały stracone, pod wpływem działania wapna w wysokiej temperaturze /na defekacji i dalej/ ulega rozkładowi. Z ciał białkowych powstają kolejno: albumozy, peptony, polipeptydy, dipeptydy, - wreszcie aminokwasy. Nukleoproteidy rozpuszczają się najprzód na białko i kwas nukleinowy, dalej zaś białko rozkłada się stopniowo do amino-

kwasów, kwas zaś nukleinowy daje zasady ksantynowe /ksantynę i inne/ i kwas fosforowy. Powstające przy przemianach ciał białkowych kwasy będą dawały oczywiście z wapnem sole. Sole te pozostają rozpuszczone w soku. Wszystkie wspomniane produkty rozkładu ciał białkowych w rzeczy samej znalezione były w produktach cukrowniczych - wykryte np. melasie: leucyna, izoleucyna, tyrozyna, ksantyna i inne.

Ciała białkowe, jak widzimy, mogą być zaliczone do nieszkodliwych niecukrów buraka.

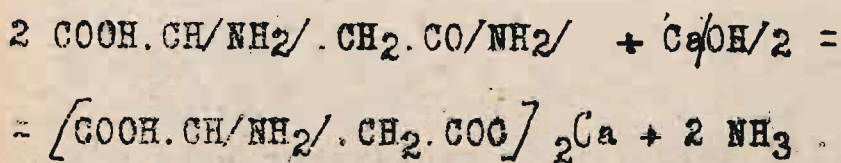
## 2. Amidy aminokwasów.

Z amidów aminokwasów znajduwane były w burakach asparagina  $\text{COOH} \cdot \text{CH} / \text{NH}_2 / \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} / \text{NH}_2 /$  przeważnie w burakach rosyjskich - w ilości przypuszczalnie do 0,1% i glutamina  $\text{COOH} \cdot \text{CH} / \text{NH}_2 / \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} / \text{NH}_2 /$  /przeważnie w burakach niemieckich i francuskich - w ilości przypuszczalnie do 0,3% / .





Co do roli, jaką odgrywają te związki w cukrownictwie, należy zauważyć co następuje. Substancje te są optycznie czynne, a więc mogą powodować błędy przy oznaczaniu zawartości cukru w buraku metodą polarymetryczną, utrudniając w ten sposób prawidłową kontrolę fabrykacji. Są one dobrze rozpuszczalne w wodzie, a więc dostają się do soku dyfuzyjnego. Naskutek działania wapna w wodnym roztworze następuje rozkład tych amidów - szybszy glutaminy, wolniejszy asparaginy, - z powstawaniem amonjaku i soli wapniczych odpowiednich aminokwasów, np. dla asparaginy wedle równania:



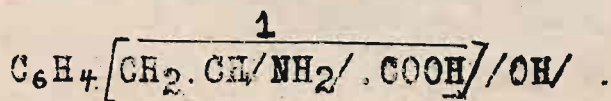
Rozkład ten, nie ukończony podczas defekacji, odbywa się w dalszym przerobie w środowisku alkalicznym, a powstające sole kwasów aminowych, jako rozpuszczalne w soku, nie dają się zeń usunąć i utrudniają krystalizację cukru.

Są więc omawiane amidy aminokwasów

n i e c u k r a m i      s z k o d l i w e m i .

### 3. A m i n o k w a s y .

Z aminokwasów bezpośrednio w buraku wykrywane były /wprawdzie jako składniki niestałe/: kwas glutaminowy  $\text{COOH.CH/NH}_2/$ .  $\text{.CH}_2.\text{CH}_2.\text{COOH}$  i tyrozyna /kwas paraoksyfenylo- $\alpha$ -aminopropionowy/



Pozatem w melasie lub w ługach po odcukrzeniu melasu znalezione były: leucyna /kwas  $\alpha$ -aminoizobutylooctowy/  $\text{/CH}_3/2.\text{CH}.\text{.CH}_2.\text{CH/NH}_2/.\text{COOH}$ , i zoleucyna /kwas  $\alpha$ -aminometyloetylopropionowy/  $\text{/CH}_3/\text{C}_2\text{H}_5/\text{CH}.\text{CH/NH}_2/.\text{COOH}$  i kwas asparaginowy  $\text{COOH.CH/NH}_2/.\text{CH}_2.\text{COOH}$ .

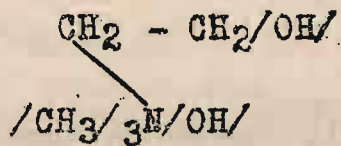
Wszystkie te aminokwasy tworzą się przez hydrolizę ciał białkowych, i obecność ich w melasie winna być rozpatrywana, głównie jako rezultat przemian chemicznych ciał białkowych buraka, odbywających się na warsztacie. Kwasy glutaminowy i asparaginowy prócz tego tworzą się przez hydrolizę glutaminy i asparaginy.

Powstające w procesie fabrykacji i dochodzą-



Wobec znacznej zawartości betainy w melasie oraz względnej łatwości wydobycia jej stamtąd, probowano w Niemczech wyrabiać z melasu /z ługów po odcukrzaniu melasu/ t.zw. "acidol" /chlorowodorek betainy/, znajdujący zastosowanie w medycynie w charakterze środka przeciwko dyspepsji /zamiast kw. solnego/. Dla organizmu ludzkiego i zwierzęcego nie jest betaina szkodliwą.

C o d e c h o l i n y



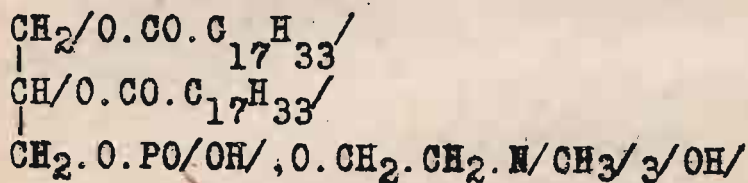
wykrytej właściwie tylko w ługach po odcukrzaniu melasu, to prawdopodobnie nie zawiera się ona w samym buraku, lecz powstaje na warsztacie fabrycznym, jako produkt rozkładu lecytyny /patrz dalej/.

## 5. I n n e z w i ą z k i a z o t o w e .

Wreszcie z innych związków azotowych, wchodzących w skład buraka, -- ważniejszymi są lecy-

tyna i alantoina.

L e c y t y n y są to "fosfatydy-lipoidy", złożone związki organiczne o budowie estru gliceryny z jednej strony, a kwasu tłuszczowego /np. oleinowego, stearynowego, palmitynowego/ i kwasu fosforowego z dodatkiem resztki choliny /lub betainy/, z drugiej strony. Jedna np. z lecytyn, wykrytych w buraku posiada wzór:



Z wodą lecytyny dają roztwory "koloidalne", a w obecności ługu lub kwasu w podwyższonej temperaturze ulegają dość łatwo hydrolizie. Lecytyna np. wyżej wskazana daje przy tem: naprzód kw. oleinowy, cholinę i kwas glicerynofosforowy, następnie zaś, obok pierwszych dwóch związków, glicerynę i kwas fosforowy. Wobec tego można twierdzić, iż lecytyna, -któraby się dostała, pomimo swych własności koloidalnych w roztworze wodnym, do soku dyfuzyjnego, - powinna przy nawapnianiu dawać glicerynę i cholinę - pozostają-



wapniową.

W ługach po odcukrzeniu melasu znaleziono jeszcze kilka związków azotowych, należących np. do grupy t.zw. z a s a d k s a n t y n o w y c h , jak ksantyna, hypoksantyna i in. Są to produkty rozkładu złożonych ciał białkowych buraka, nie dające się usunąć z soków fabrycznych.

## II. NIECUKRY MINERALNE.

Barak cukrowy zawiera pewną ilość składników mineralnych - związków, pierwiastków, ogólnie rozpowszechnionych w świecie roślinnym: K, Na, Ca, Mg, Mn, Fe, Al, H, Cl, S, P, Si, O i N, przyczem 7 ostatnich pierwiastków występują w postaci resztek kwasów solnego, azotowego, siarkowego, fosforowego i krzemowego, oraz amonjaku.

Ponieważ w celu poznania tych składników posługujemy się metodą spopielenia materiału i następnie badania jakościowego i ilościowego otrzymanego popiołu, oczywiście nie możemy mieć dokładnego pojęcia o tem, w postaci ja-

kich mianowicie związków ugrupowane są - w kombinacji między sobą i ze składnikami organicznymi - wskazane pierwiastki.

Zawartość popiołu w buraku cukrowym /ściślej - ilość pozostałości po spalaniu buraka/ jest, naogół rzecz można, w stosunku odwrotnym do zawartości w nim cukru. W czasach obecnych przeto przy burakach zasobnych w cukier, znajdujemy w nich mniejszą, niż dawniej, ilość popiołu - ok. 0,5 - 0,7 % na wagę bur. czyli 2 - 3 % na wagę subst. such. buraka. Wydajność popiołu, jak również i ustosunkowanie w nim poszczególnych składników waha się w pewnych granicach w zależności od rozmaitych czynników, a więc: - gatunku nasion, składu gleby, rodzaju nawozu, warunków meteorologicznych i czasu wegetacji.

Rezultaty analizy popiołu buraka wyrażane są, jak to zwykle przyjęto, w postaci tlenków dla pierwiastków metalicznych i w postaci bezwodników kwasowych lub haloidów /chlorowców/ - dla pierwiastków metaloidowych. W rzeczy samej w buraku metale są związane nie tylko z kwasami mineralnymi, lecz i z kwasami organicznymi, a fosfor



np. zawarty jest przeważnie w postaci lecytyny /por.str.122/.

Andrlik i Urban w r.1908 - w rezultacie badań przeszło 100 prob buraków - znaleźli przeciętnie przy 17,8 % cukru, na 100 cz. popiołu następującą ilość %-ową składników:

K <sub>2</sub> O	~ 38,0	/FeAl/2O <sub>3</sub>	~ 4,3
Na <sub>2</sub> O	~ 9,5	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	~ 14,0
CaO	~ 13,5	SO <sub>3</sub>	7,1
MgO	12,0	Cl	1,5

Jak widzimy, wśród pierwiastków metalicznych pierwsze pod względem zawartości w buraku miejsce zajmuje potas, który w buraku wiąże się prawdopodobnie głównie z kwasami organicznymi, wśród pierwiastków metaloidowych - fosfor.

Pozatem w burakach znajduwane były niewielkie ilości mineralnego azotu - w postaci azotanów i soli amonowych.

Jako szkodliwe niecukry, winny być uważane bezwarunkowo K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O i Cl /i N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/, gdyż nie dają się te składniki usunąć z soku przy jego oczyszczeniu i utrudniają kryształizację cukru. Pozostałe zaś składniki /50 %

lub mniej - całego popiołu/ w procesie fabrykacji - bądź to przy nawapnianiu, bądź przy następnej operacji " s a t u r a c j i " - /nasycańiu soku nawapnianego gazem  $CO_2$  lub  $SO_2$ , bądź przy zagęszczaniu soku, - dają się wytrącić z roztworu, a więc należą do niecukrów nieszkodliwych.

#### D. ANALIZA TECHNICZNA BURAKÓW.

---

Przegląd powyższy substancyj, zawartych w buraku cukrowym, jasno wykazuje, jak bardzo złożonym jest jego skład, i mimowoli nasuwa myśl o wielkich trudnościach, z jakimi musi być połączone wykrywanie, a tembardziej - ilościowe oznaczanie poszczególnych składników. Tego rodzaju zwykle badania mogą być, oczywiście, przedmiotem tylko ścisłych prac naukowych.

W technice przy badaniu buraków, mającem na celu oszacowanie buraka, jako surowca cukrowniczego, oraz kontrolę fabrykacji, - wystarcza oznaczanie kilku zaledwie cech najważniejszych.

Przedewszystkiem więc chodzi o oznaczenie

procentowej zawartości cukru w buraku jako jednej z podstawowych liczb przy układaniu rachunku fabrykacyjnego i przy ocenie buraka. Dokonywa się to oznaczenie obecnie w sposób ścisły, metodami, polegającymi na wylugowaniu odważonej ilości miążgi buraczanej w określonych warunkach odpowiednim rozpuszczalnikiem i badaniu polarymetrycznym /sacharometrycznym/ otrzymanego roztworu<sup>x/</sup>. Dawniej, wobec braku należyście udoskonalonej metody bezpośredniego oznaczania % cukru w buraku, oznaczano % cukru w soku, wyciśniętym z buraka, i obliczano następnie na podstawie otrzymanej liczby i na zasadzie przypuszczalnego "spółczynnika sokowego" - ów % cukru w materiale wyjściowym. Wyżej, na str.                      wskazano były przyczyny, dla których sposób ten winien być w praktyce cukrowniczej stanowczo zaniechany.

-----

x/ Bliższe zapoznanie się z metodami oznaczania cukru w buraku, jak również innymi metodami techno-analitikimi cukrowniczej, jest przedmiotem specjalnych ćwiczeń laboratoryjnych.

Po za cukrowością buraka wysoce ważną dla technika jest kwestja zawartości w nim niecukrów, - ściślej mówiąc, niecukrów rozpuszczalnych w wodzie<sup>x/</sup> - , oraz stosunku % cukru do % niecukrów lub do % suchej substancji soku, gdyż większa zawartość niecukrów powoduje większe trudności w otrzymywaniu i większe straty - cukru. Za względnie miarodajną w tej sprawie liczbę uważany jest dotąd t.zw. " s p ó ł - o z y n n i k c z y s t o ś c i " /a krócej mówiąc "czystość"/ s o k u w y c i ś - n i ę t e g o z b u r a k a , obliczany ze wzoru:

$$Cz = \frac{Ck \times 100}{Ss}$$

gdzie Cz - jest "spółczynnik czystości",

Ck - % cukru w soku

i Ss - % wszystkich w nim zawartych substancyj suchych; ta ostatnia liczba, w celu

x/ Składniki "miąższu" pozostają przeważnie w wysłodkach.

uproszczenia badania, i uniknięcia żmudnej metody suszenia, oznacza się bardzo szybko za pomocą specjalnie pomyślanego areometru, wprowadzonego do cukrownictwa przez Balling'a i Brix'a /znanego obecnie pod nazwą areometru Brix'a lub krótko "Bryksa"/ x/. Określony w ten sposób współczynnik nie jest ani rzeczywistym współczynnikiem czystości soku wyciśniętego /nazywamy go "pozornym"/, z powodu niedokładnego oznaczenia zawartości w nich suchych substancyj zapomocą areometru, ani tembardziej rzeczywistym współczynnikiem czystości soku buraka, ponieważ sok, wyciśnięty z miazgi buraczanej /por. str. 36 - 37/ nie jest właściwym sokiem buraka. Rzeczywisty współczynnik czystości soku - Cz' - daje się obliczyć z danych: % cukru w buraku - Ck, % wszystkich suchych substancyj - Ss' i % miąższu w nim - m - ze wzoru:

$$Cz' = \frac{Ck \times 100}{Ss' - m}$$

x/ "Stopnie" takiego areometru wskazują właściwie procenty wagowe cukru w czystym roztworze cukru w wodzie.

Lecz oznaczanie  $Sa'$  i  $m$  są zbyt kłopotliwe i nie mogły wejść do praktyki techniczno-laboratoryjnej.

Byłyby wreszcie wskazane - a niestety, mało są praktykowane w naszej technice - chociażby perjodyczne oznaczenia: % popiołu oraz zawartości w buraku azotu - ogólnego, białkowego i niebiałkowego /względnie "nieszkodliwego" i "szkodliwego"/.

## R o z d z i a ł II.

### ODBIÓR BURAKÓW W CUK- ROWNICTWIE, MAGAZYNOWA- NIE I PRZENOSZENIE DO FABRYKI.

#### 1. ODBIÓR BURAKÓW.

Fabryki cukru, mające do czynienia z tego rodzaju surowcem, jak burak, który, - jak z tem zapoznamy się nieco dalej, - nie może być dowolnie długo przechowywany, a winien być względnie szybko po sprzątnięciu w jesieni z pola