

УДК 664.151:543.242.3:546.224

Директор М.И. Егорова, научный сотрудник Е.В. Широких,
младший научный сотрудник Я.А. Кретьова
(Российский научно-исследовательский институт сахарной промышленности)
отдел контроля производства и стандартизации.
тел (4712) 53-74-01
E-mail: info@niisp.ru

Director M.I. Egorova, researcher E.V. Shirokikh,
junior researcher Ya.A. Kretova
(The Russian Research Institute of the sugar industry)
Department of production control and standardization.
phone (4712) 53-74-01
E-mail: info@niisp.ru

Методологические аспекты пробоподготовки мелассы при определении содержания диоксида серы

Methodological aspects of molasses sample preparation in sulfur dioxide content determining

Реферат. Меласса охарактеризована как побочный продукт производства сахара из первичного или вторичного сахароносного сырья. Рассмотрены особенности внешнего вида, химического состава, выхода мелассы и направления ее использования в зависимости от вида производства, в котором оно образовано. Показана ценность мелассы, исходя из ее совокупного состава, определяющая направления использования. Приведены объемы образования свекловичной мелассы в России. Охарактеризован рынок потребителей мелассы в России и за рубежом при ее экспорте. Указаны нормативные документы, содержащие требования к качеству и безопасности мелассы, в том числе по содержанию диоксида серы. Приведены данные об аллергенных свойствах серы. Показаны источники появления диоксида серы в мелассе как остаточные количества технологических вспомогательных средств и влияние его уровня на сырьевую ценность мелассы при использовании в биотехнологических процессах и кормопроизводстве. Показана необходимость разработки методики определения содержания диоксида серы в мелассе с целью контроля ее безопасности. Охарактеризован йодометрический метод, нашедший использование в практике определения диоксида серы в продуктах. Отмечено различие мелассы и сахара как объектов йодометрического определения диоксида серы, приводящее к невозможности точно установить точку эквивалентности. Рассмотрены варианты устранения мешающего фона темноокрашенных продуктов, распространенные в аналитической химии. Показаны достоинства и недостатки методов отгонки и маскировки фона при определении диоксида серы в темноокрашенных продуктах. Охарактеризованы методы осветления сахарных растворов в оптических методах контроля. Высказано предположение о предпочтительности их использования в пробоподготовке мелассы для фиксации точки эквивалентности при йодометрическом титровании. Поставлены задачи экспериментальных исследований для разработки алгоритма пробоподготовки мелассы при определении содержания диоксида серы.

Summary. Molasses is characterized as sugar production by-product from primary or secondary sacchariferous raw materials. The features of the appearance, the chemical composition, molasses and exit directions of its use, depending on the type of production, in which it is formed. The value of molasses is demonstrated according to its total composition as well as its use directions. Statistics on beet molasses amounts in Russia is presented. Described consumer market molasses in Russia and abroad with its exports. Shown regulations contain requirements for the quality and safety of molasses, including sulfur dioxide. The data on sulfur allergenic properties are presented. Showing source of the sulfur dioxide in the residual molasses number of processing aids and the impact of its level in the value of raw molasses for use in biotechnological processes and fodder production. The necessity to develop methodology for determining the sulfur dioxide content in the molasses to control its security. The iodometric method, which is used in practice for determination of sulphur dioxide in foods are characterized. Differences molasses and sugar as objects of iodometric determination of sulfur dioxide, which leads to the inability to ascertain the equivalence point. The variants eliminate interfering background of dark-colored foods common in analytical chemistry. Advantages and disadvantages of the background masking and stripping the determination of sulfur dioxide in the dark-colored products. It was characterized by clarifying sugar solutions in optical control methods. The hypothesis about preferability of its use in sample molasses preparation for equivalence point fixation in iodometric titration is suggested. The tasks of experimental research for the development of sample preparation algorithm molasses in determining the content of sulphurous acid.

Ключевые слова: меласса, показатель безопасности, диоксид серы, фон красящих веществ, пробоподготовка

Keywords: molasses, safety record, sulfur dioxide, background coloring agents, sample preparation

© Егорова М.И., Широких Е.В., Кретьова Я.А., 2015

Производство сахара из первичного или вторичного сахароносного сырья сопровождается образованием побочных продуктов, одним из которых является меласса. Меласса представляет собой отделенный при центрифугировании утфеля последней ступени кристаллизации межкристалльный раствор. В зависимости от вида производства, в котором она образована, различают мелассу свекловичную и мелассу тростникового сахара-сырца. Выход мелассы составляет 3,5-4,5 % к массе переработанной сахарной свеклы и 1,5-2,5 % к массе тростникового сахара-сырца.

По внешнему виду меласса – густая вязкая жидкость темно-коричневого цвета со специфическим запахом карамели и меланоидинов, обусловленным присутствием триметиламина и диметилсульфида; с чистотой 56-60 %; pH 6-8 и вязкостью 6-8 Па·с. Она имеет сложный и непостоянный состав, зависящий от сорта, климата зон произрастания, состава почвы, условий и сроков хранения сахарной свеклы и самой мелассы, технологии переработки свеклы и других факторов. Химический состав свекловичной мелассы, кроме сахарозы, определяется химическим составом сахарной свеклы, а именно растворимыми компонентами свекловичного сока, а также зависит от технологических режимов переработки сахарной свеклы, т.к. в нее переходят продукты разложения нативных веществ свеклы и образованные в технологическом потоке (рисунок 1).



Рисунок 1. Химический состав свекловичной мелассы

Химический состав мелассы тростникового сахара-сырца отличается от состава мелассы свекловичной меньшим содержанием сахарозы, большим содержанием редуцирующих веществ, солей кальция, включает альдегиды, эфиры и органические кислоты, она имеет вязкость 6-10 Па·с. Эти отличия обусловлены составом несахаров сырья, применяемой технологией переработки тростникового сахара-сырца.

Среди органических веществ в составе мелассы выделяют группу “сбраживаемых и ферментируемых сахаров” – сумму безазотистых несахаров, которые включают моно- и олигосахариды, органические кислоты (молочную, муравьиную, уксусную, пропионовую, щавелевую, глюциновую, сахариную и др.). Из моносахаридов в мелассе присутствуют редуцирующие вещества – глюкоза и фруктоза, переходящие из сахарной свеклы и образующиеся в результате разложения сахарозы по всему технологическому потоку. Из других моно- и олигосахаридов в мелассе присутствуют психоза, раффиноза, кестоза, арабан и галактан и продукты их расщепления – арабиноза и галактоза, содержание последних увеличивается при переработке гнилой свеклы. Показатель “сбраживаемых и ферментируемых сахаров” считается важным при использовании мелассы в качестве культуральной среды для микроорганизмов.

Азотистые соединения мелассы представлены белковыми веществами, аминокислотами, амидами и азотистыми основаниями. В составе меласс присутствуют 16 аминокислот, в т.ч. глутаминовая, аспарагиновая, лейцин, тирозин, триптофан, фенилаланин, причем многие аминокислоты мелассы являются ценными для человека и животных. Около двух третей азотистых соединений составляет бетаин – триметильное производное глицина, участвующее во многих биохимических процессах в организме и имеющее многостороннее физиологическое значение. Всего же содержание в мелассе азота, усваиваемого дрожжами, составляет от 12 до 20 % общего азота, в то время как для нормальной жизнедеятельности дрожжей достаточно 0,25 % усваиваемого азота.

В состав золы мелассы входят все растворимые вещества сахарной свеклы – калий, натрий, хлор, сера, фосфор, кальций, магний, микроэлементы – бор, медь, цинк, кобальт, марганец, молибден, йод и др.; в ней присутствуют витамин Е и витамины группы В: В₂ – В₆.

Часть органических и минеральных веществ находится в мелассе в коллоидном состоянии, общее их содержание составляет 3-5 % к массе мелассы.

По своему совокупному составу меласса ценна тем, что наряду с высоким содержанием сахара в ней содержатся все вещества, необходимые для нормальной жизнедеятельности грибных микроорганизмов; обладает антиокислительным действием. Эти свойства в основном и определяют направления использования мелассы.

В последние годы в России в связи с увеличением объемов переработки сахарной свеклы до 31-39 млн т возросли объемы образования мелассы, составившие 1,4-1,6 млн т [1]. Основным

потребителем мелассы является внутренний рынок России, где доля использования составляет 53-82 %. Преимущественными направлениями потребления мелассы (рисунок 2) в России являются: производство хлебопекарных дрожжей – 35-40 %, производство комбикормов для скота – 20-25 %, производство этилового спирта – 20-25 %, производство пищевых кислот (в основном лимонной) – 3 %, микробиологическая промышленность – 2 %, прочие, включая производство моторных смесевых марок бензина, дизельного топлива, а также растворителей – 10 %.



Рисунок 2. Направления использования мелассы

Излишек мелассы, невостребованной на внутреннем рынке, до 500-600 тыс. т, экспортируется во многие страны мира. Экспорт мелассы ведется в страны дальнего зарубежья и СНГ, на долю первых приходится около 84% всего экспорта. Основные страны-импортеры: Турция, Вьетнам, Германия, из стран СНГ – Украина, использующие ее в основном для производства хлебопекарных дрожжей, в качестве ингредиента для кормов животных и на производство топливного этанола.

Состав мелассы важен для ее потребителей, поэтому требования к ее качеству и безопасности отражены в нормативной документации: ГОСТ 30561-2013 “Меласса свекловичная. Технические условия” и ГОСТ Р 54902-2012 “Меласса тростникового сахара-сырца”. Стандарты включают требования к органолептическим и физико-химическим показателям мелассы, а также показателям микробиологической и химической безопасности, требования к ее упаковке, маркировке. Специфические требования безопасности мелассы отражены в техническом регламенте Таможенного союза ТР ТС 029-2012 “Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств”. Так, в Приложении 8 “Гигиенические нормативы применения консервантов” ТР ТС 029/2012 приведены сернистая кислота (диоксид серы) и ее соли (Е 220 – Е 228) и указан максимальный уровень содержания диоксида серы в продуктах.

Для продукции сахарной промышленности максимально допустимый уровень диоксида серы в ней составляет: в сахаре 15 мг/кг; других сахарах – 40 мг/кг; мелассе – 70 мг/кг [2].

Как известно, сера является аллергеном – приводит к разрушению витамина В₁, дисульфидных мостиков в белках, что может вызвать нежелательные последствия для человека, отрицательно влияет на астматиков, вызывая сужения бронхов [3]. Поэтому при превышении ее содержания в виде диоксида серы более 10 мг/кг в продуктах питания, информация об этом должна указываться в маркировке.

В сахарном производстве для замедления реакций образования красящих веществ и снижения цветности сахара используют технологические вспомогательные средства, действующим веществом которых являются диоксид серы, сульфиты и гидросульфиты калия и натрия [4]. Глубокая сульфитация (обработка указанными реагентами) может приводить к накоплению избыточного количества сернистого ангидрида в полуфабрикатах, наличию его в сахаре и мелассе, что снижает их сырьевую ценность.

Например, в виноделии диоксид серы выполняет функцию стабилизации биохимических и химических свойств вина, однако высокое его содержание в виноматериалах ведет к связыванию ацетальдегидов, с ухудшением вкусовых качеств вина. При высоком содержании диоксида серы в мелассе блокируются ферменты микроорганизмов, что тормозит биотехнологические процессы, снижает выход готовой продукции, при ухудшении ее качества. При повышенном содержании диоксида серы в кормах животных происходит снижение степени усвояемости белков из кормов, наблюдается замедленное развитие органов животных. Таким образом, достоверная оценка уровня содержания диоксида серы в мелассе становится неотъемлемой частью многих современных производств.

Учитывая изложенное, существует необходимость в разработке методики определения содержания диоксида серы в мелассе с целью контроля ее безопасности. При этом, как известно, в продуктах диоксид серы может содержаться в свободном и связанном видах. Под общим диоксидом серы понимают совокупность разных форм диоксида серы, присутствующих в продукте в свободном или связанном виде. В свободном состоянии диоксид серы находится в форме ангидрида сернистой кислоты, а связанный – в виде солей в форме HSO_3^- и SO_3^{2-} , равновесие этих форм определяется величиной pH и температурой. Иначе говоря, следует определять суммарное содержание всех присутствующих форм диоксида серы в пересчете на диоксид серы [5]. Определение содержания

диоксида серы в мелассе позволит регулировать количество сульфитационного газа, подаваемого на сульфитацию, для достижения необходимых показателей безопасности мелассы, то есть данный анализ будет частью сквозной контрольно-аналитической системы мониторинга безопасности и качества готовой продукции и технологических процессов в производстве сахара. Соответственно, эта методика может быть использована во входном контроле предприятий, использующих мелассу как сырье.

Для обнаружения диоксида серы в практике используется окислительно-восстановительное титрование образцов раствором йода с индикатором крахмалом, который образует с молекулярным йодом йодокрахмальное соединение синего цвета. Методика измерений массовой доли общего диоксида серы в сахаре йодометрическим методом была разработана Российским научно-исследовательским институтом сахарной промышленности [6]. Согласно ей, определение свободного диоксида серы ведется прямым титрованием раствора сахара в кислой среде раствором йода, а связанный диоксид серы при этом предварительно переводится в свободный подщелачиванием пробой раствором гидроксида натрия.

Преимуществом данного метода является доступность чувствительного и обратимого к йоду индикатора, а к недостатку можно отнести низкую устойчивость раствора йода. Однако простота и точность метода йодометрии считается одним из лучших в титриметрии.

Вместе с тем, сахар образует бесцветные прозрачные растворы, в которых точка эквивалентности – перехода окраски в синий цвет – видна отчетливо. Меласса, как отмечено выше, имеет темно-коричневый цвет. И даже при разбавлении навески водой титруемый раствор в колбе обладает окрашенностью от 2 до 4 единиц оптической плотности с оттенками коричневого цвета, что не позволяет точно установить точку эквивалентности. Мешающий фон красящих веществ будет приводить к ошибке определения, снижать достоверность результатов.

Исключить ошибку определения возможно лишь при устранении мешающего фона темноокрашенных продуктов, случаи применения которых в аналитической химии сводятся к следующим:

- метод отгонки, когда определяемую составную часть превращают в летучее соединение и отгоняют при нагревании;

- метод маскировки – характеризуется устранением мешающего фона темноокрашенных компонентов путем создания непосредственно в анализируемой системе такого ее состояния, которое не оказывает побочного влияния.

Метод отгонки применительно к диоксиду серы основан на подкислении образца ортофосфорной кислотой с нагреванием в дистилляционной системе. Высвобождаемый при этом диоксид серы удаляется из системы в приёмник и пропускается через раствор, которым окисляется до серной кислоты. В качестве таких растворов могут использоваться, например, йод или перекись водорода; в последующем для количественного определения диоксида серы устанавливают количество израсходованного окислителя титрованием соответствующими стандартными растворами тиосульфата натрия или гидроксида натрия.

Метод отгонки позволяет с относительно высокой точностью определять в образце анализируемого вещества количественное содержание искомого компонента, он нашел использование в практике технологического контроля в спиртовой и ликерно-водочной промышленности, однако существенным его недостатком является значительная длительность определения [7].

Метод маскировки используют при анализе темноокрашенных растворов вин, виномастеральных, плодовых дистиллятов и соков для промышленной переработки. Он основан на введении в титруемую систему серноокислого бария, суспензия которого во взвешенном состоянии имеет белую окраску. Благодаря этому в титруемой системе превалирует маскирующий темную окраску светлый фон суспензии, что позволяет точно установить точку эквивалентности при титровании раствором йода [8].

Основным преимуществом данного метода является высокая чувствительность, быстрота и простота исследования, а недостатком считается применение соли сульфата бария, которая в больших количествах является ядом для человека.

Одним из специфических анализов сахаросодержащих продуктов является определение в них массовой доли сахарозы. Определение проводится поляриметрическим методом с предварительным осветлением раствора. В качестве осветлителя используют уксуснокислый свинец, а для темноокрашенных растворов – реактив Герлеса, состоящий из двух растворов $Pb(NO_3)_2$ и $NaOH$. За рубежом в качестве осветлителя используют сульфаты и хлориды алюминия. Осветленный раствор мелассы в этом случае имеет меньшую оптическую плотность, что делает возможным его оценку оптическими методами контроля. Предположительно, при соответствующем разбавлении и последующем осветлении раствора мелассы, он будет отвечать критериям приемлемости фиксации точки эквивалентности при йодометрическом титровании.

Среди рассмотренных методов устранения мешающего фона при йодометрическом титровании предпочтительным представляется последний –

осветление мелассы известными в сахарной промышленности осветлителями. Лаборатории сахарных заводов успешно применяют такой метод осветления в анализах более 100 лет, он хорошо себя зарекомендовал, детально отработан, не длителен по времени и может быть применен в программе производственного контроля предприятий других отраслей.

ЛИТЕРАТУРА

1 Пузанова Л.И. и др. Российский и мировой рынок побочных продуктов свеклосахарного производства // Научное обеспечение агропромышленного производства: мат. Междунар. науч.-практ. конф., Курск, 29-31 января 2014 г. Курск: Изд-во КГСХА, 2014. С. 150-154.

2 ТР ТС 029/2012 Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств: утв. Решением № 57 от 20.07.2012 совета Евразийской экономической комиссии, действ. с 01.07.2013. 308 с.

3 Ньето-Рохо Р. и др. Влияние консервантов на выход летучих соединений в красном вине // Продовольственная безопасность и научное обеспечение развития отечественной индустрии конкурентоспособных пищевых ингредиентов: мат. Междунар. науч.-практ. конф., Санкт-Петербург, 24-25 сентября 2015 г. Санкт-Петербург: Свое издательство, 2015. С. 147-149.

4 Беляева Л.И., Лабузова В.Н., Остапенко А.В. Пищевые ингредиенты в технологии сахара: требования технического регламента Таможенного союза // Сахар. 2014. № 10. С. 14-17.

5 Егорова М.И., Милых А.А., Райник В.В. Анализ методов определения диоксида серы в сахаре // Инновационные технологии в пищевой промышленности: мат. XIII Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 1-2 октября 2014 г. Минск: ИВЦ Минфина, 2014. С. 103-106.

6 Милых А.А., Михайличенко М.С. Содержание диоксида серы в сахаре – практические результаты // Пища. Экология. Качество: труды XII Междунар. науч.-практ. конф., Москва, 20-21 марта 2015 г. Т.1. Новосибирск, 2015. С. 590-593.

7 Лебедева М.И. Аналитическая химия: учеб. пособие. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2010. 160 с.

8 ГОСТ Р 51655-2000 Алкогольная продукция и сырье для ее производства. Метод определения массовой концентрации свободного и общего диоксида серы. Введен 01.07.01. М.: Госстандарт России: ИПК Изд-во стандартов, 2000. 7 с.

Таким образом, для разработки методики предстоит выполнить экспериментальные исследования по сравнительной оценке приемов пробоподготовки образцов меласс для йодометрического титрования. Критерием оценки наиболее эффективного метода будет считаться минимизация ресурсов и времени на пробоподготовку с отсутствием влияния на результаты определения.

REFERENCES

1 Puzanova L.I., Kosulin G.S., Ryzhkova E.P. et al. Russian and world markets by-products of sugar beet production. Nauchnoe obespechenie agropromyshlennogo proizvodstva: materialy Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii [The scientific support agricultural production: Materials an International scientific-practical conference], Kursk, 2014. pp 150-154. (In Russ.).

2 TR TS 029/2012 Trebovaniya bezopasnosti pishchevykh dobavok, aromatizatorov i tekhnologicheskikh vspomogatel'nykh sredstv. [Safety of food additives, flavorings and processing aids: approved], 2013. 308 p. (In Russ.).

3 Nieto-Rojo P., Lukin A., Ansin-Aspilikueta K., Kulyov D.H. Effect of preservatives on the yield of volatile compounds in red wine. Prodovol'stvennaya bezopasnost' i nauchnoe obespechenie razvitiya otechestvennoy industrii konkurentosposobnykh pishchevykh ingredientov: materialy Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii [Food security and scientific support for the development of the domestic industry competitive food ingredients: Materials an International scientific-practical conference]. Petersburg, 2015. pp 147-149. (In Russ.).

4 Belyaeva L.I., Labuzova V.N., Ostapenko A.V. Food ingredients in sugar technology: the requirements of technical regulations of the Customs Union. Sakhar. [Sugar], 2014, vol. 3, pp. 14-17. (In Russ.).

5 Egorova M.I., Milykh A.A., Raynik V.V. Analysis methods for the determination of sulfur dioxide in sugar. Innovatsionnye tekhnologii v pishchevoy promyshlennosti: materialy XIII Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii [Innovative technologies in the food industry: Materials XIII International scientific-practical conference]. Minsk, 2014. pp 103-106. (In Russ.).

6 Milykh A.A., Mihalechenko M.S. The content of sulfur dioxide in sugar - practical results. Pishcha. Ekologiya. Kachestvo: trudy XII Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii [Food. Ecology. Quality: Proceedings of the XII International scientific-practical conference]. Moscow, 2015 no 1. pp 590-593. (In Russ.).

7 Lebedeva M.I. Analiticheskaya khimiya. [Analytical chemistry]. Tambov, Tambov. gos. tekhn. un-ta, 2010. 160 p. (In Russ.).

8 GOST R 51655-2000. Alkogol'naya produktsiya i syr'ye dlya ee proizvodstva. Metod opredele-niya massovoy kontsentratsii svobodnogo i obshchego dioksida sery [The alcohol production and raw material for it producing. Method for determination of free and total sulphurous acid]. Moscow, IPK izdatel'stvo standartov, 2000. 7 p. (In Russ.).