

**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU  
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

**Mira Tucaković**

**SPRJEČAVANJE NASTANKA BOJE TIJEKOM PROIZVODNJE BIJELOG  
ŠEĆERA**

**SPECIJALISTIČKI RAD**

**Osijek, rujan, 2016.**

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku  
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek  
Zavod za prehrambene tehnologije  
Katedra za tehnologiju ugljikohidrata  
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

**Poslijediplomski specijalistički studij Sigurnost i kvaliteta hrane****Znanstveno područje:** Biotehničke znanosti**Znanstveno polje:** Prehrambena tehnologija**Nastavni predmet:** Dostignuća u tehnologiji namirnica biljnog podrijetla s elementima HACCP-a I**Tema rada** prihvaćena je na V. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, u akademskoj godini 2015./2016., održanoj 26. veljače 2016.**Mentor:** prof. dr. sc. *Drago Šubarić***Sprječavanje nastanka boje tijekom proizvodnje bijelog šećera***Mira Tucaković, 12/S-05*

**Sažetak:** Do promjene boje tijekom prerade šećerne repe dolazi se na dva načina: enzimski i neenzimski. Enzimsko posmeđivanje odvija se odmah nakon rezanja repe, pri čemu u kontakt dolaze enzim (polifenol-oksidaza), kisik iz zraka i supstrat (monofenoli ili orto-difenoli), pri čemu nastaju orto-kinoni, a kao krajnji proizvodi nastaju melanini. Neenzimskim putem nastaju tamno obojeni produkti, prije svega u Maillardovim reakcijama (reakcija reducirajućih šećera i amino spojeva) i reakcijama degradacije šećera katalizirane kiselinama ili lužinama i pri visokim temperaturama. Na boju soka, tijekom prerade šećerne repe, kao i boju samoga šećera, može se, manje ili više uspješno, utjecati primjenom različitih sredstava, a jedan je od najčešće korištenih sumporov dioksid.

Cilj je ovoga rada utvrditi utjecaj dodatka sumporovog dioksida na sprječavanje promjene boje soka tijekom prerade šećerne repe, a time i na boju šećera te na udio navedenog spoja u šećeru kao i promjenu udjela tijekom skladištenja bijelog šećera. U tu svrhu, provedeno je praćenje promjene boje soka i šećera (otopina i kristal) ovisno o dodatku SO<sub>2</sub> te udjelu SO<sub>2</sub> u šećeru odmah nakon proizvodnje i nakon godine dana skladištenja šećera. U istraživanju su korištene standardne ICUMSA (eng. *International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis*) metode.

**Ključne riječi:** šećerna repa, sumporni dioksid, boja**Rad sadrži:** 47 stranica  
5 slika  
10 tablica  
0 priloga  
32 literaturne reference**Jezik izvornika:** hrvatski**Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu specijalističkog rada:**

- |   |               |
|---|---------------|
| 1. izv. prof. dr. sc. <i>Jurislav Babić</i>     | predsjednik   |
| 2. prof. dr. sc. <i>Drago Šubarić</i>           | član-mentor   |
| 3. izv. prof. dr. sc. <i>Đurđica Ačkar</i>      | član          |
| 4. izv. prof. dr. sc. <i>Borislav Miličević</i> | zamjena člana |

**Datum obrane:** 20. rujna 2016.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u** Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek **te u elektroničkom (pdf format) obliku u** Gradskoj i sveučilišnoj knjižnici Osijek.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

POSTGRADUATE SPECIALIST THESIS

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek  
Faculty of Food Technology Osijek  
Department of Food Technologies  
Subdepartment of Carbohydrates Technology  
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

### Postgraduate specialist study Food Safety and Quality

**Scientific area:** Biotechnical sciences

**Scientific field:** Food technology

**Course title:** Advances in technology of food of plant origin with elements of HACCP I

**Thesis subject** was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session V. held on February 26, 2016

**Mentor:** *Drago Šubarić*, PhD, prof.

### Prevention of color formation during the production of white sugar

*Mira Tucaković*, 12/S-05

**Summary:** The change in color during sugar beet processing comes in two ways: enzymatic and non-enzymatic. Enzymatic browning takes place immediately after cutting beet, wherein the enzyme (polyphenol oxidase), oxygen from the air and the substrate (monophenols or ortho-diphenols) come into contact, creating an ortho-quinones, and the final products formed melanin. Non-enzymatic browning generated dark colored products, primarily in the Maillard reactions (reactions of reducing sugars and amino compounds) and reactions of sugar degradation catalysed by acids or alkalis at high temperatures. On the color of juice during the processing of sugar beet, as well as on color of sugar, can be, more or less successfully influenced with application of different agents, where one of the most commonly used is sulfur dioxide.

The aim of this study was to determine the effect of the addition of sulfur dioxide to prevent color changes of juice during the sugar beet processing, and thus the color of the sugar, and the proportion of this compound in the sugar as well as the change in its ratio during storage of white sugar. For this purpose, the monitoring of color changes of juice and sugar (solution and crystal), depending on the addition of SO<sub>2</sub>, and SO<sub>2</sub> proportion in the sugar immediately after manufacture and after one year of storage sugars, was conducted. In the study standard ICUMSA (eng. International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis) methods were used.

**Key words:** sugar beet, sulfur dioxide, color

**Thesis contains:** 47 pages  
5 figures  
10 tables  
0 supplements  
32 references

**Original in:** Croatian

### Defense committee:

- |   |              |
|---|--------------|
| 1. <i>Jurislav Babić</i> , PhD, associate prof.     | chair person |
| 2. <i>Drago Šubarić</i> , PhD, prof.                | supervisor   |
| 3. <i>Đurđica Ačkar</i> , PhD, associate prof.      | member       |
| 4. <i>Borislav Miličević</i> , PhD, associate prof. | stand-in     |

**Defense date:** September 20, 2016

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in** Library of the Faculty of Food Technology Osijek and in electronic (pdf format) version in City and University Library Osijek.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Dragi Šubariću i članovima Katedre za tehnologiju ugljikohidrata te Upravi i mojim suradnicama u Sladorani d. o. o. Županja na pomoći i podršci pri izradi mog specijalističkog rada.

## Sadržaj

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. OPIS TEHNOLOŠKOG PROCESA PROIZVODNJE ŠEĆERA IZ ŠEĆERNE REPE.....</b>	<b>4</b>
2.1.1. Čišćenje i pranje šećerne repe.....	4
2.1.2. Rezanje šećerne repe .....	4
2.1.3. Ekstrakcija šećera iz repinih rezanaca .....	6
2.1.4. Čišćenje difuznog soka.....	6
2.1.5. Uparavanje rijetkog soka .....	10
2.1.6. Kristalizacija šećera.....	11
<b>2.2. KEMIJSKI PROCESI KOJI UTJEČU NA RAZVOJ BOJE.....</b>	<b>12</b>
2.2.1. Neenzimsko posmeđivanje.....	14
2.2.2. Enzimsko posmeđivanje .....	18
<b>2.3. SPRJEČAVANJE NASTAJANJA OBOJENIH SPOJEVA.....</b>	<b>19</b>
2.3.1. Sumporni dioksid .....	19
2.3.2. Vodikov peroksid .....	20
2.3.3. Drugi načini kontrole i sprječavanja nastanka obojenih spojeva .....	20
<b>2.4. LABORATORIJSKA KONTROLA ŠEĆERA .....</b>	<b>21</b>
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO.....</b>	<b>23</b>
<b>3.1. ZADATAK.....</b>	<b>24</b>
<b>3.2. MATERIJAL I METODE.....</b>	<b>24</b>
3.2.1. Tip boje (ICUMSA GS 2/3-1) (Braunschweig metoda).....	24
3.2.2. Boja otopine (ICUMSA, GS 2/3-10).....	25
3.2.3. Određivanje sulfita u bijelom šećeru kolorimetrijskom metodom s rozanilinom (ICUMSA, GS 2/1/7/9-33).....	26
3.2.4. Ostale metode kontrole kvalitete šećera .....	26
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>29</b>
<b>4.1. REZULTATI ANALIZE ŠEĆERA BEZ DODAVANJA SO<sub>2</sub> U PROCESU.....</b>	<b>30</b>
<b>4.2. REZULTATI ANALIZE ŠEĆERA NAKON DODAVANJA SO<sub>2</sub>.....</b>	<b>31</b>
<b>4.3. BOJA ŠEĆERA NAKON SKLADIŠTENJA.....</b>	<b>40</b>
<b>5. ZAKLJUČCI .....</b>	<b>42</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>44</b>

## **1. UVOD**

Tradicija proizvodnje šećera u Republici Hrvatskoj duga je preko 100 godina i danas predstavlja najprofitabilniju poljoprivredno-prehrambenu proizvodnju, a šećer glavni izvozni proizvod u ukupnom izvozu hrane. Dnevni kapacitet prerade triju hrvatskih šećerana iznosi oko 20 400 tona šećerne repe. Proizvodnja je šećera općenito suočena s brojnim izazovima, od poremećaja na tržištu ratarskih proizvoda i nafte, klimatskih promjena te promjene cijene šećera.

Iako je šećer jednostavan proizvod (saharoza), brojni su parametri koji utječu na kvalitetu i povećanje iskorištenja proizvodnje, u cilju čega su se tijekom dvaju stoljeća proizvodnje šećera unaprjeđivali procesi proizvodnje šećera.

Kada se govori o kvaliteti šećera, boja je jedno od bitnijih svojstava kvalitete te se procesi koji dovode do promjene boje (enzimski i neenzimski), tijekom proizvodnje šećera, nastoje svesti na što manju mjeru, a produkti posmeđivanja što učinkovitije ukloniti. Brojni se istraživači bave bojom šećera. Danas je poznato da boja šećera potječe od sljedećih skupina spojeva: biljnih pigmenata, melanoidina, karamela i produkata alkalne razgradnje fruktoze. Zadnje tri skupine spojeva nastaju tijekom proizvodnje šećera i na njih se u manjoj ili većoj mjeri može utjecati primjenom (odabirom) tehnoloških postupaka i različitih pomoćnih sredstava u proizvodnji.

Melanoidini nastaju u reakcijama neenzimskog posmeđivanja (Maillardove reakcije) pri čemu reagiraju reducirajući šećeri i amino spojevi u uvjetima visokih temperatura i visokih udjela suhe tvari. Karamel nastaje kao proizvod termičke degradacije saharoze, visoke je molekularne mase koja ovisi o vremenu i temperaturi. Produkti su alkalne razgradnje fruktoze (u manjoj mjeri i glukoze) smeđe boje i kisele prirode uslijed čega dovode do inverzije saharoze, a time i dodatnog nastanka obojenih produkata.

Da bi se umanjio nastanak boje tijekom prerade šećerne repe, koriste se različiti dodatci i intervencije u tehnologiji, sve u cilju dobivanja sigurnog i kvalitetnog proizvoda te povećanja iskorištenja u postupku proizvodnje šećera.

Cilj je ovoga rada utvrditi utjecaj dodatka sumporovog dioksida na sprječavanje promjene boje soka tijekom prerade šećerne repe, a time i na boju šećera te na udio navedenog spoja u šećeru kao i promjenu udjela tijekom skladištenja bijelog šećera.

## **2. TEORIJSKI DIO**



## 2.1. OPIS TEHNOLOŠKOG PROCESA PROIZVODNJE ŠEĆERA IZ ŠEĆERNE REPE

### 2.1.1. Čišćenje i pranje šećerne repe

Priprema šećerne repe za proces proizvodnje šećera započinje izdvajanjem nečistoća kao što su: zemlja, pijesak, kamenje, lišće i trava. Već kod istovara repe i transporta do skladišta, uklanja se dio nečistoća. Na dijelu kinete, ispred pumpe, ugrađen je separator kamena i lišća. U separatoru kamena odvajaju se svi specifično teži komadi iz suspenzije, kao što su: kamen, komadi zemlje, pijesak, metalni predmeti i dr. Separator kamena radi na principu protustrujne separacije u vodenom stupu, koji nastaje ubacivanjem vode kroz otvor na dnu kinete (Šušić i Guralj, 1965.; Petrov, 1980.).

Plivajuće nečistoće odvajaju se pomoću grablji na hvatačima trave koji su uronjeni u vodu i kreću se suprotno toku kretanja šećerne repe.

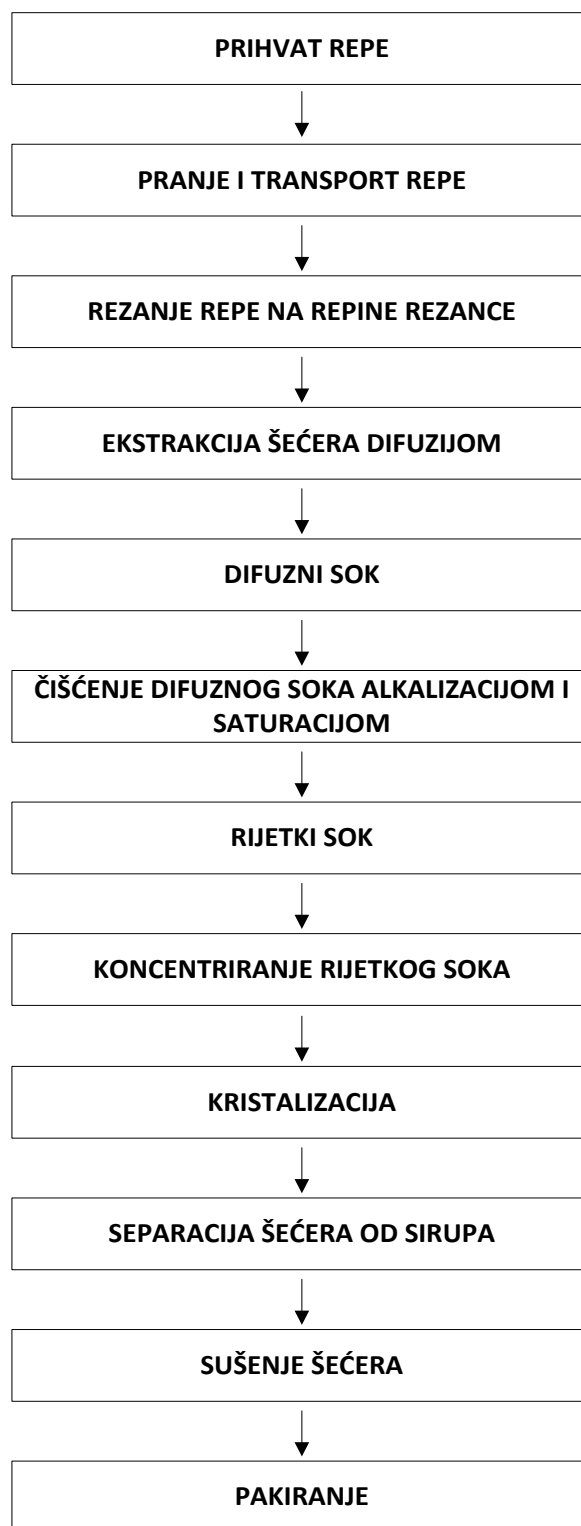
Šećerna se repa diže pomoću centrifugalne repne pumpe iz kinete do uređaja za pranje. Prije ulaska u uređaj za pranje, repa se odvaja od otpadne vode na rotirajućim gumenim valjcima. Uređaji za pranje repe najčešće su u obliku korita ili rotirajućeg bubnja. U uređajima za pranje voda struji suprotno od kretanja repe. Osim odstranjenja nečistoća, zadatak je pranja da oštećenja repe, kao i gubitci šećera, budu minimalni.

U završnoj fazi pranja odstranjuju se lake i teške primjese, kao i zemlja koja je prilijepljena za površinu repe. Prije transporta u koš rezalice, repa se ispiru vodenom otopinom dezinficijensa, a zatim se cijedi.

### 2.1.2. Rezanje šećerne repe

Pravilno je rezanje jedna od ključnih točaka za dobru proizvodnju. Repa se reže u rezance krovnog oblika koji osigurava maksimalnu površinu, teksturu i poroznost nasipnog sloja repe, što osigurava tehnološki najpovoljnije uvjete za ekstrakciju šećera. Najzastupljenije su vertikalne rezalice s horizontalno postavljenom rotirajućom pločom s noževima. O kvaliteti dobivenih rezanaca ovisi kvaliteta soka, njihova tehnološka prerada te iskorištenje. Kvaliteta rezanca određuje se na temelju dvaju pokazatelja, *Silinovog* i *Švedskog* broja. Laboratorij pravi dnevni izvještaj o kvaliteti rezanaca te se na temelju toga primjenjuju potrebne mjere (npr. izmjena noževa, vrsta noževa i visina noževa). Rezanci šećerne repe, iz lijevka ispod

rezalice, transportiraju se transportnom trakom do difuzera. Na transportnoj traci ugrađena je vaga kojom se registrira masa rezanaca na traci i količina ukupno prerađene šećerne repe. Ovaj podatak koristi se za bilanciranje ukupno unesene repe u proces prerade (Petrov, 1980.).



**Slika 1** Blok shema proizvodnje šećera iz šećerne repe

### 2.1.3. Ekstrakcija šećera iz repinih rezanaca

Proces ekstrakcije odvija se najčešće kontinuirano u horizontalnim (DdS-difuzer) ili vertikalnim (BMA-difuzer) uređajima. Proces difuzije izvodi se u protustrujnom toku rezanaca i vode. Da bi se omogućio proces difuzije, rezanci se moraju zagrijati na temperaturu 65 – 75 °C da bi se omogućio proces plazmolize, odnosno denaturacije proteina protoplazme i na taj način omogućio prijelaz saharoze iz stanica šećerne repe u vodu. Optimalne su karakteristike vode za ekstrakciju: pH 5,5 – 6, a tvrdoća mala ili srednja. Time se smanjuje količina mulja u muljnom soku i količina koloida u vodi od prešanja rezanaca.

Dio soka koji zaostaje u izluženim rezancima poslije izlaska iz difuzera, vraća se u difuziju nakon prešanja rezanaca kao voda od prešanja. Sok od prešanja rezanaca sadrži krute i koloidne čestice koje se uklanjaju filtracijom. U soku od prešanja mogu se brzo razviti termofilne bakterije te se on sterilizira zagrijavanjem na 90 °C nekoliko minuta prije uvođenja u ekstraktor.

Repini rezanci nakon postupka prešanja idu na sušenje, a potom na peletiranje ili se pneumatski transportiraju u skladište suhog rezanca u rasutom stanju. Kao takvi, zajedno s melasom predstavljaju jedan od dva najznačajnija nusproizvoda proizvodnje šećera iz šećerne repe. Dobiveni difuzni sok s 13 – 16 % suhe tvari preko sita na donjoj strani difuzera ide dalje na čišćenje (Šušić i Guralj, 1965.; Petrov, 1980.).

### 2.1.4. Čišćenje difuznog soka

Difuzni sok dobiven ekstrakcijom zakiseljene vode iz svježeg rezanca šećerne repe sadrži u sebi mehaničke i kemijske nečistoće koje bi otežale dalju preradu i smanjile iskorištenje šećera te njegovu kvalitetu.

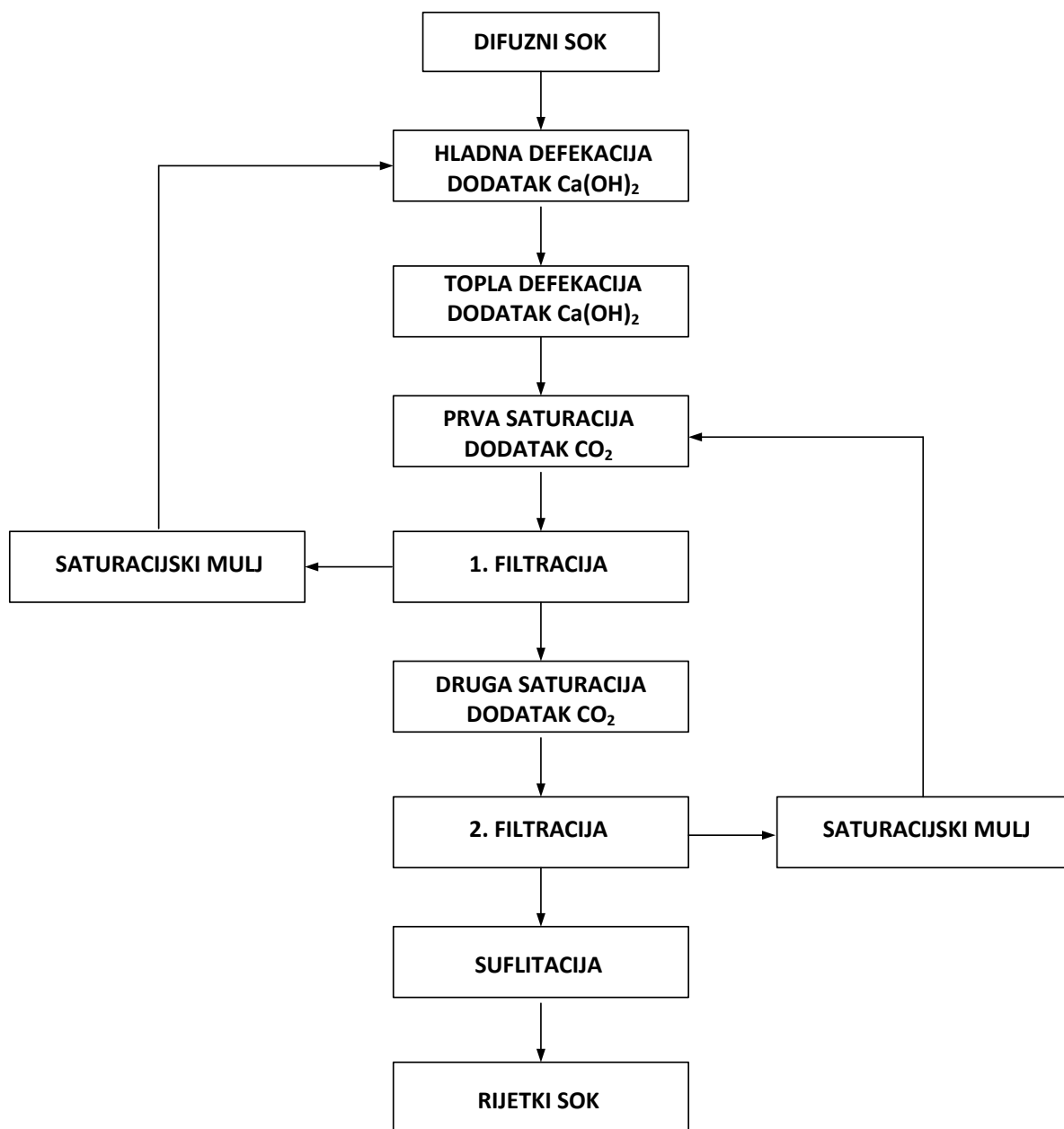
Cilj čišćenja difuznog soka je uklanjanje svih otopljenih nešećera i suspendiranih nečistoća te dobivanje termostabilnog soka koji se pri daljnjoj termičkoj obradi (uparavanju i kristalizaciji) neće mijenjati (Petrov, 1980.).

To uključuje sljedeće:

- potpuno uklanjanje svih suspendiranih nečistoća (zemlje, pijeska i dr.),
- uklanjanje proteina, pektina, dekstrana i obojenih tvari,
- maksimalno uklanjanje nešećera iz soka (K- i Na-soli),
- neutralizaciju kiselina,
- povećanje pH kako ne bi došlo do inverzije saharoze pri zagrijavanju,
- uklanjanje iona Fe, Al, Mg koji se prilikom uparavanja mogu istaložiti na ogrjevnim površinama,
- razgradnju reducirajućih šećera te
- uklanjanje saponina koji uzrokuju pjenjenje soka što otežava uparavanje i kristalizaciju.

Postupak čišćenja difuznog soka dijeli se na:

1. Mehaničko čišćenje – uklanjanje suspendiranih nečistoća mehaničkim putem (propuštanje preko odvajača mrva);
2. Kemijsko čišćenje:
  - predalkalizacija (preddefekacija),
  - alkalizacija (defekacija),
  - prva saturacija,
  - filtracija,
  - druga saturacija,
  - završna filtracija,
  - sulfitacija (Petrov i Milovanović, 1980.).



Slika 2 Tehnološka shema čišćenja difuznog soka

#### 2.1.4.1. Predalkalizacija i alkalizacija

Postupak se provodi *krečnim mlijekom* (suspenzijom kalcij hidroksida – Ca(OH)<sub>2</sub> u vodi) i povratnim karbonatnim muljem. Cilj je postupka taloženje teško topljivih kalcijevih soli te koagulacija koloidno otopljenih nešećera uz optimalnu aglomeraciju izdvojenih koloidnih čestica. Suspenzija kalcij hidroksida dobije se miješanjem kalcij oksida (CaO) s vodom, a on se dobije termičkom razgradnjom CaCO<sub>3</sub> pri čemu, osim CaO, nastaje i CO<sub>2</sub> koji se koristi u postupku saturacije difuznog soka.

Predalkalizacija može se provesti u hladnom i toplom soku. Međutim, u praksi se provodi češće u hladnom. Ona se provodi tako da se difuznom soku, čija je temperatura 35 – 40 °C, doda optimalna količina CaO (oko 0,2 %), pri čemu se postiže pH 10,8 – 11,2.

Alkalizacija predstavlja drugu fazu dodavanja  $\text{Ca(OH)}_2$  u kojoj se predalkaliziranim soku dodaje krečno mlijeko u količini koja sadrži 1 – 2 % CaO na masu repe, pri temperaturi 80 – 85 °C. Uobičajen je naziv ove faze „glavna alkalizacija“. Tijekom alkalizacije odvijaju se reakcije kao i na predalkalizaciji, a pod djelovanjem viška  $\text{Ca(OH)}_2$ , dolazi do reakcija razgradnje koje neznatno smanjuju koeficijent čistoće i to najprije zbog povećanja količine topljivih kalcijevih soli i obojenosti soka u odnosu na predefekaciju.

### **2.1.4.2. Prva saturacija**

Cilj je postupka prevođenje kalcijevog hidroksida ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) u kalcijev karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) uvođenjem saturacionog plina ( $\text{CO}_2$ ) u alkalizirani sok. Saturacijski se plin dodaje u zagrijani difuzni sok (na oko 90 °C) dok se ne postignu optimalni uvjeti prve saturacije (pH 10,8 – 11). Vrijeme trajanja saturacije iznosi 7 – 10 minuta. Nakon završetka prve saturacije difuzni sok prelazi u suspenziju koja se sastoji od  $\text{CaCO}_3$  (55 – 60 %), organskih spojeva (10 – 15 %) i vode. Slijedi uklanjanje krutih čestica (saturacijski mulj) od soka pomoću dekantera ili naplavnih filtera.

### **2.1.4.3. Druga saturacija**

Nakon filtracije soka prve saturacije, u postupku druge saturacije, vrši se zagrijavanje soka te se pomoću  $\text{CO}_2$  izdvaja preostali  $\text{Ca(OH)}_2$  uz istovremeno smanjivanje preostalih kalcijevih soli, budući da se one mogu inkrustirati na cijevi otparne stanice, a ujedno otežavaju kristalizaciju saharoze. Optimalni alkalitet soka iznosi 0,021 % CaO jer se tada u otopini nalazi najmanja količina Ca-soli.

Temperatura soka na drugoj saturaciji ima poseban značaj zato što bikarbonati kalcija i alkalijevih metala prelaze u karbonate. Na taj način održavanje visoke temperature soka na drugoj saturaciji predstavlja najbolju metodu za sprječavanje nastajanja bikarbonata u otopini i dobivanje presaturiranog soka. Ovo je razlog zbog čega se sok prije druge saturacije zagrijava na 100 do 102 °C. Da bi se bikarbonati sigurno razgradili, obično se sok i nakon druge saturacije zagrijava na temperaturu iznad 100 °C i tek tada odlazi na filtraciju.

### 2.1.4.4. Sulfitacija

Zbog sprječavanja oksidacije i nastajanja termolabilnih produkata tijekom otparavanja u filtrat druge saturacije dozira se SO<sub>2</sub>. U vodi SO<sub>2</sub> plin daje sulfitne ione (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) koji su jako reducirajuće sredstvo i koji reduciraju obojene tvari soka te se tako znatno smanjuje obojenost soka. Sulfitacija rijetkog soka ima prednost jer se ne ograničava samo na smanjenje obojenosti soka, nego djeluje pozitivno i u smislu sprječavanja kasnijeg povećanja obojenosti soka tijekom uparavanja. Osim smanjenja obojenosti, sumporna kiselina snižava alkalitet soka jer prisutni alkalni karbonati prelaze u manje alkalne sulfite. Sniženje se alkaliteta pri sulfitaciji smatra korisnom reakcijom u proizvodnji šećera jer se pritom snižava i viskoznost sirupa, što olakšava kristalizaciju saharoze i odvajanje od matičnog sirupa. Nakon sulfitacije rijetki sok bi trebao imati pH oko 8,5 s minimumom 7,5 (Petrov i Milovanović, 1980.).

### 2.1.5. Uparavanje rijetkog soka

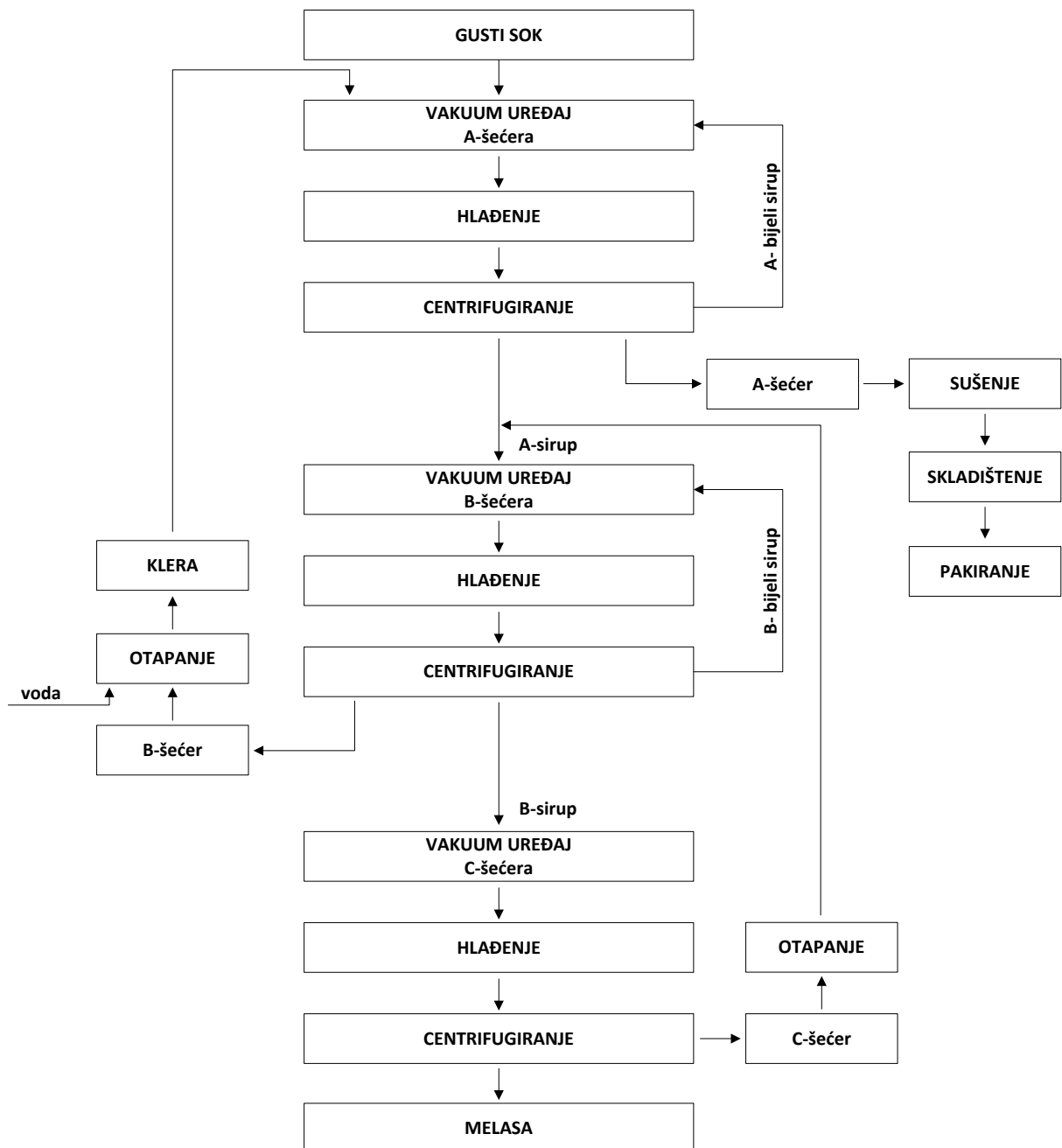
S obzirom na kvalitetu repe te održavanje željenog izluženja svježih rezanaca na 100 kg repe, obično se dobiva 120 kg očišćenog rijetkog soka. Sadržaj suhe tvari u ovom soku kreće se 12 – 16 %, a kvocijent čistoće 85 – 91 % u ovisnosti kvalitete šećerne repe kao ulazne sirovine. Da bi se iz očišćenog soka kristalizacijom dobila saharoza, potrebno je sok ugustiti uparavanjem. U šećeranama se ovo radi u dvjema fazama. U prvoj fazi ugušćivanja, uparavanjem se vode sok ugušćuje u uparnoj stanici do koncentracije 61 – 70 % s. tv. U ovoj fazi ne dolazi do kristalizacije šećera. Nakon dopunskog čišćenja i filtracije gusti se sok, u drugoj fazi, ukuhava pri čemu šećer kristalizira.

Prema troškovima energija je druga po redu u proizvodnji šećera (prvi je sirovina), stoga se potrošnja pare nastoji svesti na minimum. Najveći se dio pare troši tijekom uparavanja rijetkog soka zbog čega se koriste sustavi s višestrukim korištenjem pare. Sustavi s višestrukim korištenjem pare sastoje se od tri do šest stupnjeva, s tim da prvi stupnjevi sadrže dva ili tri uparivača. Kod sustava s višestrukim korištenjem pare, samo se u prvi stupanj dovodi ogrjevna para, dok se ostali stupnjevi zagrijavaju parom nastalom isparavanjem vode iz prethodnog stupnja. Za uparavanje soka najčešće se koriste sustavi „Robert-ovih“ uparivača i uparivača s padajućim filmom.

Tijekom uparavanja soka dolazi do određenih kemijskih promjena u soku:

- promjena alkaliteta soka,
- taloženje komponenti soka te
- razgradnja šećera i povećanje obojenosti soka.

### 2.1.6. Kristalizacija šećera



**Slika 3** Tehnološka shema kristalizacije šećera kuhanjem u trima stupnjevima



Zadatak je kristalizacije izdvajanje otopljenog šećera u obliku kristala. Kontinuiranim uparavanjem, rijetki se sok koncentrira u gusti, dok se kristalizacija, do koje dolazi daljnjim uparavanjem, provodi diskontinuirano u vakuum aparatima. Ukuhavanjem gustog soka do koncentracije od oko 92 °Bx nastaje smjesa kristala šećera kao čvrste faze i matičnog sirupa kao tekuće faze, koja se naziva šećerovina. Matični sirup sadrži dio šećera te sve nešećere iz gustog soka.

Da bi se maksimalno iskoristio šećer iz dobivene šećerovine, ista se kuha u 3 stupnja kristalizacije (A, B i C – produkt). Kada se dobije matični sirup iz kojeg se više šećer ne može kristalizirati dobije se melasa (Šušić i Guralj, 1965.; Petrov, 1980.).

Postupak se kristalizacije i izdvajanja šećera sastoji od sljedećih faza:

- ugušćivanje,
- unošenje centara kristalizacije u sirup,
- rast kristala,
- dokuhavanje, stezanje i ispuštanje šećerovine,
- produženje kristalizacije šećerovine u hladnjačama,
- centrifugiranje.

Nakon izdvajanja na centrifugama šećer sadrži 0,5 – 2,5 % vode te se prije pakiranja i skladištenja mora osušiti do udjela vlage od 0,03 % i ohladiti do temperature od 30 °C.

### 2.2. KEMIJSKI PROCESI KOJI UTJEČU NA RAZVOJ BOJE

Iako u znatnoj mjeri bezbojan, bijeli šećer industrijski proizveden iz šećerne repe (ili šećerne trske) sadrži sastojke koji daju gotovo neprimjetan trag boja na šećeru, uglavnom žutih i smeđih. Pojedini kupci zahtijevaju da šećer koji kupuju ima iznimno male količine ovih *stranih* boja. Da bi udovoljili njihovim potrebama, proizvođači moraju pronaći ekonomične načine proizvodnje bijelog šećera koji se može proizvesti bez obzira na kvalitetu sirovine te osigurati da je njegova boja prihvatljiva do vremena otpreme do kupca, nakon proizvodnje kada biva skladišten.

Obojene tvari tijekom proizvodnje šećera nastaju neenzimskim i enzimskim reakcijama. Budući da šećerna repa nije obojena, a prilikom izdvajanja soka iz repinih reznaca dolazi do obojenja, može se zaključiti kako repa sadrži tvari koje pod utjecajem kisika oksidiraju u obojene komponente. Da bi došlo do enzimskih reakcija, mora doći do oštećenja stanične stijenke, budući da se enzimi nalaze u citoplazmi, a spojevi iz kojih nastaju obojene su tvari u vakuolama. Budući da je sok šećerne repe bogat aminokiselinama, proteinima i peptidima, te može biti formirano jako puno spojeva tijekom degradacije šećera postoje bezgranične mogućnosti formiranja melanina, karamela i melanoidina složenih struktura (Shore i sur., 1984.).

Do enzimskog posmeđivanja dolazi tijekom:

- transporta i skladištenja ukoliko dolazi do oštećenja repe,
- nakon rezanja repe na rezance i
- tijekom ekstrakcije reznaca.

Do neenzimskog posmeđivanja može doći tijekom cijelog procesa proizvodnje:

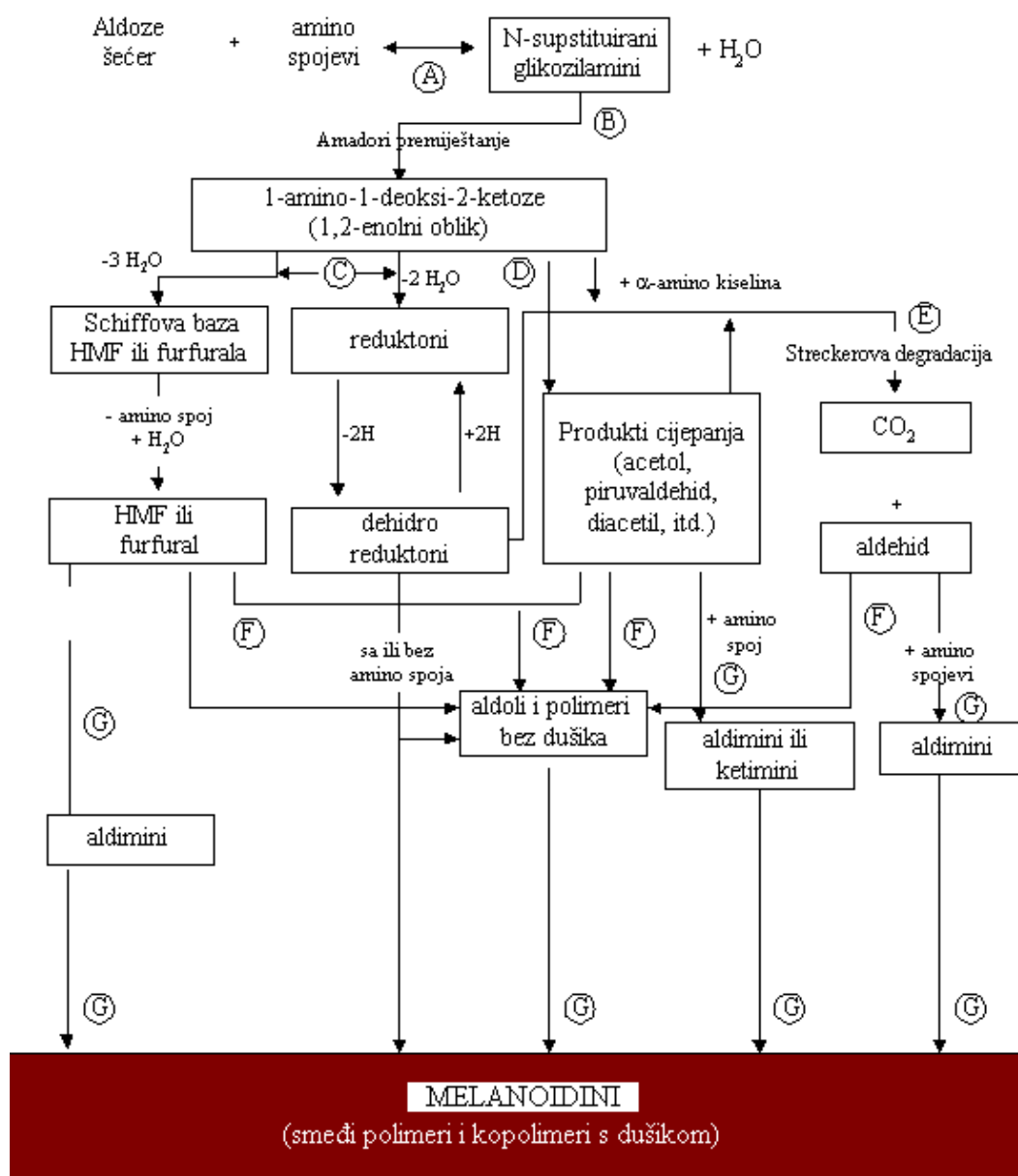
- ekstrakcije reznaca,
- čišćenja soka,
- uparavanja,
- kristalizacije,
- sušenja šećera i
- skladištenja šećera (Šubarić i sur., 2011.).

**Tablica 1** Vrste spojeva koji daju obojenje šećeru

Skupina spojeva	Način na koji djeluju
Fenoli	Bezbojni do žuti prekursori; potamnjaju pri višim pH vrijednostima; autooksidiraju u žute i smeđe polimere
Karamel	Produkt termičke razgradnje saharoze
Alkalni spojevi	Alkalni produkti degradacije šećera; degradacija slična karamelu; najreaktivnija je fruktoza
Melanoidini	Produkti reakcije aminokiselina s reducirajućim šećerima
Melanini	Produkti reakcija aminokiselina s fenolima; vrlo tamni; također crni produkti enzimske oksidacije fenola

### 2.2.1. Neenzimsko posmeđivanje

Postoje dvije glavne vrste bojila koje se stvaraju neenzimski: melanoidini i karamel. Melanoidini (Maillardovi produkti) su tamnosmeđi ili crni amorfni nezasićeni polimeri nastali reakcijom reducirajućih šećera (npr. glukoze i fruktoze) sa spojevima koji sadrže amino skupine. Maillardove su reakcije jedne od najvažnijih kemijskih reakcija u području kemije hrane. Maillardova je reakcija niz reakcija tijekom kojih nastaju mnogobrojni produkti, od kojih neki, iako su u tragovima, mogu imati bitnu ulogu u svojstvima proizvoda, mirisu, okusu i boji. Dominantni parametri koji igraju ulogu za nastanak ovih reakcija su koncentracija reaktanata, temperatura, pH vrijednost i vrijeme reakcije (Šubarić i sur., 2011.).



**A- šećer - amin kondenzacija; B- Amadori premiještanje; C- dehidratacija šećera; D- cijepanje šećera; E- Streckerova degradacija dijela aminokiselina; F- aldolna kondenzacija; G- aldehid-amin polimerizacija i tvorba heterocikličkih spojeva s dušikom**

**Slika 4** Reakcije neenzimskog posmeđivanja (Šubarić, 1999.)

Početno, bezbojno stanje reakcije obuhvaća amino-šećernu kondenzaciju i Amadori premiještanje. Stupanj razgradnje produkata Amadorijevog premiještanja uvelike ovisi o pH. Ovi spojevi stabilni su satima u kiselim uvjetima, čak i pri temperaturi 98 °C, pri pH = 7 razgrađuju se u roku 3 sata, a pri alkalnim se uvjetima degradacija odvija vrlo brzo s cijepanjem lanaca. Intermedijarno stanje sastoji se od dehidratacije, fragmentacije i Streckerovih degradacijskih reakcija koje proizvode bezbojne ili žute produkte (Van der Poel i sur., 1998.; Šubarić, 1999.). Završno stanje uključuje aldolnu kondenzaciju praćenu aldehid-

amino kondenzacijom i formiranjem heterocikličkih dušičnih spojeva koji su jako obojeni. Reakcije ciklizacije, dehidratacije, izomerizacije i kondenzacije, dovode do formiranja smeđih dušikovih polimera i kopolimera, poznatih kao melanoidini (Coca i sur., 2004.). Nastajanje je melanoidina od značaja ne samo za industriju šećera, već i za mnoge druge prehrambene industrije (prerada voća i povrća, pekarska industrija...).

Pri niskim koncentracijama reaktanata i neutralnim ili blago kiselim uvjetima, Maillardove reakcije mogu biti zanemarene. Formiranje je boje pod takvim uvjetima uglavnom povezano s formiranjem melanina. Pri niskim koncentracijama i alkalnim uvjetima (čišćenje soka), reakcije su posmeđivanja također manje važnosti u usporedbi s degradacijom monosaharida.

Pri visokim koncentracijama reaktanata, alkalnim uvjetima i povišenim temperaturama (uparavanje, kristalizacija), Maillardove reakcije su od veće važnosti (Van der Poel i sur., 1998.). Do neenzimskog posmeđivanja može doći tijekom cijelog procesa proizvodnje: ekstrakcije rezanaca, čišćenja soka, uparavanja, kristalizacije, sušenja šećera i skladištenja šećera (Šubarić i sur., 2011.).

Godshall i sur. (1991.) u svom istraživanju navode kako su prekursori obojenja pronađeni u filmu oko kristala (63,7 % od ukupnih amino spojeva i 43,5 % od ukupnih polifenola). Oni uzrokuju obojenja šećera, osobito kod skladištenja pri višim temperaturama, zbog čega je važno paziti na temperaturu skladištenja. McKee i sur. (2011.) u svom su radu ispitivali utjecaj formiranja boje tijekom skladištenja šećera proizvedenog iz šećerne repe i šećera proizvedenog iz gustog soka („žuta kampanja“). Tijekom skladištenja, šećer iz šećerne repe imao je više obojenih produkata nego šećer iz soka. Razlog je što šećer iz repe ima više prekursora u površinskom sloju, što dovodi do formiranja boje tijekom skladištenja (površinski sloj izložen je zraku, i ima viši udio vlage).

### **2.2.1.1. Karamelizacija**

Zagrijavanjem saharoze i reducirajućih šećera, bez tvari s dušikom, dolazi do niza reakcija označenih kao karamelizacija. Karamelizacija uzrokuje dehidraciju molekula šećera s uvođenjem dvostruke veze ili formiranjem anhidro prstena. Tijekom procesa ekstrakcije saharoza je podložna degradacijskim reakcijama koje su katalizirane kiselinama i lužinama i koje mogu dovesti do stvaranja obojenih produkata zajednički određene kao karamel. U kiselim uvjetima, događa se inverzija saharoze u glukozu i fruktozu nakon čega nastupa niz

dehidracijskih reakcija koje rezultiraju stvaranjem derivata furfurala koji se raspadaju stvarajući karamel. Pigmenti nastali u procesu karamelizacije su kompleksne, promjenjive i nepoznate strukture. U nekim pirolitičkim reakcijama nastaju nezasićeni prstenasti sustavi, jedinstvene arome i mirisa. Maltol (3-hidroksi-2-metilpiran-4-on) i izomaltol (3-hidroksi-2-acetilfuran) sudjeluju u aromi kruha. 2H-4-Hidroksi-5-metilfuran-3-on ima primjenu kao pojačivač različitih aroma i sladila. Del Pilar Buera i sur., 1987. bavili su se istraživanjem promjene boje prouzročene karamelizacijom otopina različitih pojedinačnih šećera (fruktora, ksiloza, glukoza, maltoza, laktoza i saharoza), zagrijavanjem pri različitim temperaturama (45 – 65 °C). Otopine fruktoze i ksiloze posmeđivale su znatno brže nego otopine maltoze, glukoze, laktoze i saharoze. Sniženje pH vrijednosti inhibiralo je karamelizaciju otopina šećera. Proces karamelizacije može se upravljati više u smjeru dobivanja arome, odnosno u smjeru dobivanja boje, ovisno o supstratu i uvjetima pod kojim se odvija reakcija.

Stvaranje je boje u lužnatim uvjetima veoma kompleksno, no inverzija saharoze u reducirajuće šećere ponovno je prvi korak. Nakon toga dolazi do cijepanja šećera koje vodi do nastanka spojeva s trima ugljikovim atomima. Stvaranje smeđeg karamela tada uključuje niz reakcija kondenzacije i polimerizacije između različitih intermedijera s tri C atoma aldehida i ketona.

U prehrambenoj se industriji koriste boje nastale zagrijavanjem otopine saharoze prilikom bojanja raznih pića. Smeđa se boja, dobivena zagrijavanjem otopine saharoze s amonij bisulfitom, koristi za proizvodnju gaziranih pića, pekarskih proizvoda, sirupa, slatkiša i začina. Boja dobivena karamelizacijom šećera (zagrijavanje bez amonijevih soli) koristi se za proizvodnju alkoholnih pića.

### **2.2.1.2. Produkti alkalne degradacije heksoza**

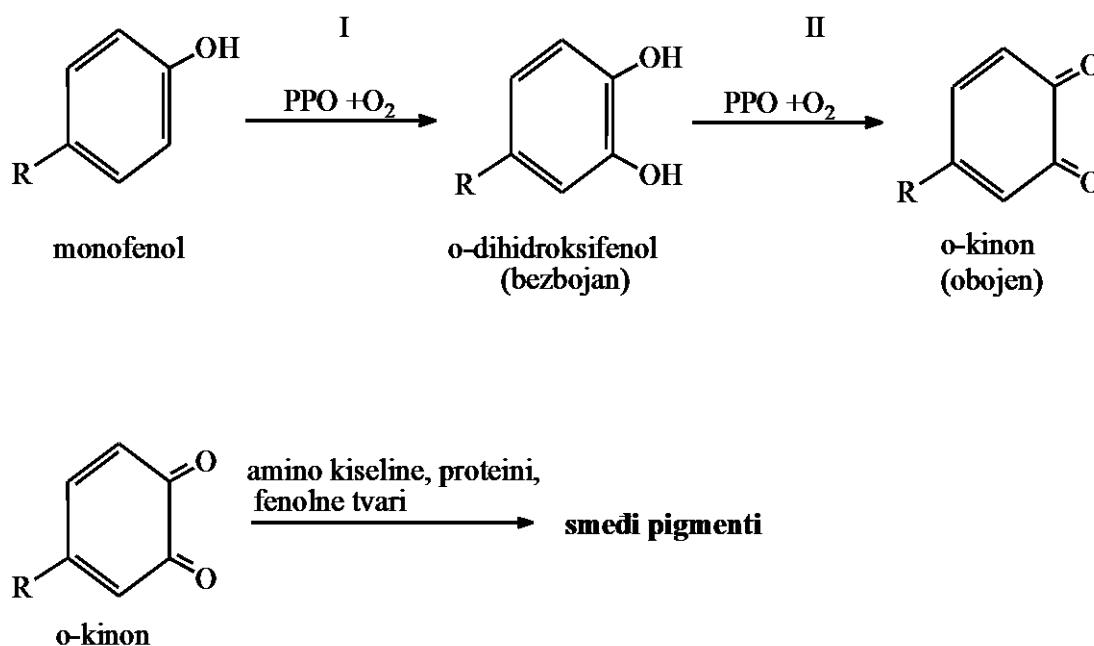
Produkti alkalne degradacije heksoza zajedno s melanoidinima odgovorni su za 80 % boje nastale tijekom prerade šećerne repe.

Monosaharidi u vodenoj alkalnoj otopini prolaze kroz reverzibilne i ireverzibilne transformacije. Produkti reakcije neovisni su o temperaturi, a na njihovo formiranje uvelike utječu dvovalentni kationi kao što su kalcij i magnezij (Coca i sur., 2004.). Tijekom procesa uparavanja, u ranijim fazama nastaju produkti Maillardovih reakcija, a u kasnijim fazama nastaju produkti alkalne degradacije heksoza (Eggleston, 1997.).

### 2.2.2. Enzimsko posmeđivanje

Enzimsko je posmeđivanje složen proces tijekom kojeg monofenolni i polifenolni spojevi uz polifenol-oksidadzu i kisik stvaraju tamne produkte melanine. Polifenol-oksidadza katalizira hidroksilaciju monohidroksi fenola u o-difenole, koji se zatim oksidiraju do o-kinona. Nastali su o-kinoni jako reaktivni te s aminokiselinama i fenolnim spojevima u neenzimskim reakcijama daju tamne melanoidne pigmente.

Ovi procesi započinju rezanjem repe na rezance ili oštećenjem repe tijekom transporta, gdje dolazi do narušavanja stanične stjenke, budući da su enzimi smješteni u citoplazmi, a fenolni spojevi u vakuolama.



**Slika 5** Reakcije hidroksilacije monofenola i dehidrogenacije o-difenola, katalizirane polifenol-oksidadzom

Najvažniji spojevi u procesima enzimskog posmeđivanja su tirozin i katehol, ali također i kompleksniji flavonoidi (katehini), flavonoli i derivati cimetine kiseline, kao npr. klorogenska kiselina (Van der Poel i sur., 1998.).

Fenolni spojevi predstavljaju značajnu skupinu spojeva prisutnih u voću i povrću, odnosno u proizvodima od voća i povrća. Važni su za postizanje boje i arome proizvoda od voća i povrća (sokovi, vina, itd.). Međutim, fenolne tvari mogu imati i negativan učinak, tvorba nepoželjnih taloga, odnosno žutih i smeđih pigmentata (Šubarić, 1999.). Do enzimskog posmeđivanja

dolazi tijekom transporta i skladištenja ukoliko dolazi do oštećenja repe, nakon rezanja repe na rezance i tijekom ekstrakcije rezanaca.

### 2.3. SPRJEČAVANJE NASTAJANJA OBOJENIH SPOJEVA

#### 2.3.1. Sumporni dioksid

Najčešće je primjenjivana metoda sprječavanja enzimskog i neenzimskog posmeđivanja, tijekom proizvodnje šećera iz šećerne repe, primjena sulfita. Pojam sulfiti obuhvaća sumpor dioksid ( $\text{SO}_2$ ), natrij bisulfit ( $\text{NaHSO}_3$ ), natrij sulfit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) i kalij bisulfit ( $\text{KHSO}_3$ ).

Sulfitacija soka može se provesti na rijetkom i gustom soku. Sulfitacija rijetkog soka ima prednost jer se ne ograničava samo na smanjenje obojenosti soka, nego djeluje pozitivno i u smislu sprječavanja kasnijeg povećanja obojenosti soka tijekom uparavanja. Osim toga, iskorištenje sumporne kiseline veće je u rijetkom soku. Sulfitacija se u tehnološkoj praksi vrši na dva načina:

1. Upotrebom  $\text{SO}_2$  plina koji nastaje spaljivanjem sumpora i
2. Primjenom tekućeg sumpordioksida (Šubarić i sur., 2011.).

Sulfiti mogu spriječiti enzimsko posmeđivanje na nekoliko načina.  $\text{SO}_2$  inhibira polifenol-oksidadu i na taj način sprječava reakciju. Osim toga, poznato je djelovanje tvari sa sumporom kao reducirajućih sredstava, tako da mogu djelovati na međuprodukte reakcije posmeđivanja, reducirajući obojene orto-kinone do fenola, zaustavljajući na taj način reakciju. Pri korištenju ovih tvari treba voditi računa da se oni *troše* u reakciji te je primijenjena koncentracija inhibitora ovisna o vremenu za koje bi reakcija morala biti inhibirana. Sulfiti se otapanjem u vodi nalaze u obliku smjese sulfita ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) i bisulfita ( $\text{HSO}_3$ ) (Sapers i sur., 1991.). Prilikom sprječavanja neenzimskog posmeđivanja sulfiti se vežu na karbonilnu dvostruku vezu reducirajućih šećera, pri čemu nastaju hidroksilsulfonati koji ne reagiraju sa aminokiselinama (Shore i sur., 1984.; Van der Poel i sur., 1998.). Stalna korist sulfitacije odnosi se na razgradnju, modifikaciju i polimerizaciju spojeva kao što su polifenoli, melanini, melanoidini i pigmenti.

Istraživanja su pokazala da je korištenje  $\text{SO}_2$  korisnije u suzbijanju nastajanja boja, nego u redukciji već nastalih smeđih produkata (Davis, 2001.). Također, korištenjem sulfita u jako



malim koncentracijama, može se djelovati na uklanjanje boje 10 – 20 %, bez straha za ostankom nedozvoljene količine sulfita u konačnom proizvodu (Andrews i Godshall, 2002.).

### 2.3.2. Vodikov peroksid

Za sprječavanje enzimskog i neenzimskog posmeđivanja tijekom proizvodnje šećera često se koristi vodikov peroksid ( $H_2O_2$ ).

Mehanizam inaktivacije enzima vodikovim peroksidom nije u potpunosti jasan, ali jedan od mogućih mehanizama je prevođenje enzima u oblik oksidirozinaze, spoja analognog kompleksu oksidirozinaze i o-difenola (Sapers i sur., 1991.).

Također, jedno objašnjenje je i da vodikov peroksid oksidira intermedijarne spojeve nastale iz reakcija enzimskog posmeđivanja, koji se potom uklanjaju procesom saturacije (Shore i sur., 1984.). U istraživanju uporabe peroksida u sirovom soku, Mane i sur. (1992.) su utvrdili smanjenje polifenola i razine šećera, čak i pri pH 7 (Davis, 2001.).

### 2.3.3. Drugi načini kontrole i sprječavanja nastanka obojenih spojeva

Djelovanjem topline u sekundarnoj ili tercijarnoj strukturi molekule enzima, utječe se na katalitičku aktivnost enzima. Učinak je topline na aktivnost PPO veoma različit s obzirom na izvor PPO. Da bi došlo do enzimskog posmeđivanja, jedan je od uvjeta prisutnost kisika. Enzimsko se posmeđivanje stoga može inhibirati isključivanjem kisika iz reakcije.

Snižavanjem temperature prilikom procesa uparavanja i kristalizacije, može se djelovati na količinu nastalih melanoidina.

Formiranje obojenih spojeva može se izbjeći (čak 70 – 80 %) kontroliranjem inverzije saharoze. Dodavanje vapna u difuzni sok ima za cilj uklanjanje invertnog šećera pretvarajući ga u termostabilne komponente, čime se sprječava njihova daljnja reakcija s aminokiselinama prisutnim u soku (Coca, 2004.).

Bernal i sur. (2015.) ispitivali su uklanjanje boje iz melase šećerne repe pomoću ultrafiltracije s aktivnim ugljenom. Postignut je visok postotak uklanjanja boje iz melase (preko 96,5 %), bez apsorpcije saharoze, limunske ili mliječne kiseline u prvoj fazi dekolracije, pri pH 3, s početnom koncentracijom aktivnog ugljena u prahu 5 g/L, tlakom 100 kPa i protoku 4,24 L/h.

## 2.4. LABORATORIJSKA KONTROLA ŠEĆERA

Osim analiza šećera i kriterija koji su propisani Pravilnikom o šećerima i metodama analize šećera namijenjenih za konzumiranje (NN 39/09, 2009.), unutar šećeranstva traže se još dodatne analize (na zahtjev kupaca). Prema Planu analiza uzorak šećera daje se vanjskom referentnom laboratoriju na kontrolu dva puta godišnje, a unutar kuće prema sljedećoj dinamici:

- tijekom proizvodnje svakih sat vremena u uzorku direktno iz pogona,
- u prosječnom dnevnom uzorku iz proizvodnje,
- tijekom prodaje odnosno pakiranja šećera,
- povremena kontrola slučajnog uzorka šećera iz silosa te
- u slučaju reklamacije od ostavljenog uzorka koji se čuva 18 mjeseci u skladištu.

U uzorku šećera rade se sljedeće analize:

- organoleptičko ocjenjivanje,
- granulometrija,
- vlaga (%),
- polarizacija (%),
- pH,
- pepeo (%),
- tip boje,
- boja otopine (IU),
- mutnoća (IU),
- sediment (mg/kg),
- SO<sub>2</sub> (mg/kg) i
- invertni šećer (%).

S obzirom na neke od navedenih analiza, šećer se boduje te svrstava u neku od kategorija prema EWG standardima.

**Tablica 2** EWG tablica prema kategorijama

	Kategorije		
	1	2	3
Ukupni bodovi	max. 8	max. 22	-
Bodovi za pepeo	max. 6	max. 15	-
Bodovi za otop. šećera	max. 3	max. 6	-
Bodovi za tip boje	max. 4	max. 9	max. 12
Polarizacija °S (%)	min. 99,7	min. 99,7	min. 99,7
Vlaga %	max. 0,06	max. 0,06	max. 0,06
Invertni šećer %	max. 0,04	max. 0,04	max. 0,04

- pepeo – 1 bod 0,0018

- tip boje – 1 bod 0,5

- boja otopine ICUMS – 1 bod 7,5

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

### 3.1. ZADATAK

Zadatak je ovoga rada utvrditi:

- razliku u kvaliteti šećera bez i s dodavanjem sumpornog dioksida,
- utjecaj količine repe i digestije na dodavanje sumpornog dioksida,
- utjecaj dodatka sumporovog dioksida u procesu proizvodnje šećera na sprječavanje promjene boje soka tijekom prerade šećerne repe,
- utjecaj dodatka sumpornog dioksida na promjenu boje šećera,
- utjecaj količine sumpornog dioksida dodanog u proizvodnji na udio u šećeru te
- promjenu udjela sumpornog dioksida, tipa boje i boje otopine u šećeru tijekom skladištenja.

### 3.2. MATERIJAL I METODE

Metode koje su korištene u ovom radu propisane su Pravilnikom (NN 39/09, 2009.) te ICUMSA metode:

- boja šećera – Vizualno određivanje boje bijelog šećera s Braunschweig kolor – tipovima (ICUMSA GS2/3-1);
- boja otopine šećera – *Određivanje boje u otopini bijelog šećera* (ICUMSA GS2/3-10);
- količina SO<sub>2</sub> u gotovom proizvodu – Određivanje sulfita u bijelom šećeru kolorimetrijskom metodom s rozanilinom (ICUMSA GS2/1/7-33).

#### 3.2.1. Tip boje (ICUMSA GS 2/3-1) (Braunschweig metoda)

Mjerenje je boje provedeno na Saccharoflex Schmidt-Haenschovom uređaju. U posudicu se odvaži točno određena količina uzorka šećera, uzorak se stavlja na mjerenje pod lampu mjernog uređaja koji automatski određuje vrijednost boje.

Prema europskim standardima, vezano za ovo svojstvo, definirane su kategorije šećera (**Tablica 3**). Jedan bod odgovara 0,5 jedinica tipa boje, koja se određuje Braunschweigovom metodom (Uredba EU 1308/2013).

Tablica 3 EWG bodovi za tip boje šećera

	Kategorije		
	1	2	3
Ukupni bodovi	max. 8	max. 22	-
Bodovi za tip boje	max. 4	max. 9	max. 12

Prema Pravilniku o šećerima i metodama analize šećera namijenjenih za konzumaciju (NN39/09, 2009.) definirano je: *šećer ili bijeli šećer* označava pročišćenu i kristaliziranu saharozu bijele boje ispravne tržišne kakvoće polarizacije najmanje 99,7%, udio invertnog šećera najviše 0,04%, gubitak sušenjem najviše 0,06%, ukupan broj bodova najviše 22 (za udio pepela najviše 15, tip boje najviše 9, boju otopine najviše 6).

### 3.2.2. Boja otopine (ICUMSA, GS 2/3-10)

Za određivanje ovog parametra potrebno je izvršiti membransku filtraciju otopine šećera te mjerenje vrijednosti ekstinkcije pri valnoj duljini od 420 nm.

U posudu sa čepom odvaže se šećer i destilirana voda (omjer 1 : 1). Izmjeri se pH šećera koji mora biti oko 7,0 (ako nije, podesi se s kiselinom ako je veći ili lužinom ako je manji) i profiltrira. Potom se mjeri ekstinkcija na spektrofotometru (420 nm) u kiveti od kvarcnog stakla, destilirana voda koristi se za slijepu probu. Nakon toga se u protočnu kivetu refraktometra prebaci uzorak za očitavanje suhe tvari u Bx-ima. Iz očitane vrijednosti suhe tvari očitava se vrijednost za specifičnu težinu iz tablice koja se koristi dalje u računu.

$$\text{Boja otopine ICUMSA} = (\text{ekstinkcija} \times 100000) / \text{Bx} \times \text{spec. težina} \times 5 \quad (1)$$

Prema europskim je standardima (Uredba EU 1308/2013) za ovu karakteristiku određeno sljedeće u **Tablici 4**.

Tablica 4 EWG bodovi za otopinu šećera

	Kategorije		
	1	2	3
Ukupni bodovi	max. 8	max. 22	-
Bodovi za otop. šećera	max. 3	max. 6	-

### 3.2.3. Određivanje sulfita u bijelom šećeru kolorimetrijskom metodom s rozanilinom (ICUMSA, GS 2/1/7/9-33)

Princip je određivanja očitavanje ekstinkcije u otopini šećera spektrofotometrijski na valnoj duljini od 560 nm i prema ranije napravljenoj baždarnoj krivulji očitati količinu sumpornog dioksida u mg/kg uzorka šećera.

Razvijanje boje odvija se tako da se od uzorka šećera odvaži 10 – 40 g u odmjernu tikvicu od 100 mL, doda 0,1 mol/L otopine natrij-hidroksida te dopuni do oznake. Alikvot otopine prebaci se u čašicu te doda dekolorizirana otopina rosanilina i otopina formaldehida te se ostavi na sobnoj temperaturi.

Zadaća je izmjeriti ekstinkciju u kiveti na valnoj duljini 560 nm koristeći destiliranu vodu kao slijepu probu.

Izračunavanje koncentracije sulfita s obzirom na standardnu krivulju:

$$mg \text{ SO}_2/\text{kg} \text{ šećera} = (\mu\text{g SO}_2 \text{ iz grafa}) \times 10/\text{masa uzorka šećera} \quad (2)$$

Pravilnikom je propisano da količinu SO<sub>2</sub> koja je do 10 mg/kg šećera nije potrebno navoditi.

### 3.2.4. Ostale metode kontrole kvalitete šećera

Pored izdvojenih metoda za ovo istraživanje koristile su se i druge metode za kontrolu kvalitete šećera: određivanje pepela (GS2/3/9-17), određivanje polarizacije (GS2/3-1), mutnoća (GS2/3-18), vlaga (GS2/1/3/9-15), invertni šećer (GS2/3/9-5), pH vrijednost i određivanje suhe tvari.

Za određivanje kategorija prema europskim kriterijima (EWG) ne radi se dodatna analiza, nego se šećer kategorizira prema EWG – bodovima iz već dobivenih pojedinih mjerenja.

#### **3.2.4.1. Pepeo (ICUMSA, GS 2/3/9-17)**

Nakon što se priredi, otopina se šećera temperira na 20 °C, izmjeri se vodljivost vode kojom je priređena otopina na 20 °C i vodljivost otopine šećera.

Izračun:

$$C(28) = C (\text{uzorka}) - 0,35 * C (\text{vode}) \quad (3)$$

te dalje:

$$\% \text{ pepela} = C(28) * 6 * 10^{-4} \quad (4)$$

gdje je: C – električna provodljivost u mS/cm.

#### **3.2.4.2. Polarizacija (ICUMSA, GS 2/3-1)**

Pripremi se otopina šećera i po potrebi filtrira kroz nabrani filter papir. Potom se polarimetrom očita % polarizacije.

#### **3.2.4.3. pH-vrijednost (ICUMSA, GS 1/2/3/4/7/8-23)**

U posudu sa čepom odvaži se oko 20 g šećera i ista količina destilirane vode (omjer 1 : 1).

Potrebno ju je dobro zatvoriti te staviti otopiti na mućkalicu. Nakon toga izmjeri se pH šećera na pH metru.

#### **3.2.4.4. Mutnoća (ICUMSA, GS 2/3-18)**

U ostatku nefiltrirane otopine šećera kod određivanja boje šećera (ICUMSA, GS 2/3-10) na isti se način odredi boja otopine u ICUMS-ima, a mutnoća se računa iz razlike IU od nefiltriranog i filtriranog uzorka otopine šećera. Mutnoća se također izražava u IU.

#### **3.2.4.5. Vlaga (ICUMSA, GS 2/1/3/9-15)**

Klasična je metoda sušenja u sušioniku gdje se iz razlike odvage šećera prije i nakon sušenja dobije %-tak vlage.



#### **3.2.4.6. Sedimentacija (ICUMSA, GS 2/3/9-19)**

Izvaže se šećer u vodi (prethodno filtriranoj kroz filter papir s porama veličine 8 µm) i prokuha kako bi se otopio šećer te filtrira vruće. Lijevak i posuda isperu se toplom filtriranom vodom.

Filter papir prokuha se u vodi prije upotrebe, potom se suši i važe. Nakon filtracije, filter papir ponovno se suši s talogom i izvaže.

Izračun:

$$\text{Sedimentacija} = \frac{(\text{razlika u masi filter papira prije i poslije filtracije [g]} \times 10^6)}{\text{odvaga uzorka [g]}} \quad (5)$$

#### **3.2.4.7. Invertni šećer (ICUMSA, GS 2/3/9-5) (po Knight i Allen EDTA metodi)**

Zbog male količine invertnog šećera radi se na sljedeći način:

Izvagati 5 g šećera i otopiti u 5 mL destilirane vode. Dodati 5 mL alkalne bakrene otopine, i uroniti u vruću vodenu kupelj 5 minuta. Ohladiti u hladnoj kupelji, prenijeti s malo vode u posudu od bijelog porculana, dodati 0,1 g mureksida i miješati. Odmah titrirati s 0,005 mol/L otopinom EDTA uz neprestano miješanje štapićem ili magnetnom miješalicom, ne prestajući dokapavati otopinu EDTA dok se ne postigne krajnja boja (prijelaz od zelene preko sive do ljubičaste).

Iz utrošenih se mL iz tablice očita % reducirajućih šećera.

#### **3.2.4.8. Granulacija (ICUMSA, GS 2/9-37)**

Od izmiješanog uzorka šećera odvaže se 200 g te stavi na vibracijsko sito na prosijavanje.

Radi se u kombinaciji sita veličine pora 2,00; 1,25; 0,80; 0,63; 0,40; 0,315; 0,20 mm; dno.

Nakon prosijavanja oko 2 – 3 min. važe se sadržaj svakog sita. Dijeljenjem s 2 dobije se % čestica određene veličine na svakom situ.

## **4. REZULTATI I RASPRAVA**

4.1. REZULTATI ANALIZE ŠEĆERA BEZ DODAVANJA SO<sub>2</sub> U PROCESU

**Tablica 5** Boja sokova iz procesa proizvodnje šećera te boja i tip šećera u procesu bez dodatka SO<sub>2</sub>

Uzorak br.	Boja sokova iz procesa proizvodnje		Šećer	
	Rijetki sok (IU <sub>420</sub> )	Gusti sok (IU <sub>420</sub> )	Tip boje	Boja (IU <sub>420</sub> )
1.	3305	4280	2,33	53
2.	2287	3490	2,4	50
3.	3600	8300	2,96	84
4.	3323	4966	2,46	59
5.	2913	5345	3,06	80
6.	1724	2876	2,20	47
7.	2286	2952	2,15	40
8.	2184	2901	2,1	39
9.	2494	3686	2,91	65
10.	1340	2296	2,60	57
11.	1247	2122	2,39	45
12.	1889	2813	2,24	47
13.	1501	2265	2,21	42
14.	1637	2287	2,17	48
15.	3385	4270	3,05	51
16.	2882	3816	2,83	50
17.	2914	3760	2,64	44
18.	2866	3642	2,88	44
19.	2165	2739	2,33	33
20.	2204	3077	2,77	43
21.	3385	4270	3,05	51
22.	2692	3531	3,05	51
23.	2603	3891	2,31	45
24.	3088	4781	2,60	53
25.	3694	5311	2,93	61
26.	2745	4137	2,75	56
27.	1378	3455	3,26	74
28.	2009	2914	2,28	41
29.	1453	2475	2,95	57
30.	1171	2350	2,75	50

U **Tablici 5** priloženi su rezultati mjerenja boje rijetkog i gustog soka iz procesa proizvodnje šećera iz šećerne repe kao i rezultati mjerenja boje i određivanja tipa šećera dobivenog iz navedenih sokova. Da bi šećer bio u kategoriji EWG 2, kakva je većina šećera na tržištu, očito

je da se moraju poduzeti određeni zahvati kako bi boja bila u određenim granicama. Boja 20 uzoraka (2/3) nalazi se iznad tih granica i vizualno je takav šećer žućkast što utječe na prihvatljivost od strane potrošača. Kao što je vidljivo iz rezultata, neki su uzorci znatno odstupali od onoga što se traži na tržištu, što je vjerojatno posljedica kvalitete šećerne repe, kao i samih tehnoloških parametara tijekom proizvodnje šećera. Budući da boja šećera potječe od obojenih tvari u soku ili prekursora iz soka iz kojeg se šećer ekstrahira, utjecaj na boju poduzima se u ovoj fazi proizvodnje.

Spojevi na bazi sumpora često se koriste u različite svrhe, a što se tiče utjecaja na boju proizvoda, uspješno se koriste za sprječavanje kako enzimskog tako i neenzimskog posmeđivanja. Problem je kod korištenja ovih tvari u prehrambenoj industriji negativan utjecaj na zdravlje potrošača, prije svega kod nekih osjetljivih skupina, zbog čega su propisani najviši udjeli ovih tvari koji se mogu naći u gotovom proizvodu. U slučaju enzimskog posmeđivanja, tijekom kojeg, u slučaju proizvodnje šećera iz šećerne repe, nakon rezanja repe dolazi do kontakta difenola (u orto ili para položaju) ili monofenola s kisikom iz zraka i polifenol-oksidadom uslijed čega dolazi do oksidacije o-difenola u o-kinone koji su jako reaktivni spojevi i koji i u reakcijama polimerizacije daju smeđe obojene pigmente. Reakcije između reducirajućih šećera i amino spojeva (Maillardove reakcije) također su vrlo intenzivne tijekom prerade šećerne repe s obzirom na sastav soka nakon ekstrakcije.

### 4.2. REZULTATI ANALIZE ŠEĆERA NAKON DODAVANJA SO<sub>2</sub>

Kvaliteta gotovog proizvoda, prije svega boja šećera, ovisi o nizu čimbenika, počevši od same kvalitete šećerne repe (kemijskom sastavu, prije svega udjelu nešećernih komponenti), preko tehnološkog procesa, pa sve do skladištenja gotovog proizvoda. Postoji značajna razlika u kvaliteti sirovine (šećerne repe), ovisno o periodu kampanje, a vezana je za promjenu kemijskog sastava (uslijed skladištenja dolazi do hidrolize saharoze, pod utjecajem mikroorganizama dolazi do nastanka različitih polimera koji utječu na sam proces,...) kao i fizikalnih svojstava šećerne repe što je posljedica djelovanja vanjskih faktora (Kristek i sur. 2015.). Ovisno o uvjetima, dolazi do uvenuća repe što se odražava na kvalitetu rezanaca, a time i na učinkovitost procesa ili, zbog niskih temperatura, dolazi do izmrzavanja repe uslijed čega se moraju raditi značajne intervencije u tehnologiji kako bi prerada takve repe bila isplativa, ili se takva repa uopće ne može ni preraditi.

U **Tablicama 6, 7 i 8** priloženi su rezultati praćenja boje rijetkog i gustog soka, dodane količine SO<sub>2</sub> te kvalitete šećera, boje i udjela sumporovog dioksida u šećeru za tri kampanje prerade šećerne repe. Iz rezultata je vidljivo da postoji značajna razlika u digestiji tijekom triju promatranih kampanja, što je vjerojatno posljedica vremenskih uvjeta tijekom kampanje (Kristek i sur., 2015.).

Unutar kampanje vidljiva su značajna odstupanja u boji soka, na što utječu brojni čimbenici, pa je i dodavanje sumporovog dioksida ovisilo o promjenama koje su se događale u soku. Reakcije koje dovode do nastanka boje vrlo su kompleksne i dovode do nastanka različitih spojeva, pa je za praćenje i sprječavanje vrlo bitno poznavanje vrste spoja koji nastaje, podrijetla, lokacije bojila u kristalu kao i stabilnost bojila, prije svega ovisno o pH vrijednosti. Ako se uzme da je za šećer EWG 2, koji se uglavnom nalazi na tržištu, IU otopine do 45, prema rezultatima mjerenja uočava se da se sav šećer nalazio u toj kategoriji, a tip je boje za ovu kategoriju maksimalan 4,0 (interni 2,5), što opet ukazuje da se šećer nalazi unutar tražene kategorije (NN 39/09, 2009.). Iz rezultata očito je da se relativno lako može postići i viša kategorija, odnosno prva kategorija, međutim, tržište diktira kvalitetu proizvoda.

Udio SO<sub>2</sub> u svim uzorcima šećera u kampanji I bio je daleko ispod dopuštene vrijednosti (10 mg/kg; NN 62/10, 2010.). Prema rezultatima prikazanim u **Tablicama 6, 7 i 8**, vidljivo je da je količina sumporovog dioksida koja je dodavana bila različita, a učinci koji su se postizali bili su u svakom slučaju u granicama koje su potrebne kako bi se šećer nalazio u kategoriji 2 (EWG). Sistematičnim praćenjem utjecaja procesa na boju šećera utvrđeno je da se dodatkom SO<sub>2</sub> u količini od 10 kg/h postiže željeni učinak, a količina je sumporovog dioksida u šećeru daleko ispod propisane vrijednosti. Navedeno istraživanje dovelo je do prevođenja postupka dodavanja SO<sub>2</sub> iz kritične kontrolne točke u kontrolnu točku. Iz rezultata prikazanim u **Tablicama 7 i 8** vidljivo je da je i u kampanjama II i III udio sumporovog dioksida bio daleko ispod dopuštenih vrijednosti (NN 62/10, 2010.).

**Tablica 6** Rezultati praćenja boje soka, dodatka SO<sub>2</sub> i kvalitete dobivenog šećera tijekom prerade šećerne repe (kampanja I)

R. br. uzorka	Izrezana repa [t]	Digestija [%]	Boja soka		Dodani SO <sub>2</sub>		Parametri kvalitete šećera		
			Rijetki [IU]	Gusti [IU]	[kg]	[kg/t repe]	Boja [IU]	Tip boje	SO <sub>2</sub> [mg/kg]
1.	5300	14,88	1529	2187	263	0,05	27	1,43	0,01
2.	2040	14,52	847	1602	172	0,08	28	1,49	0,04
3.	2500	15,00	462	669	146	0,06	27	1,42	0,01
4.	6000	15,35	1292	1740	398	0,07	31	1,63	0,03
5.	6005	15,50	1484	2086	364	0,06	30	1,43	0,01
6.	5705	14,96	1479	2209	331	0,06	28	1,47	0,01
7.	5485	15,04	1354	2205	307	0,06	25	1,34	0,10
8.	5800	15,89	1310	1949	334	0,06	25	1,36	0,03
9.	6100	15,36	1527	2426	263	0,04	26	1,44	0,01
10.	6200	15,06	1451	2264	361	0,06	28	1,48	0,11
11.	4901	15,21	1365	2091	332	0,07	27	1,58	0,05
12.	6290	15,18	1709	2449	338	0,05	27	1,49	0,04
13.	6395	15,17	1637	2131	277	0,04	27	1,47	0,01
14.	6615	14,89	1640	2363	265	0,04	26	1,47	0,10
15.	6000	15,15	1736	2153	225	0,04	28	1,51	0,02
16.	6002	15,35	1585	1825	195	0,03	28	1,54	0,01
17.	6008	15,29	1761	2264	233	0,04	28	1,54	0,01
18.	6100	15,35	1847	2337	252	0,04	27	1,51	0,04
19.	6004	15,48	2006	2567	242	0,04	32	1,74	0,24
20.	6050	14,97	1782	2545	265	0,04	30	1,61	0,17
21.	6100	15,47	1979	2678	275	0,04	31	1,65	0,16
22.	6166	15,09	2094	2687	292	0,05	31	1,68	0,06
23.	6350	15,97	1929	2410	246	0,04	31	1,72	0,04
24.	6410	15,28	1712	2393	238	0,04	31	1,67	0,06
25.	6310	15,21	1789	2419	251	0,04	31	1,66	0,05
26.	6608	15,39	1741	2389	250	0,04	32	1,77	0,15
27.	6477	15,35	1633	2247	225	0,03	31	1,74	0,22
28.	6285	15,50	1915	2471	265	0,04	30	1,63	0,01
29.	6640	15,42	1633	2124	266	0,04	31	1,68	0,08
30.	6775	15,40	1470	2042	217	0,03	31	1,72	0,04
31.	6575	15,33	1462	2264	158	0,02	31	1,73	0,13
32.	6475	15,99	1663	2118	321	0,05	31	1,75	0,04
33.	6420	15,35	1568	2055	306	0,05	31	1,74	0,11
34.	6700	15,32	1816	2298	275	0,04	31	1,73	0,06
35.	6770	14,97	2020	2590	275	0,04	32	1,82	0,13

Tablica 6 (nastavak)

R. br. uzorka	Izrezana repa [t]	Digestija [%]	Boja soka		Dodani SO <sub>2</sub>		Parametri kvalitete šećera		
			Rijetki [IU]	Gusti [IU]	[kg]	[kg/t repe]	Boja [IU]	Tip boje	SO <sub>2</sub> [mg/kg]
36.	6880	15,50	1702	2331	299	0,04	32	1,83	0,16
37.	6565	15,50	1695	2154	243	0,04	33	1,85	0,04
38.	6395	14,82	2041	2371	293	0,05	31	1,68	0,18
39.	6115	15,17	1911	2485	307	0,05	32	1,80	0,03
40.	6325	15,30	1639	2168	231	0,04	32	1,80	0,04
41.	6420	15,05	1819	2433	231	0,04	33	1,82	0,15
42.	6410	14,93	1817	2372	232	0,04	33	1,70	0,22
43.	6445	15,09	1694	2364	242	0,04	33	1,73	0,12
44.	6445	14,96	1797	2265	239	0,04	33	1,77	0,36
45.	6570	15,21	1640	2232	246	0,04	33	1,77	0,35
46.	6310	15,18	1628	2085	292	0,05	34	1,84	0,08
47.	6140	15,09	1744	2167	243	0,04	33	1,79	0,17
48.	6360	15,00	1728	2277	222	0,03	32	1,83	0,08
49.	6455	14,79	1623	2074	212	0,03	32	1,83	0,18
50.	6295	15,18	1599	1887	327	0,05	31	1,75	0,17
51.	6245	14,60	1415	1660	271	0,04	31	1,75	0,06
52.	6285	14,89	1533	1848	210	0,03	31	1,77	0,10
53.	6115	15,04	1589	1889	255	0,04	30	1,83	0,11
54.	6165	14,82	1632	1911	243	0,04	32	1,90	0,10

Iz **Tablice 6** vidljivo je da je tijekom kampanje prerađivana relativno velika količina šećerne repe s digestijom oko 15 %, a količina dodanog sumpornog dioksida kretala se 0,03 – 0,08 kg/tona repe što je izuzetno mala količina. Tip boje i boja otopine odgovarali su kategoriji šećera EWG 2, a s obzirom da je udio sumpornog dioksida varirao u određenim granicama, varirao je i udio SO<sub>2</sub> u šećeru. Međutim, udio SO<sub>2</sub> u šećeru nije proporcionalan udjelu dodanog sumporovog dioksida zbog činjenice da postoji mogućnost vraćanja rijetkog soka u procesu.

U kampanji II (**Tablica 7**) repa je imala višu digestiju, skoro za 1 u odnosu na kampanju I. Općenito se o prinosu šećerne repe i digestiji, a vezano za to i mjerama koje se poduzimaju u proizvodnji ove kulture, može razgovarati i tražiti prostor za poboljšanje ove proizvodnje. Ako se promotri proizvodnja šećera po hektaru u RH i ona u Europskoj uniji, vidljivo je da postoje značajne razlike (npr. u proizvodnoj godini 2011./2012. proizvodnja šećera u RH iznosila je 8,73 tone, značajno niže od prosjeka EU koja je iznosila 11,6 t/ha (Godišnje izvješće o stanju poljoprivrede u 2011.). Osim toga, zbog značajnih površina na kojima se

može uzgajati šećerna repa, postoji i mogućnost odabira površina za uzgoj kako bi se izbjegli visoki transportni troškovi i gubitci. Prema Uredbi EU 1308/2013, šećerna repa standardne kvalitete ima sljedeće značajke: (a) dobre je, prikladne i tržišne kvalitete, i (b) pri preuzimanju, udio šećera iznosi 16 %. Udio dodanog sumporovog dioksida u ovoj kampanji bio je u nešto širem rasponu (od 0,02 do 0,16 kg/toni repe), pa su zabilježeni i nešto viši udjeli sumporovog dioksida u gotovom proizvodu, ali još uvijek daleko ispod dopuštenih vrijednosti. Po tipu, šećer se nalazio u EWG 1, a po boji otopine u EWG 2 (do 45 IU) te se tako ukupno šećer nalazio u zadanoj kategoriji EWG 2.



**Tablica 7** Rezultati praćenja boje soka, dodatka SO<sub>2</sub> i kvalitete dobivenog šećera tijekom prerade šećerne repe (kampanja II)

R. br. uzorka	Izrezana repa [t]	Digestija [%]	Boja soka		Dodani SO <sub>2</sub>		Parametri kvalitete šećera		
			Rijetki [IU]	Gusti [IU]	[kg]	[kg/t repe]	Boja [IU]	Tip boje	SO <sub>2</sub> [mg/kg]
1.	3750	16,53	543	1195	160	0,04	37	1,77	0,70
2.	3980	16,51	1496	2283	642	0,16	24	1,16	0,40
3.	5215	16,48	1551	2259	335	0,06	26	1,31	0,10
4.	5980	16,46	1990	2931	479	0,08	28	1,50	0,20
5.	4990	16,46	2237	3385	513	0,10	27	1,31	0,10
6.	6090	16,44	1549	2539	455	0,07	27	1,28	0,10
7.	5190	16,47	1403	2565	421	0,08	25	1,41	0,00
8.	5420	16,47	1490	2249	440	0,08	19	1,06	0,60
9.	5960	16,45	1541	2287	444	0,07	27	1,17	0,30
10.	5750	16,44	1397	2050	635	0,11	25	1,15	0,40
11.	5630	16,44	1352	1905	575	0,10	21	0,90	0,20
12.	6735	16,45	1506	2345	293	0,04	22	1,06	0,50
13.	6555	16,43	1646	2367	417	0,06	28	1,30	0,20
14.	6950	15,83	1532	2251	461	0,07	23	1,33	0,20
15.	6690	16,29	1901	2620	570	0,09	27	1,31	0,30
16.	7150	16,08	1507	2419	205	0,03	24	1,09	0,30
17.	7240	16,26	1813	2181	403	0,06	25	1,27	0,20
18.	6640	16,27	1163	1815	464	0,07	27	1,37	0,20
19.	6305	16,28	1640	2719	316	0,05	29	1,52	0,10
20.	5930	16,26	1586	2537	331	0,06	35	1,78	0,00
21.	6985	16,28	1515	2828	160	0,02	35	1,89	0,00
22.	6940	16,27	1482	2275	289	0,04	31	1,65	0,10
23.	7180	16,28	1419	2253	370	0,05	27	1,49	0,10
24.	7110	16,21	1548	2401	372	0,05	30	1,52	0,00
25.	7115	17,40	1819	2707	470	0,07	33	1,48	0,03
26.	6870	17,68	2068	3089	319	0,05	34	1,72	0,01
27.	6920	16,36	1728	2416	545	0,08	31	1,61	0,30
28.	7390	16,01	1596	2395	399	0,05	28	1,32	0,43
29.	7370	16,05	1568	2285	317	0,04	28	1,37	0,18
30.	7375	15,90	1702	2523	265	0,04	29	1,49	0,08
31.	7285	16,00	1549	2336	308	0,04	27	1,44	0,30
32.	7245	15,76	1598	2363	348	0,05	33	1,63	0,17
33.	7005	15,76	1456	2321	448	0,06	28	1,47	0,09
34.	7255	16,12	1399	2055	428	0,06	28	1,32	0,07
35.	7275	16,31	1376	1866	446	0,06	31	1,50	0,00
36.	6630	16,20	1436	2101	505	0,08	28	1,42	0,10
37.	7015	16,24	1344	1993	416	0,06	29	1,42	0,14

Tablica 7 (nastavak)

R. br. uzorka	Izrezana repa [t]	Digestija [%]	Boja soka		Dodani SO <sub>2</sub>		Parametri kvalitete šećera		
			Rijetki [IU]	Gusti [IU]	[kg]	[kg/t repe]	Boja [IU]	Tip boje	SO <sub>2</sub> [mg/kg]
38.	7230	16,16	1416	1885	390	0,05	29	1,27	0,07
39.	7145	15,11	1698	2522	218	0,03	31	1,49	0,07
40.	6490	16,23	1746	2547	380	0,06	30	1,52	0,07
41.	7075	15,59	1649	2314	323	0,05	27	1,30	0,10
42.	5990	15,50	1851	3106	288	0,05	34	1,81	0,07
43.	6675	15,68	1398	2253	290	0,04	29	1,48	0,04
44.	6210	15,53	1445	2475	295	0,05	29	1,30	0,06
45.	5920	16,05	1317	2378	319	0,05	30	1,43	0,32
46.	6475	15,56	1374	1901	465	0,07	25	1,24	0,31
47.	5775	14,53	1549	2591	380	0,07	29	1,45	0,13
48.	5210	16,39	1674	2373	381	0,07	39	1,96	0,07
49.	6200	16,15	1484	2283	336	0,05	31	1,58	0,50
50.	6280	16,12	1434	1961	481	0,08	29	1,58	0,50
51.	6660	16,19	1429	1964	280	0,04	29	1,50	0,07
52.	6515	16,20	1450	1918	376	0,06	32	1,67	0,05
53.	6000	15,97	1396	2140	351	0,06	31	1,69	0,03
54.	6770	16,15	1590	2262	376	0,06	32	1,70	0,40
55.	6475	16,34	1754	2429	333	0,05	33	1,70	0,03
56.	6860	16,18	1843	2654	312	0,05	34	1,76	0,01
57.	6015	16,26	1569	2268	355	0,06	35	1,54	0,50
58.	4555	16,16	1520	2621	354	0,08	37	1,62	0,21
59.	5820	16,24	1559	2272	499	0,09	28	1,32	0,14
60.	5075	16,70	1631	2408	405	0,08	31	1,42	0,24
61.	5410	16,16	1761	2573	391	0,07	31	1,43	0,21
62.	4755	16,30	1484	2354	410	0,09	28	1,41	0,07
63.	4855	16,22	1788	2611	393	0,08	26	1,40	0,03
64.	4160	16,18	1968	2938	422	0,10	30	1,49	0,14
65.	4935	16,18	1605	2649	317	0,06	29	1,48	0,03
66.	5975	16,25	1729	2547	452	0,08	32	1,64	0,24
67.	4277	16,43	1444	2422	285	0,07	28	1,46	0,35
68.	3620	16,16	1665	2467	460	0,13	24	1,27	0,35
69.	5165	16,09	1346	3118	358	0,07	26	1,32	0,24
70.	5885	16,55	1321	3192	415	0,07	34	1,78	0,17
71.	5935	15,86	1549	2163	415	0,07	24	1,08	0,14
72.	5350	15,75	1912	2917	293	0,05	35	1,64	0,09
73.	2530	15,95	2020	3301	347	0,14	30	1,51	0,08

**Tablica 8** Rezultati praćenja boje soka, dodatka SO<sub>2</sub> i kvalitete dobivenog šećera tijekom prerade šećerne repe (kampanja III)

R. br. uzorka	Izrezana repa [t]	Digestija [%]	Boja soka		Dodani SO <sub>2</sub>		Parametri kvalitete šećera		
			Rijetki [IU]	Gusti [IU]	[kg]	[kg/t repe]	Boja [IU]	Tip boje	SO <sub>2</sub> [mg/kg]
1.	3570	17,06	2868	3977	417	0,12	39	1,85	0,17
2.	6150	16,28	3087	4024	364	0,06	37	1,78	0,31
3.	6270	16,31	3561	4112	354	0,06	38	1,84	0,23
4.	6445	16,30	4331	4897	330	0,05	41	1,95	0,02
5.	5970	16,17	4153	4479	420	0,07	37	1,82	0,77
6.	6700	16,28	4401	4682	426	0,06	34	1,63	0,45
7.	6250	16,17	4455	4987	516	0,08	35	1,71	0,49
8.	6430	16,23	3826	4353	698	0,11	32	1,46	0,70
9.	5410	16,45	2842	4483	332	0,06	35	1,62	0,63
10.	6420	16,39	3738	4643	435	0,07	34	1,57	0,90
11.	5320	16,09	4730	5057	550	0,10	38	1,69	0,72
12.	6305	16,25	4088	5038	553	0,09	32	1,41	0,24
13.	6415	16,18	3435	4084	552	0,09	30	1,35	0,35
14.	6230	16,13	3525	4403	438	0,07	30	1,45	0,25
15.	4785	16,06	3702	4532	354	0,07	31	1,44	0,14
16.	6415	15,90	3750	4398	421	0,07	29	1,30	0,38
17.	6565	16,01	3652	4339	360	0,05	31	1,37	0,80
18.	4325	16,00	4379	5173	295	0,07	32	1,68	0,10
19.	6385	15,78	3942	4418	412	0,06	29	1,28	0,17
20.	5525	15,90	3924	4210	400	0,07	33	1,44	0,42
21.	6005	14,92	4630	4959	470	0,08	33	1,52	0,03
22.	5865	15,59	3636	4254	540	0,09	27	1,27	0,10
23.	6400	15,66	3711	4325	540	0,08	31	1,41	0,03
24.	6355	15,66	3393	4056	455	0,07	31	1,50	0,28
25.	5631	15,29	3393	3921	558	0,10	31	1,40	0,17
26.	6670	15,32	3434	4090	418	0,06	31	1,41	0,10
27.	6655	15,31	2985	3647	333	0,05	29	1,37	0,10
28.	6980	14,98	3511	4289	323	0,05	29	1,34	0,31
29.	6710	15,00	3000	3897	321	0,05	26	1,17	0,07
30.	6240	15,08	3494	4247	339	0,05	29	1,37	0,17
31.	6185	15,32	4628	5087	495	0,08	34	1,56	0,14
32.	5830	15,83	3725	4101	480	0,08	34	1,41	0,21
33.	5875	15,34	4900	5051	515	0,09	37	1,63	0,15

Iz **Tablice 8** vidljivo je da su i rijetki i gusti sok imali više vrijednosti za boju što je rezultiralo i dodatkom veće količine sumporovog dioksida čiji se dodatak kretao između 0,05 i 0,12 kg/t.

**Tablica 9** Analiza šećera s pridruženim bodovima i definiranom kategorijom

R. br. uzorka	Polarizacija [%]	Vlaga [%]	Pepeo [%]	Invert [%]	Tip boje	Boja [IU]	pH	SO <sub>2</sub> [mg/kg]	EWG-bodovi	Kat.
1.	99,90	0,029	0,014	0,003	1,67	42	6,87	0,11	16,62	2
2.	99,94	0,031	0,016	0,002	1,45	35	6,88	0,15	16,51	2
3.	99,93	0,028	0,014	0,002	1,14	34	6,68	0,14	14,47	2
4.	99,95	0,030	0,013	0,002	1,30	32	6,78	0,12	13,32	2
5.	99,93	0,030	0,014	0,003	1,10	31	6,96	0,05	13,77	2
6.	99,93	0,028	0,013	0,003	1,22	35	6,94	0,09	14,38	2
7.	99,94	0,029	0,014	0,002	1,20	34	6,88	0,19	14,58	2
8.	99,94	0,027	0,013	0,004	1,20	30	6,71	0,68	13,33	2
9.	99,95	0,026	0,013	0,006	1,10	28	6,82	0,59	13,15	2
10.	99,94	0,024	0,014	0,006	0,94	29	6,79	0,68	13,52	2

U **Tablici 9** prikazani su rezultati analize ukupnog kemijskog sastava šećera, na temelju tih rezultata dobiveni su EWG bodovi te je šećer svrstan u odgovarajuće kategorije.

Prema Uredbi EU 1308/2013 bijeli šećer standardne kvalitete ima sljedeća svojstva: (a) dobre je, prikladne i tržišne kvalitete; suh je, homogeno granuliranih kristala, sipak; (b) minimalna polarizacija: 99,7; (c) maksimalni udio vlage: 0,06 %; (d) maksimalni udio invertnog šećera: 0,04 %; (e) broj bodova utvrđenih u skladu s točkom 2. ne prelazi ukupno 22 niti: — 15 za količinu pepela, — 9 za tip boje utvrđen metodom Instituta za poljoprivrednu tehnologiju u Brunswicku (Brunswickova metoda).

Vidljivo je da je sav šećer u kategoriji EWG 2 što je i zadani cilj pri svakom početku proizvodnje odnosno kampanje prerade šećerne repe. Šećer takve kvalitete poželjan je za kupce jer je primjenjiv u svim daljnjim industrijskim procesima ili za stavljanje na tržište kao gotovi proizvod. U trenutku kada se na tržištu pojave neki drugi zahtjevi (za kategoriju EWG1) svakako će se proces voditi s ciljem da se dobije takav proizvod i gdje se najveća pažnja mora posvetiti upravo postizanju nižih vrijednosti za boju otopine šećera koji najčešće određuju kategoriju.

## 4.3. BOJA ŠEĆERA NAKON SKLADIŠTENJA

Tablica 10 Utjecaj skladištenja na promjenu boje šećera i promjenu udjela SO<sub>2</sub> u šećeru

R. br. uzorka	Šećer prije skladištenja			Šećer poslije skladištenja		
	Tip boje	ICUMS <sub>420</sub>	SO <sub>2</sub> [mg/kg]	Tip boje	ICUMS <sub>420</sub>	SO <sub>2</sub> [mg/kg]
1.	0,94	24	0,84	1,55	33	0,18
2.	0,90	22	0,71	1,5	29	0,02
3.	0,85	20	1,10	1,32	27	0,02
4.	0,96	22	1,29	1,35	27	0,24
5.	1,24	27	2,33	1,55	30	0,09
6.	1,08	25	2,29	1,52	32	0,15
7.	0,92	23	0,91	1,35	27	0,06
8.	1,04	24	0,88	1,44	30	0,05
9.	1,17	27	0,76	1,38	34	0,10
10.	1,32	30	0,67	1,47	35	0,10
11.	1,33	29	0,72	1,66	33	0,09
12.	1,45	34	0,64	1,56	38	0,18
13.	0,54	16	2,85	1,42	30	0,03
14.	0,61	21	0,16	1,63	32	0,03
15.	0,69	23	0,47	1,48	33	0,09
16.	0,72	22	1,37	1,38	32	0,25
17.	0,35	14	1,82	0,98	25	0,43
18.	0,9	23	0,87	1,42	34	0,15
19.	1,22	25	0,98	1,67	36	0,09
20.	1,56	35	1,13	2,22	39	0,12

Nakon sušenja šećer prolazi sita gdje se sortira te ulazi u silose s temperaturom 30 – 35 °C i vlagom 0,011 – 0,035 % odakle ide na daljnje skladištenje. Tijekom skladištenja vodi se računa da temperatura i vlaga budu u granicama koje će osigurati stabilnost proizvoda. Iako je šećer kao proizvod relativno stabilan (niski udio vode), tijekom vremena ipak dolazi do promjene svojstava proizvoda, od stvaranja gruda, promjene boje, smanjenja udjela SO<sub>2</sub>. Iz rezultata prikazanih u **Tablici 10** vidljivo je da je tijekom skladištenja u trajanju od 6 mjeseci došlo do značajne promjene boje otopine šećera kao i tipa šećera, što su potvrdili i Lima de Aguiar i sur., 2015. u svom istraživanju. Naime, na skladištenje je spremljen i šećer koji je po oba navedena parametra pripadao u skupinu 1 (uzorci 2, 3, 4, 13, 14 i 16), međutim, nakon šest mjeseci vidljivo je da je došlo do značajne promjene boje i šećer je svrstan u kategoriju 2. Iz rezultata vidljivo je i da je došlo do značajne promjene udjela sumporovog dioksida u

uzorcima šećera (u nekim slučajevima na 1/10 od početnog udjela), o čemu također treba voditi računa. Naime, ako je na početku kampanje zadano da se proizvodi šećer kategorije 2, onda treba uzeti u obzir činjenicu da tijekom skladištenja dolazi do promjene boje i da parametri moraju biti postavljeni tako da šećer ostane u traženoj kategoriji.

## **5. ZAKLJUČCI**

Na temelju provedenih istraživanja mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Boja rijetkog i gustog soka (ICUMSA) u procesu bez dodatka sumporovog dioksida imala je često vrijednosti iznad 2000 IU, odnosno 3000 IU. Mjerenjem tipa boje šećera i boje otopine šećera utvrđeno je da su te vrijednosti kod više od polovice uzoraka bile iznad vrijednosti za kategoriju 2 šećera, što je cilj procesa.
2. Dodavanje sumporovog dioksida rezultiralo je poboljšanjem boje sokova (svjetliji), što je rezultiralo svjetlijim šećerom (vizualno), a izmjerene su vrijednosti tipa boje i boje otopine znatno niže i kod svih uzoraka nalazile su se unutar EWG kategorije 2.
3. Rezultati istraživanja pokazali su da i najveće količine dodanog sumporovog dioksida nisu pokazale nedozvoljene udjele u šećeru. Izmjereni udio sumporovog dioksida u šećeru kretao se ispod 1 mg/kg.
4. Nakon skladištenja utvrđeno je da je došlo do porasta tipa boje šećera. Također je utvrđeno da je tijekom čuvanja šećera došlo do porasta boje otopine šećera, a da je šećer ostao u kategoriji 2 jer se tijekom procesa proizvodnje uzima u obzir činjenica da može doći do navedene promjene.
5. Utvrđeno je značajno smanjenje udjela sumporovog dioksida u uzorcima šećera skladištenim tijekom 6 mjeseci pri temperaturi 20 – 30 °C i udjelu relativne vlage u zraku do maksimalno 60 %. Udio SO<sub>2</sub> u uzorcima šećera nakon skladištenja bio je zanemariv.
6. Rezultati su istraživanja pokazali da se dodatkom sumporovog dioksida u količini od 10 kg/h postiže učinak smanjenja boje otopina i šećera takav da se šećer svrsta u željenu kategoriju. Daljnjim dodatkom SO<sub>2</sub> postiže se nešto niža boja (kategorija 1), što nije isplativo budući da tržište ne vrednuje postignutu kvalitetu, a k tome se uslijed promjene pH vrijednosti stvaraju određeni problemi u procesu. Osim toga, navedena količina sumporovog dioksida u procesu rezultira da šećer sadrži znatno niži udio SO<sub>2</sub> nego što je to propisano, što omogućava da se ova, inače rizična faza proizvodnje, drži pod kontrolom samo kao kontrolna točka.



## **6. LITERATURA**

- Andrews LS, Godshall MA: Comparing the Effects of Sulphur Dioxide on Model Sucrose and Cane Juice Systems. *Journal American Society of Sugarcane Technologists*, 22, 90–101, 2002.
- Bernal M, Ruiz MO, Geanta RM, Benito JM, Escudero I: Colour removal from beet molasses by ultrafiltration with activated charcoal. *Chemical Engineering Journal*, 283:313-322, 2015.
- Coca M, Garcia MT, Gonzalez G, Pena M, Garcia JA: Study of coloured components formed in sugar beet processing. *Food Chemistry*, 86:421-433, 2004.
- Davis SB: The chemistry of colour removal : a processing perspective. *Proceedings of South African Sugar Technology Association*, 75, 328–336, 2001.
- Del Pilar Buera M, Chirife J, Resnik SL, Wetzler G.: Nonenzymatic browning in liquid model systems of high water activity: kinetics of color changes due to Maillard's reaction between different single sugars and glycine and comparison with caramelization browning. *J Food Sci* 52:1063–7, 1987.
- Eggleston G: Formation of color and sucrose degradation products across evaporators in a sugarbeet factory. American Society of Sugar Beet Technologists, Proceedings from the 29th Biennial Meeting Operations, 25–37, 1997.
- Godišnje izvješće o stanju poljoprivrede u 2011. Ministarstvo poljoprivrede, Republika Hrvatska, Zagreb, 2011.
- Godshall MA, Clarke MA, Dooley CD, Blanco RS: Progress in beet sugar colorant research. *Journal of Sugar Beet Research*, 28 (3 & 4), 1991.
- ICUMSA Method GS 2/1/3/9-15: International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis; Sugar Moisture by Loss on Drying, 2007.
- ICUMSA Method GS 2/3/9-19: International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis; Insoluble Matter in White Sugar by Membrane Filtration, 2007.
- ICUMSA Method GS 2/9-37: International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis; Particle Size Distribution of White Sugar, 2007.
- ICUMSA Method GS 1/2/3/4/7/8/9-23: International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis; The Determination of pH by a Direct Method in Raw Sugar, Molasses, Juices and Syrups; Official in White Sugar, Specialty Sugars and Plantation White Sugar Tentative, 2009.
- ICUMSA Method GS 2/1/7/9-33: International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis; Determination of Sulphite by the Rosaniline Colorimetric Method in white sugar, in VVHP Raw Sugar, 2011.
- ICUMSA Method GS 2/3/9-17: International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis; Conductivity Ash in Refined Sugar Products and Plantation White Sugar, 2011.

- ICUMSA Method GS 2/3-10: International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis; White Sugar Solution Colour, 2011.
- ICUMSA Method GS 2/3/9-5: International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis; Reducing Sugars in Purified Sugars by the Knight+Allen EDTA Method, 2011.
- ICUMSA Method GS 2/3-1: International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis; Braunschweig Method for Polarisation of White Sugar, 2011.
- ICUMSA Method GS 2/3-18: International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis; The determination of the Turbidity of White Sugar Solutions, 2013.
- Kristek A, Kristek S, Varga I, Drmić Z: Rezultati u proizvodnji šećerne repe u zavisnosti od izbora hibrida i broja tretiranja fungicida. *Poljoprivreda* 21, 2, 15-22, 2015.
- Lima de Aguiar C, Bodoni Rocha A L, Rodrigues Jambassi J, Sampaio Baptista A i Bergamin Lima R: Factors Affecting Color Formation During Storage of White Crystal Sugar. *Focusing on Modern Food Industry*, 4, 2015.
- Mane, JD, Phadnis, SP i Jadhav, SJ: Effects of hydrogen peroxide on cane juice constituents. *Int Sug J* 94: 322-324, 1992.
- Mckee M, Triche R, Godshall MA, Richard C: Color Formation in White Beet Sugars. American Society of Sugar Beet Technologists, Proceedings from the 36th Biennial Meeting, March 2-5, 2011, Albuquerque, New Mexico, USA, 2011.
- NN 39/09: Pravilnik o šećerima i metodama analize šećera namijenjenih za konzumaciju, 2009.
- NN 62/10: Pravilnik o prehrambenim aditivima, 2010.
- Petrov S: Osnovi tehnološkog postupka proizvodnje šećera. U Priručnik 2 za industriju šećera 1980. (Šušić, S, ur.) Savez hemičara i tehnologa Jugoslavije, Beograd, 83-94, 1980.
- Petrov S i Milovanović A: Čišćenje difuzionog soka. U Priručnik 2 za industriju šećera 1980. (Šušić, S, ur.) Savez hemičara i tehnologa Jugoslavije, Beograd, 221-229, 1980.
- Sapers GM, Miller RL, Douglas FW, Hicks KB: Uptake and fate of ascorbic acid-2-phosphate in infiltrated fruit and vegetable tissue. *Journal of Food Science*, 56(2): 419-430, 1991.
- Shore M, Broughton NW, Dutton JV, Sissons A: Factors affecting white sugar control. British sugar, 27th Tehnical conference, Eastbourne, 1984.
- Šubarić D: Inhibicija polifenol-oksidade u svrhu sprječavanja enzimskog posmeđivanja. *Doktorski rad*. Prehrambeno-biotehnološki fakultet u Zagrebu, 2-39, 1999.
- Šubarić D, Babić J, Ačkar Đ: Proizvodnja šećera-Interna skripta. Osijek: Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2011.
- Šušić S K i Guralj E M: Osnovi tehnologije šećera. Naučna knjiga, Beograd, 1965.

Uredba (EU) br. 1308/2013 Europskog Parlamenta i Vijeća od 17. prosinca 2013. o uspostavljanju zajedničke organizacije tržišta poljoprivrednih proizvoda i stavljanju izvan snage uredbi Vijeća (EEZ) br. 922/72, (EEZ) br. 234/79, (EZ) br. 1037/2001 i (EZ) br. 1234/2007, 2013.

Van der Poel PW, Schiweck H, Schwartz T: Sugar Technology- Beet and Cane Sugar Manufacture. Verlag Dr. Albert Bartens KG-Berlin, 1998.