

IZOTACHOFRETICKÉ STANOVENÍ VYBRANÝCH IONTŮ VE VZORCÍCH CUKRŮ

ISOTACHOPHORETIC DETERMINATION OF SELECTED IONS IN SUGAR SAMPLES

Michaela Kovářová, Martin Bartoš a Markéta Špůrová

Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice,

Studentská 573, 532 10-Pardubice

E-mail michaela.kovarova@student.upce.cz

Souhrn

Tato práce se zabývá izotachoforetickým stanovením vybraných iontů ve vzorcích cukrů. Byl stanovován obsah šesti aniontů (šřavelan, mravenčan, citronan, octan, mléčan, pyrrolidonkarboxylan) a dvou kationtů (draslík, vápník) ve čtyřech různých druzích cukrů (řepný rafinovaný cukr, třtinový cukr, panela a kokosový cukr). Bylo zjištěno, že obsah iontů v panele a kokosovém cukru je několikanásobně vyšší než ve zbývajících dvou, tzn. že jsou výživově bohatší.

Abstract

The aim of thesis is isotachophoretic determination of chosen ions in sugar samples. Content of six anions (oxalate, formate, citrate, acetate, lactate, pyrrolidoncarboxylate) and two cations (potassium, calcium) in four various types of sugars (beet refined sugar, cane sugar, panela and coconut sugar) was analysed. It was found that ions content in panela and coconut sugar is several times higher than in other two types, it means that they are nutritionally richer.

1. Úvod

Cukr je přírodní sladidlo získávané převážně z cukrové řepy nebo cukrové třtiny. Existuje několik druhů cukrů, záleží na plodině, z jaké je cukr vyráběn, ale také na technologii výroby. Z cukrové řepy se získává cukr řepný a z cukrové třtiny cukr třtinový. Dále existuje také cukr kokosový, který se získává z nektaru květů palmy kokosové, cukr datlový, čirokový, javorový a další. Technologie výroby cukru je odlišná pro každou plodinu, ze které se cukr vyrábí. Z každé plodiny lze navíc získat několik druhů cukrů.

Při výrobě cukru z cukrové řepy je sklizená plodina nejprve zbavena nečistot, poté je řezána na plátky a ukládána do difuzérů, kde je z těchto plátek louhována cukrová šťáva pomocí teplé vody. Získaná šťáva obsahuje kromě sacharózy řadu dalších látek včetně iontů. Tyto látky se odstraňují čištěním (epurací) pomocí vápenného mléka a oxidu uhličitého. Přebytek vápna ze šťávy je odstraňován saturací oxidem uhličitým. Vyčištěná šťáva je

zahušťována v odparce a následně je podrobena opakované odpařovací krystalizaci za sníženého tlaku, při které vzniká směs krystalů cukru a matečného sirobu, tzv. cukrovina. Uvařená cukrovina je zpracovávána v krystalizátorech. K oddělení krystalů cukru a matečného sirobu je využívána odstředivá síla ve filtračních odstředivkách. Takto získaný cukr se dále přečišťuje pomocí procesu rafinace. Základní operací rafinace je opláchnutí krystalů v odstředivce vodou nebo čistým cukerným roztokem. Očištěný cukr se rozpouští ve vodě, případně se i odbarvuje, a svaňuje na bílý cukr. Konec technologického procesu zahrnuje sušení, třídění a balení cukru [1].

Třtinový cukr se vyrábí podobně jako cukr řepný. Nejprve je cukrová třtina nařezána na plátky, následuje lisování a extrakce šťávy. Vylisovaná šťáva prochází stejnými postupy jako šťáva z cukrové řepy. Výhodou šťávy z cukrové třtiny je nižší obsah kontaminantů, takže nemusí procházet tolika čistícími kroky jako šťáva z cukrové řepy [2].

Další možností zpracování cukrové třtiny je výroba panely (rapadury). V tomto případě se vylisovaná šťáva suší na slunci a vzniklá hmota je rozdrcena na prášek. Tento způsob úpravy je šetrnější pro zachování velkého množství výživově bohatých látek jako jsou vitamíny, stopové prvky, organické kyseliny apod [3].

Kokosový cukr je získáván z nektaru květů kokosových palm. Tento nektar je vařen tak dlouho, dokud nevznikne tuhý karamel. Ten je následně rozdrcen za vzniku drobných krystalků kokosového cukru [4].

Obsah iontů v cukrech je dobré stanovovat hned ze dvou důvodů. Prvním důvodem stanovení iontů je případ, kdy jsou ionty považovány jako nežádoucí složka cukru, a jedná se tedy o stanovení obsahu nečistot ve vzorcích. Druhým důvodem je naopak stanovení obsahu iontů z hlediska výživového, kdy jsou ionty považovány naopak za cenné. Obsah organických i anorganických iontů lze stanovit několika způsoby. Již dříve byly vypracovány metody pro stanovení různých iontů ve vzorcích cukrů pomocí iontové chromatografie [5-7], adsorpční stripping voltametrie na rtuťové elektrodě [8], squarewave voltametrie s anodickým strippováním na uhlíkových pastových elektrodách [9], iontově selektivních elektrod [10], popř. atomové absorpční spektrometrie s atomizací v plameni [11].

2. Experimentální část

2.1. Použité chemikálie a roztoky

K přípravě elektrolytů byly použity následující preparáty: histidin-chlorid (Reanal, Maďarsko), histidin (Reanal, Maďarsko), hydroxyethylcelulóza (HEC) (Sigma-Aldrich, USA), kyselina kapronová (Fluka, USA), 98% kyselina sírová (Penta, ČR) a citran lithný (Sigma-Aldrich, USA).

K přípravě standardních roztoků byla použita kyselina šťavelová (Lachema, ČR), mravenčan amonný (Sigma-Aldrich, USA), kyselina citronová (Fluka, USA), octan sodný (Lachema, ČR), kyselina mléčná (Fluka, USA), kyselina pyrrolidon-5-karboxylová (Sigma-Aldrich, USA), octan draselný (Lachema, ČR), šťavelan vápenatý (Lachema, ČR).

Jako vzorky byly použity čtyři druhy cukrů, které byly zakoupeny v supermarketech a prodejnách zdravé výživy. Druh cukru a jeho výrobce jsou uvedeny v tabulce č. 1.

Tabulka č. 1: Vzorky cukrů

vzorek č.	druh cukru	Výrobce
1	řepný rafinovaný	TTD Dobruška
2	třtinový	bio nebo
3	panela	Via Nature
4	kokosový	Country Life

Byly připraveny 10 mM zásobní roztoky navážením vypočteného množství jednotlivých iontů. Z takto připravených zásobních roztoků byly připraveny standardní roztoky stonásobným ředěním.

Roztoky vzorků byly připraveny rozpuštěním cukrů destilovanou vodou ve 100 ml odměrných baňkách. Pro analýzu aniontů byly připraveny 30% hm. roztoky řepného rafinovaného a třtinového cukru a 3% hm. roztoky panely a kokosového cukru. Pro analýzu kationtů byl připraven 30% hm. roztok řepného rafinovaného cukru a 0,3% hm. roztoky zbylých třech cukrů.

2.2. Přístrojové vybavení

K separaci byl použit elektroforetický/izotachoforetický analyzátor EA 102 (Villa-Labeco, Spišská Nová Ves, Slovensko). Přístroj je vybaven dvěma polytetrafluorethylenovými kolonami – předseparační a analytickou. Délka a průměr kapiláry předseparační kolony je 160 x 0,8 mm a její objem je asi 100 µl. Délka a průměr kapiláry analytické kolony je 160 x 0,3 mm, a její objem je asi 10 µl. Vzorek je do přístroje dávkován pomocí stříkačky přes dávkovací kohout o objemu 30 µl. Pracovní proud je nastavitelný nezávisle pro oba elektrické okruhy. Detekční systém je vodivostní s integrálním a derivatizačním výstupem. Získané záznamy byly vyhodnocovány v programu ITP Pro, který je spolu s přístrojem dodávaný výrobcem.

2.3. Podmínky separace

Analýzy byly prováděny v obou režimech – aniontovém pro stanovení aniontů a kationtovém pro stanovení kationtů. V aniontovém režimu byl jako vedoucí elektrolyt použit 10 mM histidin-chlorid, histidin k úpravě pH na 5,0 a 0,1% HEC a jako koncový elektrolyt 5 mM kyselina kapronová. Hnací proud v předseparační koloně byl nastaven na 400 μ A, a v analytické koloně na 80 μ A, přičemž během detekce byl snížen na 50 μ A. V kationtovém režimu byla jako vedoucí elektrolyt použita 7,5 mM kyselina sírová s 0,1% HEC a jako koncový elektrolyt 10 mM citran lithný. Hnací proud byl v předseparační koloně nastaven na hodnotu 500 μ A a v analytické koloně na 100 μ A, přičemž během detekce byl snížen na 50 μ A. Celková doba jednoho měření se pohybovala okolo 30 minut.

3. Výsledky a diskuze

3.1. Stanovení obsahu aniontů

V aniontovém režimu s výše uvedenými elektrolyty byly proměřeny roztoky standardů (šťavelan, mravenčan, citronan, octan, mléčnan a pyrrolidonkarboxylan) o koncentraci 0,1 mmol/l. Pro všechny ionty byly vypočteny relativní výšky signálů (RSH) podle vzorce:

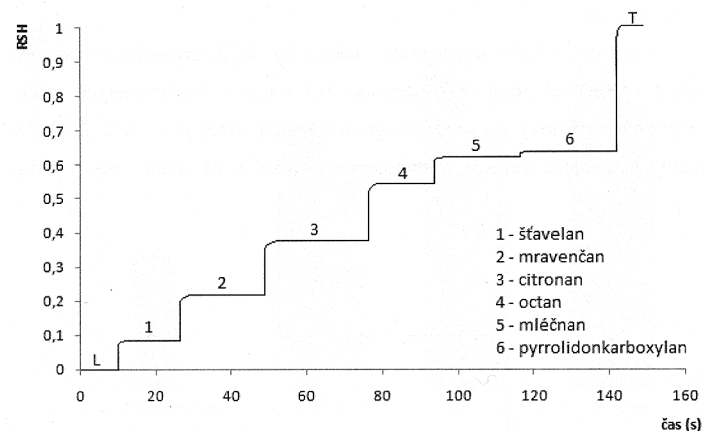
$$RSH = \frac{S - L}{T - L}$$

Dále byly pro všechny ionty vypočteny meze detekce a stanovení (tabulka č. 2). Mez stanovení byla určena jako koncentrace odpovídající délce zóny 1 sekunda a mez detekce jako třetina meze stanovení.

Ze získaných délek zón a RSH byl sestrojen modelový izotachforeogram, který je uveden na obrázku č. 1.

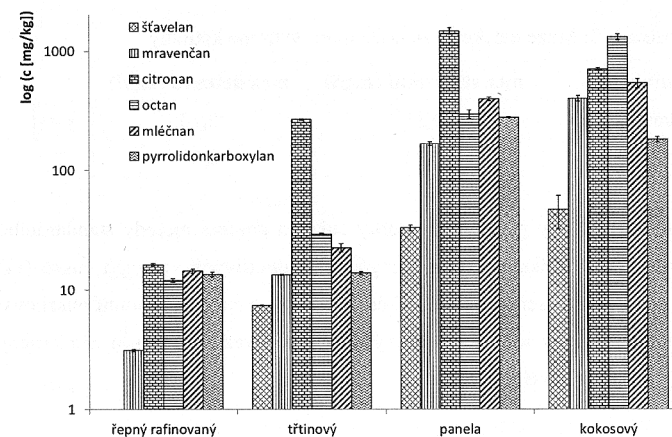
Tabulka č. 2: Meze detekce a stanovení pro vybrané anionty

anionty	mez stanovení (mg/l)	mez detekce (mg/l)
šťavelan	0,54	0,18
mravenčan	0,36	0,12
citronan	1,09	0,36
octan	0,76	0,25
mléčnan	0,71	0,24
pyrrolidonkarboxylan	0,83	0,28



Obrázek č. 1: Modelový izotachforeogram 0,1 mM standardních roztoků aniontů, L – vedoucí iont (Cl⁻), T – koncový iont (kapronan), RSH – relativní výška signálu, analytická kolona, hnací proud 50 μ A

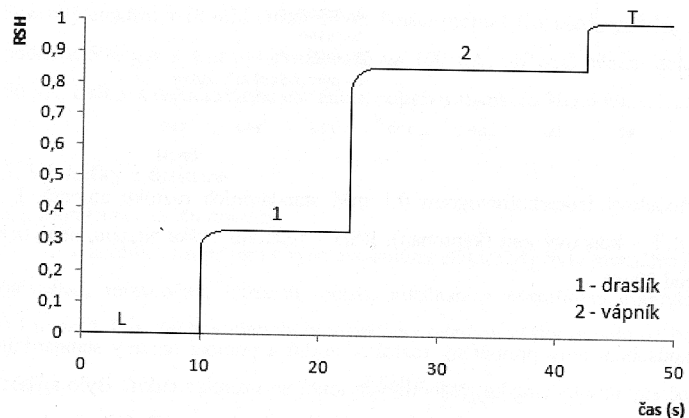
Stejným způsobem byly proměřeny roztoky vzorků a pomocí metody standardního vzorku byly vypočteny obsahy (mg/kg) jednotlivých iontů ve vzorcích cukrů. Bylo zjištěno, že obsahy aniontů jsou v jednotlivých vzorcích značně odlišné (viz obrázek č. 2, obsah iontů vyneseno v logaritmickém měřítku) – nejvíce aniontů je obsaženo ve vzorku panely a kokosového cukru, a proto jsou výživově bohatší.



Obrázek č. 2: Obsah aniontů (mg/kg) v jednotlivých druzích cukrů

3.2. Stanovení obsahu kationtů

V kationtovém režimu s výše uvedenými elektrolyty byly proměřeny standardní roztoky draselných a vápenatých iontů o koncentraci 0,1 mmol/l. Ze změřených délek a hodnot RSH byl vytvořen modelový izotachoforeogram kationtů, který je uveden na obrázku č. 3. Byly vypočteny také meze detekce a stanovení (tabulka č. 3) stejně jako v případě aniontů.

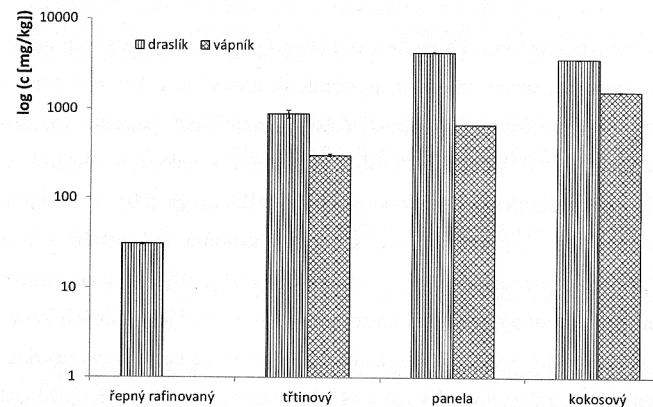


Obrázek č. 3: Modelový izotachoforeogram standardních roztoků kationtů, L – vedoucí iont (H^+), T – koncový iont (Li^+), RSH – relativní výška signálu, analytická kolona, hnací proud $50 \mu A$

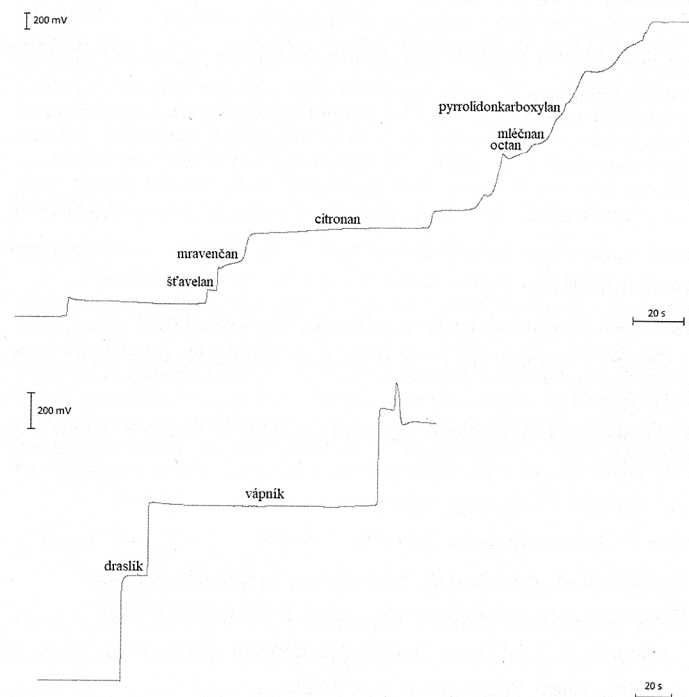
Tabulka č. 3: Meze detekce a stanovení pro vybrané kationty

kationty	mez stanovení (mg/l)	mez detekce (mg/l)
draslík	0,31	0,10
vápník	0,20	0,07

Stejně jako standardy byly proměřeny vzorky cukrů a pomocí metody standardního vzorku byl stanoven obsah draslíku a vápníku (mg/kg) v jednotlivých vzorcích cukrů (viz obrázek č. 4, obsah iontů je vyneseno v logaritmickém měřítku). Nejméně kationtů obsahoval řepný rafinovaný cukr a nejvíce panela a kokosový cukr. Na obrázku č. 5 jsou znázorněny izotachoforeogramy vzorku třtinového cukru.



Obrázek č. 4: Obsah kationtů (mg/kg) v jednotlivých vzorcích cukrů



Obrázek č. 5: Izotachoforeogramy vzorku 30% roztoku třtinového cukru

4. Závěr

Byla vypracována izotachforetická metoda pro stanovení obsahu vybraných aniontů (šřavelan, mravenčan, citronan, octan, mléčnan, pyrrolidonkarboxylan) a kationtů (draslík, vápník) ve čtyřech vzorcích cukrů (řepný rafinovaný cukr, třtinový cukr, panela a kokosový cukr). Ke stanovení aniontů byl použit elektrolytový systém s vedoucím elektrolytem tvořeným 10 mM histidin-chloridem, histidinem a 0,1% HEC (pH 5,0) a koncovým elektrolytem 5 mM kyselinou kapronovou. Ke stanovení kationtů byl použit vedoucí elektrolyt tvořený 7,5 mM kyselinou sírovou s přísávkem 0,1% HEC a jako koncový elektrolyt sloužil 10 mM citran lithný. Detekční limity i limity stanovení jednotlivých iontů se pohybovaly v řádech desetin mg/l. Vypracovaná metoda je jednoduchá na přípravu vzorku, je nutné pouze rozpuštění cukru v destilované vodě a vhodné naředění podle předpokládaného obsahu iontů. Z výsledků je patrné, že nejméně iontů obsahoval řepný rafinovaný cukr a nejvíce panela a kokosový cukr.

Poděkování

Tato práce byla podpořena grantovým projektem SGS-2018-001 Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice.

Literatura

- [1] Taufarová A., Ošřádalová M., Javůrková Z., Petrášová M., Čáslavková P.: Technologie a hygiena potravin rostlinného původu I., II., Veterinární a farmaceutická univerzita Brno, Brno 2014.
- [2] Luboš A.: Bílé zlato: historie cukru v kostce, Vega L, Nymburk 2006.
- [3] Silva F. S., Cristale J., Ribeiro M. L., Rodrigues de Marchi M. R.: J. Food Comp. Anal. 3 (2011) 346-350.
- [4] Čopíková J., Moravcová J., Wimmer Z., Opletal L., Lapčák O., Drašar P.: Chem. Listy 107 (2013) 867-874.
- [5] Accorsi C. A., Blo G.: J. Chromatogr. 555 (1991) 65-71.
- [6] Lodi S., Rossin G.: J. Chromatogr. A 706 (1995) 375-383.
- [7] Magne V., Mathlouthi M., Robilland B.: Food Chem. 4 (1998) 449-453.
- [8] Hevia K., Arancibia V., Rojas-Romo C.: Microchem. J. 119 (2015) 11-16.
- [9] Tavares E., Okumura L. L., Gracas Cardoso M., Oliveira M. F., Magriotis Z. M., Saczk A. A.: J. Braz. Chem. Soc. 9 (2012) 1614-1622.
- [10] Louw C. W., Richards J. F.: Analyst 97 (1972) 334-339.
- [11] Pohl P., Stecka H., Jamroz P.: Food Chem. 130 (2012) 441-446.