

# Відносно хімічного складу та класифікації кольорових речовин цукрового виробництва

Л.Д. Бобрівник, доктор технічних наук, Національний університет харчових технологій

*Розглядається питання класифікації кольорових речовин (колерантів) у цукровому виробництві. На основі вивчення хімічного складу колерантів, виконаних багатьма дослідниками і в тому числі автором статті, можна прийти до висновку, що всі колеранти як бурякоцукрового, так і тростинноцукрового виробництва, що утворюються при трансформаціях редуруючих речовин і цукрози, є азотовмісними. Таким чином, сучасна класифікація колерантів, які утворюються у реальному виробництві, не відповідає їх хімічній природі, а тому має бути удосконаленою.*

*Ключові слова та вирази. Кольорові речовини (колеранти), класифікація колерантів, елементний склад, УФ- та ІЧ-спектри*

З часів виникнення цукрової промисловості існувала проблема кольорності проміжних продуктів виробництва та кінцевого продукту – цукру. Тому не дивно, що багато вчених і працівників промисловості займалися вивченням їх утворення, властивостей, а також розробкою методів знебарвлення продуктів цукрового виробництва. Ці дослідження супроводжувались намаганнями класифікувати кольорові речовини, які вилучали із продуктів виробництва або ж синтезували їх в лабораторіях у так званих «модельних» розчинах.

Відомо, що вперше класифікував колеранти Х. Лунден [1]. Пізніше Ф. Цербан описав [2] три групи кольорових речовин: карамелі, які він отримав нагріванням цукрози; меланоїдини як продукти реакції редууючих речовин з амінокислотами; натуральні колеранти такі як комплекси фенольних сполук з іонами заліза. Відкриття в 1912 році М. Майярдом реакції взаємодії редууючих цукридів з амінокислотами [3] поклато початок лавини хіміко-технологічних досліджень цієї дуже складної за своїм хімізмом реакції, особливо в хімії харчових продуктів, включаючи хімію цукрового виробництва. Саме ця реакція визначає органолептичні характеристики багатьох харчових продуктів: їх колір, запах та смак. Ось чому у деяких харчових виробництвах, таких як кондитерське, хлібопекарне, у виробництві напоїв ця

реакція дуже корисна. Проте в інших виробництвах, особливо цукровому, глюкозному, фруктозному, у виробництвах крохмалю, інуліну, пектину та інших, її наслідки дуже небажані. Тому без досконального вивчення хімізму перетворень редууючих цукридів (редуючих речовин), властивостей та структури інтермедіатів, в які перетворюються цукриди в реальному виробництві, їх хімічної взаємодії між собою та азотовмісними сполуками (поперше, з амінокислотами та пептидами) неможливо удосконалення технологічних способів інтенсифікації цієї реакції в одних виробництвах та інгібування її у інших, зокрема у цукровому виробництві.

Відомо, що багато досліджень, присвячених колерантам як бурякоцукрового так і тростинноцукрового виробництва, почали здійснюватись з 50-х років минулого століття. Р. Пік [4] вважав, що необхідно виділити в окрему групу колеранти, утворені під час лужного розкладу редууючих речовин (ПЛРРР). Більшість вчених дотримувались такої ж думки, серед них до речно нагадати В. Прея [5, 6, 7], В. Вальтера [8], К. Вукова [9], О. Сапронова [10], І. Бугаєнка [11, 12], а у крохмально-глюкозному виробництві – В. Смірнова [13] та А. Соколовського [14].

Такі назви колерантів як «ПЛРРР», «меланоїдини», та «карарамелі», у складі останніх «карарамелан», «карарамелен», «ка-

рамелін», були введені до класифікації кольорових речовин вище згаданими вченими, використовуючи назви колерантів, синтезованих у «модельних» розчинах. Проте такі «модельні» розчини включали тільки певні (вибрані дослідниками) речовини для реалізації синтезу колеранта, замість усіх компонентів - складових реального технологічного розчину (заводського продукту). В дійсності ж в умовах виробничих розчинів усі складові розчину, які здатні реагувати, одночасно приймають участь у цій дуже складній реакції – реакції кольороутворення. Саме цей факт зумовив протиріччя у науці про кольорові речовини, особливо в кількісному аналізі (визначенні їх) та класифікації колерантів. І мабуть найбільше протиріччя полягало у тому, що усі колеранти, які вилучались багатьма дослідниками з продуктів реального цукрового (бурякового чи тростинного) виробництва, виявлялись азотовмісними, тобто у своєму елементному складі мали азот і навпаки: не було серед сепарованих колерантів таких, які б не містили азоту. Ми посилаємось до результатів досліджень, виконаних Х. Шівеком [15], М. Ямане та К. Сузукі [16, 17], Е. Ркйнефельдом [18], В. Бінклеєм [19], В. Преєм, Е. Хаммером, Ф. Стресслером та Р.Голлером [20, 21, 22], С. Ендерсом [23], І. Бугаєнком [12], М. Гулюком [24], Л. Бобрівником [25, 26] та іншими. З якоїсь причини цей факт пройшов поза увагою

вчених, які в останні десятиріччя присвятили свої роботи розробці методів визначення та класифікації кольорових речовин цукрового виробництва, базуючись, на жаль, на вивченні властивостей та хімічного складу «модельних» колорантів.

В дійсності технологічний потік цукрового виробництва може бути ототожненим хімічному реактору, у якому усі компоненти цієї дуже складної реакції одночасно приймають участь, і серед них редукуючі цукриди, інтермедіати, утворені в результаті їх лужного розпаду і, на кінець, азотовмісні сполуки. Очевидно саме цей факт пояснює, чому в елементному складі колорантів, сепарованих із продуктів виробництва, завжди присутній азот. У зв'язку з цим і виникає сумнів в правильності класифікації колорантів цукрового виробництва, утворених під час хімічних трансформацій редукуючих цукридів та цукрози, прийнятої у науковій і навчальній літературі як не адекватної реаліям виробництва.

Автор посилається на дослідження, виконаними багатьма авторитетними вченими. Г. Шібек [15] сепарував колоранти з сиропу цукрових буряків, використовуючи іонообмін та діаліз. Елементний аналіз показав, що сепарований їм колорант складався з С, Н, О, N, S у такому співвідношенні: С-47,25 %; Н-5,10 %; О-35,89 %; N-6,76%; S-5,00 %. На основі елементного складу була одержана його емпірична формула  $C_{25}H_{33}O_{14}N_3S$ . Т. Ямане та К. Сузукі [16] виділили колоранти з сиропу цукрових буряків також за допомогою іонообмінників та діалізу. На основі елементного аналізу була складена емпірична формула цього колоранту:  $C_{14-15}H_{20-21}O_{7-8}N_2$ . Ці ж автори за допомогою іонообмінників та гель-хроматографії сепарували також колоранти із тростинного цукру-сирцю [17]. В результаті вони одержали дві фракції кольорових речовин: більш темну фракцію I, і світлішу фрак-

цію II. Елементний аналіз фракції I виявив присутність С, Н, О, N елементів у цій фракції у складі: С-43,85 %; Н-4,81 %; О-33,88 %; N-4,19 %. Емпірична формула  $C_{12-13}H_{16-17}O_{7-8}N$  відповідає такому хімічному складу. Елементний аналіз другої фракції виявив тотожні елементи у співвідношенні: С-32,95 %; Н-3,54 %; О-13,65 %; N-2,07 %. Такому складу відповідає емпірична формула -  $C_{18-19}H_{23-24}O_{5-6}N$ . Райнефелд Е. та Муссві-Бараб М.Г. сепарували кольорові речовини з меляси бурякоцукрового виробництва [18]. Після гідролізу цих колорантів автори визначили в гідролізатах багато амінокислот, серед яких були ідентифіковані: глутамінова, аспарагінова кислоти, тіразін, лізин, лейцин, валін, серін, гліцин, аргінін. В. Вінклі [19] сепарував колорант із тростинної меляси за допомогою діалізу. Елементний склад такого колоранту: С, Н, О, N. На основі прийнятих розрахунків колоранту відповідає емпірична формула:  $C_{17-18}H_{26-27}O_{11}N$ . В. Прей, Е. Хаммер, В. Браунштейнер за допомогою іонообмінників сепарували колоранти із бурякового очищеного соку та меляси [20]. Було одержано дві фракції кольорових речовин: темно-коричнева та світло-жовта. Обидві фракції в своєму елементному складі містили азот, якому належало 7,35% маси речовин. В гідролізаті кольорових речовин було виявлено та ідентифіковано 9 амінокислот. Д. Гросс також виділяв кольорові речовини тростинноцукрового виробництва, знаходячи у них азот, та оцінював їх молекулярну масу за допомогою молекулярних сит [21]. С. Ендерс сепарував кольорові речовини із бурякової та тростинної меляс, визначаючи їх хімічний склад [22]. Колорант із бурякової меляси містив: С-52,0 %; Н-6,0 %; О-34,5 %; N-7,5 %. Такому елементному складові відповідає емпірична формула:  $C_{16}H_{22}O_8N_2$ . Колорант із тростинної меляси мав хімічний склад: С-46,5 %; Н-6,0; О-44,0 %; N-3,5 %, його емпірич-

на формула -  $C_{31}H_{50}O_{22}N_2$ . Сміс Н.Х. описав різні методи виділення кольорових речовин із бурякової та тростинної меляс: осадження різними реагентами, адсорбцію, діаліз, екстракцію [23]. І Бугаєнко І. [12] використовував різні методи для сепарування кольорових речовин із тростинних меляс: іонний обмін, діаліз, гель-фільтрування. Автор відкрив, що азот був присутній в усіх сепарованих ним фракціях кольорових речовин. Наприклад, дві фракції колорантів, сепарованих із тростинного цукру мали такий елементний склад: склад А-фракції (темно-коричневі колоранти з молекулярною масою 5000) був таким: С-49,74 %; Н-5,65 %; О-41,04 %; N-3,54 %. Емпірична формула такого колоранту -  $C_{16-17}H_{22-23}O_{10}N$ . Хімічний склад В – фракції (світло-коричневі колоранти з молекулярною масою 1000) був таким: С-48,65 %; Н-5,84 %; О-42,02; N-3,49 %, його емпірична формула -  $C_{16-17}H_{23-24}O_{10-11}N$ . М.Г. Гулюк [24] за допомогою рідинної хроматографії сепарував колоранти із бурякової меляси, а також із розчинів, які містили колоранти, синтезовані у «модельних» розчинах. Одержані фракції із бурякової меляси та із «модельних» колорантів були досліджені з використанням спектроскопії УФ-та видимої областей спектру. В результаті було показано, що серед колорантів, сепарованих із бурякової меляси, були відсутні колоранти «модельних» розчинів. М.Г. Гулюк прийшов до висновку, що кольорові речовини, які утворюються у технологічних продуктах різняться від тих, які синтезуються у «модельних» розчинах, і некоректно їх ототожнювати.

Ось чому дуже сумнівно, що з проміжних продуктів цукрового виробництва (соків, сиропу, утфельних відтоків, меляси) можливо виділити такі колоранти як ПЛРРР, карамелан, карамелен, карамелін, які Дж. Двней та В. Пігман [32] назвали «продуктами реакції покоричневіння».

Елементний склад новосформованих колорантів, вилучених із розчинів:  
ПЛРРР + глютамінова кислота та карамелі + глютамінова кислота

Новосформовані колоранти на основі глютамінової кислоти +	Елементний склад, %			
	С	Н	N	О
ПЛРРР	44,53	4,69	3,28	47,50
Карамелан	43,79	5,23	1,20	49,78
Карамелен	41,10	5,97	1,43	51,50
Карамелін	42,80	5,17	1,08	50,95

З метою спростувати цю проблему в свій час були виконані обґрунтовані хімічні дослідження самого процесу утворення колорантів [27, 29, 30, 31] з погляду на факт, що реакція кольороутворення відбувається за одночасною участю не тільки наявних у продуктах цукрового виробництва редуруючих речовин та азотовмісних сполук, але також (що надзвичайно важливо усвідомити) за участю інтермедіатів, утворених при перетвореннях редуруючих цукридів та цукрози, а також уже попередньо сформованих колорантів, які також, як було продемонстровано [30, 31], здатні взаємодіяти з азотовмісними сполуками. Щоб доказати, що у технологічних (заводських) розчинах не можливо утворення колорантів, які не мали б у своєму хімічному складі азоту при розкладі редууючих цукридів та термічному перетворенні цукрози, були виконані спеціальні дослідження [30, 31]. Для цього були синтезовані «модельні» ПЛРРР, карамелан, карамелен, карамелін за загально прийнятими методами [28]. Потім у розчині одержаних «модельних» колорантів була введена глютамінова кислота, і ці розчини нагрівали у киплячій водянній бані на протязі 10 годин, підтримуючи значення рН=7,5–8,0. Після закінчення нагрівання із розчинів були сепаровані кольорові речовини за допо-

могою методів, описаних в [28], та були визначені їх елементний склад (табл. 1) і ІЧ-спектри.

Аналіз даних, наведених у табл.1, переконують у тому, що «модельні» колоранти взаємодіяли з амінокислотою, тому що в елементному складі усіх сепарованих після реакції кольорових речовинах з'явився азот. ІЧ-спектр колоранту, одержаного на основі взаємодії між модельними ПЛРРР та амінокислотою, свідчать дуже переконливо, що смуга поглинання  $1625\text{ см}^{-1}$  відповідає деформаційним коливанням  $\delta\text{ NH}_2(\text{NH}, \text{NH}_3^+)$ . Завдяки взаємодії «модельних» карамелей з глютаміновою кислотою в ІЧ-спектрі новоутворених колорантів смуга  $\text{C}=\text{O}$  лактонового кетону ( $1750\text{ см}^{-1}$ ) зникає, а замість неї з'являється смуга деформаційних коливань при  $1650\text{ см}^{-1}$ , відповідальна за присутність  $\delta\text{ NH}_2(\text{NH}, \text{NH}_3^+)$ .

Багато досліджень по розділенню на фракції колорантів, сепарованих із проміжних продуктів як бурякоцукрового так і тростинноцукрового виробництва [7, 12, 17, 21, 25, 33, 34, 35, 36], свідчать про те, що відносно дисперсності колоранти розділяються на дві основні фракції: темно-коричневу та світло-коричневу (жовту). Так наприклад, у роботі [35] колоранти були сепаровані із соку II сатурації, сиропу, першого від-

току утфелю I та із меляси. Сепаровані колоранти були розділені на дві фракції: фракція I - темно-коричневі колоранти; фракція II - світло-коричневі колоранти. Фракції, сепаровані із сиропу і меляси, були перекристалізовані з етанолу і їх елементний склад (таблиця 2) і ІЧ-спектри були визначені [35].

Вибір колорантів сиропу та меляси був зумовлений такими міркуваннями: сироп містить колоранти, які були сформовані на дефекосатурації в умовах сильної лужності та під дією високих температур під час випаровування, тобто в умовах термічно-лужного розпаду редууючих цукридів та можливого термічного розпаду цукрози на «сухих» поверхнях випарних апаратів. Меляса містить, окрім тих колорантів, що надійшли з сиропом до варочно-кристалізаційного відділення цукрового заводу, також новоутворені колоранти в процесі уварювання утфелів та їх кристалізації, тобто в умовах слабколужної та нейтральної реакції, найбільш оптимальних для взаємодії з азотовмісними сполуками та гетерокон'югованими структурами попередньо сформованих колорантів [29]. Присутність азоту в усіх фракціях колорантів свідчить про те, що утворені на дефекосатурації колоранти, здатні реагувати з азотовмісними сполуками (амінокислотами, пептида-

Таблиця 2

Елементний склад колорантів, сепарованих із сиропу та меляси

Колоранти	Елементний склад, %				
	С	Н	N	О	N/C
Сироп фракція I	40,63	6,13	4,46	48,78	0,10
Фракція II	39,79	6,07	2,48	51,66	0,06
Меляса фракція I	42,67	5,74	4,75	46,84	0,11
Фракція II	38,57	7,82	1,70	51,91	0,04

Інтерпретація основних смуг поглинання ІЧ-спектрів сепарованих колорантів

Сік II сатурації	Сироп	Колоранти з I відтоку I утфелю	Колоранти з меляси	Інтерпретація основних смуг поглинання
3300-3420	3350	3300-3400	3280-3420	Валентні коливання $\nu\text{OH}$ , $\nu\text{N-H}$ аміногруп
2920	2910	2960	2960	$\nu\text{CH}$ в насичених сполуках
1610-1650	1610	1630	1600-1620	$\nu\text{C=C}$ , $\nu\text{C=N}$ , $\nu\text{C=O}\dots\text{H}$ . $\text{C=O}$ кон'юговані $\text{C=C}$
1140	1400	1400	1400	$\delta\text{C-H}$ in $\text{CH}_2$ $\nu\text{OH}$ (третична група)
1010-1050	1949	1030-1070	1030-1040	$\delta\text{C-O}$ , $\nu\text{C-O}$ , $\nu\text{C-O-C}$ , $\nu\text{C-C}$ кільцева структура

ми, протеїнами) завжди присутніми на всіх ділянках технологічного потоку цукрового виробництва. До такого висновку можна дійти, якщо аналізувати елементний склад двох фракцій колорантів (I та II), вилучених із сиропу та меляси (табл. 2).

Збільшення вмісту азоту (про що свідчить співвідношення N/C) якраз спостерігається у високомолекулярних (темно-коричневих) фракціях колорантів. А це означає, що в певних умовах виробничих процесів та особливо при довгостроковому зберіганні меляси у баках у сформованих колорантів відбуваються не тільки реакції поліконденсації та полімеризації, але й реакції нуклеофільного приєднання азотовмісних сполук до певних (по-перше, гетерокон'югованих) структур попередньо сформованих колорантів. Ці реакції особливо інтенсивно відбуваються у мелясі. УФ-спектри виділених колорантів мають полоси поглинання при  $\lambda$  265-270 нм (поглинання карбонільної групи) свідчать про певну ідентичність їх структур. ІЧ-спектри досліджених колорантів також схожі. Вони мають невелику кількість характеристичних смуг поглинання, що свідчить про присутність ідентичних функцій та їх полімерну структуру. Інтерпретація ІЧ-спектрів наведена у таблиці 3.

Таким чином, експериментально підтверджено, що азотовмісні сполуки взаємодіють безпосередньо не тільки з редукуючими цукридами, але також з інтермедіатами, що утворюються при їх розкладі, а також з попе-

редньо утвореними колорантами, які відповідають модельним ПЛРРР та карамелям. У зв'язку з цим прийнята класифікація кольорових речовин, утворених в умовах «модельних» розчинів, а не у реальних технологічних продуктах, не відповідають їх хімічній природі, тому що в дійсності колоранти, сформовані у технологічних процесах цукрового виробництва на основі перетворень редукуючих цукридів та цукрози, містять обов'язково у своєму складі азот. Інша справа, що колоранти можуть різнитися за своїм кількісним елементним складом, структурою, дисперсністю. Саме на ці особливості кольорових речовин впливають як фізичні (температура, тиск, тривалість реакції), також і хімічні параметри реакції (реакція середовища – степінь лужності або кислотності, концентрація реагентів, і на кінець «вік» попередньо сформованих колорантів). Зокрема досвід зберігання колорантів, синтезованих або сепарованих із продуктів цукрового виробництва, свідчить, що у багатьох випадках у таких сполуках при зберіганні відбуваються реакції поліконденсації, про що свідчить втрата води та збільшення їх кольоровості.

Ось чому виникає необхідність працювати над удосконаленням класифікації кольорових речовин, які формуються в умовах цукрового виробництва. На наш погляд, така класифікація, можливо, базуватиметься на врахуванні дисперсності колорантів,

відношення N/C та інших фізико-хімічних властивостях.

### ВИСНОВКИ:

Кольорові речовини, синтезовані у «модельних» розчинах, не відповідають хімічному складу колорантів, які утворюються в технологічних процесах цукрового виробництва.

Усі кольорові речовини, які утворюються внаслідок хімічних перетворень редукуючих цукридів та цукрози, мають у своєму складі азот, а тому у реальних технологічних продуктах цукрового виробництва відсутні так звані ПЛРРР та карамелі, які синтезуються у «модельних» розчинах.

Необхідно переглянути існуючу класифікацію кольорових речовин, удосконалити її, а також удосконалити методи кількісного визначення колорантів.

### Список використаних джерел

1. Klassen H. Die Zuckerfabriktion n mit besonderer Berücksichtigung des Betriebes. Magdeburg: 7 Auf. - 1943. - 410 s.
2. Zerban F.W. The color problem in sucrose manufacture. New York. - 1947. - 47 p.
3. Maillard L.C. Action des acides amines sur les sucres, formation des melanoidines par voie methodique. // Academie Compte rendu des Science. - 1912. - V. 154. - P. 66-68.
4. Pieck R., Henry J. Eine geängende Angaben über die Farbbildung in Zuckerlösungen zwisch 95

und 135°C und über die Kinetik des Saccharoseabbaues.// Z. für Zuckerrind. – 1963. - # 12. – S. 671-675.

5. *Prey V., Steinbauer E., Berbalk H.* Verbildung und Stickstoffgehalt von Weisszucker.//Z. für Zuckerrind. – 1959. - # 9. – S. 408-413; 1960. - # 6. - S. 300-306.

6. *Prey V., Goller R., Stressler F.* Farbstoffe und Farbstoffbildung in der Zuckerindustrie.// Z. für Zuckerrind. – 1965. - # 7. – S. 375-382.

7. *Prey V., Goller R., Stressler F.* Spectral photometrische Studien über die Bräunungsreaktion in Modellsystem und analytische Untersuchung der daraus isolierten Bräunungsprodukte.//Z. für Zuckerrind. – 1966. - # 7. – S. 379-385.

8. *Valter V.* Vlastnosti barviv vznikajících při výrobě cukru.// Listy cukrovar. – 1966. - # 1. – S. 13-23.

9. *Vukov K.* Az invertcukor bomlasa. Hidrolizis es cukorbomla a cukorgyartasban.//Budapest: Cukoripari Kutatointezet Közlemenyei. –1964.–51 s.

10. *Сапронов А.Р.* Ультраспектрометрическая оценка красящих веществ сахарных продуктов. //Известия вузов СССР. Пищевая технология - 1962. - № 6. – С. 132-136.

11. *Бугаенко И.Ф., Булгакова И.П., Павлов И.И.* Удаление отдельных групп красящих веществ при известковой очистке. //Сахарная пром-сть. - 1970. - № 8. – С. 13-16.

12. *Бугаенко И.Ф., Славгородская И.П.* Свойства красящих веществ сахарного производства и методы их удаления. Обзор. М. : Пищепромиздат. - 1972. – 33 с.

13. *Смирнов В.А.* Разложение моносахаридов в кислой среде и образовании красящих веществ.// Труды ЛТИПП. - 1958. - № 14. – С. 176-183.

14. *Соколовский А.Л.* Физико-химические основы производства карамелей. М. : Пищепромиздат. – 1961. – 131 с.

15. *Schiwek H.* Physikalische und chemische Eigenschaften einer aus den Regenerationsabläufen einer Entfärbungsanlage für klare isolierten Farbstoffsäure.// Zucker/ - 1963/ - # 16 , (20). – S. 555-562.

16. *Jamane T., Suzuki K.* The colored substances in thick juice of a beet sugar factory.// Proc. of Research Society of Japan Sugar Refineries Technologists. – 1963. - # 13. – P. 37-41. 17.

17. *Jamane T., Suzuki K., Takanuzawa J.* The effects of molecular sizes of colorants in the cane raw sugars and refinery liquors on their behaviour in the sugar refining processes.// Prec. of 13-th Congress of CITS, Falsterbo. – 1963. - P. 609-618.

18. *Reinefeld E., Mussawi-Barab M.H.* Über Melassefarbstoffe.// Zucker. – 1963. - # 12. – P. 322-332.

19. *Binkley W.W.* 1960. An estimation of the molecular weight of the dialyzed browning products from cane final molasses.// Inter. Sugar Journal. – 1960.- v. 62. – P. 36-38. 20.

20. *Prey V., Hammer E., Braunsteiner W.*// Farbstoffe in Dünnsäften und Melasse. - Z. Für Zuckeid. – 1963. - # 7. – P. 371-376.

21. *Prey V., Goller R., Stressler F.* Farbstoffe bnd Farbstoffbildung in der Zuckerfabrikation.// Zeitschrift für die Zuckerindustrie. –1965. - # 7. – S. 375-382.

22. *Prey V.* Farbstoffbildung und Farbstoffe in der Zuckerindustrie.// Zeitschrift für die Zuckerindustrie. – 1969. - # 6. – S. 330-333. .

23. *Enders C.* Neuere Arbeiten über Melanoidine.// Wochenschrift für Brauerei. - v. 60. – S. 98-110.

24. *Гулюк Н.Г.* О присутствии модельных красящих веществ в мелассе сахарного производства.// Сахарная пром-ть. – 1986. - №12. – С. 18-21.

25. *Bobrivnyk L., Delgado Morales I., Martinez Fernandez R., Gonzales Cardenez L.* Colorantes formados durante el proceso de fabricacion bel azucar crudo.// Cuba Azucar. – 1977. - # 3. – P. 29-38.

26. *Бобровник Л.Д., Щульга С.И., Шейко Г.И.* Химический состав и свойства красящих веществ тростникового сахара-сырца и продуктов его переработки.// Сахарная пром-тью – 1986. - № 12. – С. 11-14.

27. *Руденко В.М.* Утворення

забарвлених речовин у цукровому виробництві та розробка методів його інгібування. Дис. ... док. техн. наук. – К., 1999. – 316 с.

28. *Сапронов А.Р., Колчева Р.А.* Красящие вещества и их влияние на качество сахара... М. : Пищевая промышленность. – 1975. – 347 с.

29. *Бобровник Л.Д.* Исследование и совершенствование методов очистки полупродуктов свеклосахарного производства с применением электродиализа с ионнообменными мембранами. Дис. ... док. техн. Наук. – К., 1974. – 450 с.

30. *Бобровник Л.Д., Руденко В.Н.* Новое о красящих веществах свеклосахарного производства.// Пищевая пром-ть. – 1988. - № 2. – С.47-49.

31. *Bobrivnyk L.D., Rudenko V.N.* The participation of amino acids in the formation of colorants during sugar production.// Zuckerindustrie. – 1993. – V. 118. - # 7, - S. 528-530.

32. *Danehy J.P., Pigman W.W.* 1951. Reactions between sugars and nitrogenous compounds.// Adv. of Food Resear. – 1951. # 3. – P. 341-34.

33. *Fajardo R., Ruso Rolando, Bobrivnyk L.* Estudio de las sustancias separadas de azucar crudo.// Conferencia Quimica. Resumenes de los trabajos. Santiago de Cuba.- 1969.- P.15.

34. *Bobrivnyk L., Kotelnikova L., Sapronov A., Ruso R., Fajardo R.* Acerca del problema de la formacion e inhibicion de las sustancias colorantes de los productos de la degradacion alcalina de azucar.// Cuba Azucar. – 1975. - # 4. – P. 8-19.

35. *Бобровник Л.Д., Руденко В.Н.* Азотсодержащие красящие вещества свеклосахарного производства.//Сахарная свёкла и продукты её переработки. – 1989. - № 1. – С. 12-14.

36. *Бобровник Л.Д., Шейко Г.И., Дубинина Н.В., Олійник А.В.* Дисперсность красящих веществ сахара-сырца и продуктов его переработки.//Сахарная пром-ть. – 1986. - № 10. - С. 15-17.