

# Відносно хімічного складу та класифікації барвних речовин цукрового виробництва

Л.Д. Бобрівник, доктор технічних наук, професор, академік АІНУ

Розглядається питання класифікації барвних речовин (колерантів) у цукровому виробництві. На основі вивчення хімічного складу встановлено, що всі колеранти, як бурякоцукрового, так і тростинноцукрового виробництв, які утворюються внаслідок трансформації редукувальних речовин і сахарози, є азотомісними. Таким чином, сучасна класифікація барвних речовин цукрового виробництва не відповідає їх хімічній природі, а тому має бути удосконалена.

Ключові слова: барвні речовини (колеранти), класифікація колерантів, елементний склад, УФ- та ІЧ-спектри.

The article deals with the classification of coloring substances (colorants) in sugar production. On the basis of chemical composition found that all colorants as sugar beet and cane productions which are formed due to transformation reducing substances and sucrose is nitrogen. Thus, the current classification colorant generated in real production does not meet their chemical nature, and therefore should be improved.

Keywords: coloring substances (colorants), classification of colorants, elemental composition, UV and IR spectra.

З часів виникнення цукрової промисловості існувала проблема забарвленості проміжних продуктів виробництва і кінцевого продукту – цукру. Тому не дивно, що багато вчених і працівників промисловості займалися вивченням шляхів їх утворення, властивостей, а також розробкою методів знебарвлення продуктів цукрового виробництва. Ці дослідження супроводжувались спробами класифікувати барвні речовини, які вилучали з 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 барвних речовин: карамелі, які він отримав нагріванням сахарози; меланоїдини – продукти реакції редукуючих речовин з амінокислотами; натуральні колеранти, або комплекси фенольних сполук з іонами заліза. Відкриття в 1912 році М. Майяром реакції взаємодії редукуючих сахаридів з амінокислотами [3] поклало початок лавини хіміко-технологічних досліджень цієї дуже складної за своїм хімізмом реакції 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, хлібопекарське, виробництво напоїв, ця реакція дуже корисна. Проте

в інших виробництвах, особливо цукровому, глюкозному, фруктозному, крохмальному, інуліновому, пектиновому та інших, її наслідки є небажаними. Тому, без досконального вивчення хімізму перетворень редукуючих сахаридів (редуючих речовин), властивостей та структури інтермедіатів, у які перетворюються сахариди в реальному виробництві, їх хімічної взаємодії між собою та азотомісними сполуками (амінокислотами та пептидами), неможливе 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 виробництв, почали здійснюватись з 50-х років минулого століття. Р. Пік [4] вважав, що необхідно виділити в окрему групу колеранти, утворені під час лужного розкладання редукуючих речовин (ПЛРРР). Більшість вчених дотримувались такої ж думки, серед них доречно пригадати 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 «карамелі», у складі яких «карамелан», «карамелен», «карамелін», були введені до класифікації барвних речовин вищезгаданими вче-

Таблиця 1

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

Новосформовані колоранти на основі глютамінової кислоти +	Елементний склад, %			
	С	Н	Н	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

ними внаслідок використання назви колорантів, синтезованих у «модельних» розчинах. Проте такі «модельні» розчини включали тільки певні (вибрані дослідниками) речовини для реалізації синтезу колоранта, 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 барвоутворення. Саме цей факт зумовив протиріччя у науці про барвні речовини, особливо в кількісному аналізі (їх визначенні) та класифікації колорантів. І, мабуть, найбільше протиріччя полягало у тому, що усі колоранти, 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 колорантів таких, які б не містили азоту. Ми посилаємось на результати досліджень, виконаних Х. Шівекком [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 барвних 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 сахариди, інтермедіати, утворені в результаті їх лужного розпаду і, власне, азотовмісні сполуки. Очевидно, саме цей факт пояснює, чому в елементному складі колорантів, сепарова-

них 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 сахаридів та сахарози, прийнятої у науковій і навчальній літературі, як не адекватної реаліям виробництва. Ці сумніви базувались на результатах хімічних досліджень утворення колорантів [27, 29, 30, 31] з погляду на факт, що реакція барвоутворення відбувається за одночасної участі не тільки наявних у продуктах цукрового виробництва редукуючих речовин та азотовмісних сполук, але також (що надзвичайно важливо усвідомити) за участю інтермедіатів, утворених при перетвореннях редукуючих сахаридів та сахарози та уже попередньо сформованих колорантів, які також, як було продемонстровано [30, 31], здатні взаємодіяти з азотовмісними сполуками. 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».

Щоб довести, що у технологічних (заводських) розчинах не можливе утворення колорантів, які не мали б у своєму хімічному складі азоту при розкладанні редукуючих сахаридів та термічному перетворенні сахарози, були виконані спеціальні дослідження [30, 31]. Для цього були синтезовані «модельні» ПЛРРР, карамелан, карамелен, карамелін за загально прийнятими методами [28]. Потім у розчини одержаних «модельних» колорантів була введена глютамінова кислота, і ці розчини нагрівали у киплячій водянній бані протягом 10 годин, підтримуючи значення рН=7,5–8,0. Після закінчення нагрівання із розчинів були сепаровані барвні речовини за допомогою методів, описаних в [28], та були визначені їх елементний склад (табл. 1) і ІЧ- спектри.

Аналіз даних, наведених у табл.1, переконує

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

у тому, що «модельні» колоранти взаємодіяли з амінокислотою, тому що в елементному складі усіх сепарованих після реакції барвних речовин з'явився азот. ІЧ-спектр колоранту, одержаного на основі взаємодії між модельними ПЛРРР та амінокислотою, свідчить 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 глутаміновою 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 щодо розділення на фракції колорантів, сепарованих з проміжних продуктів як бурякоцукрового, так і тростинноцукрового виробництв [7, 12, 17, 21, 25, 33, 34, 35, 36], свідчать про те, що відносно дисперності 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 відтоку утфелю I та із меляси. Сепаровані колоранти були розділені на дві фракції: фракція I -

темно-коричневі колоранти; фракція II - світло-коричневі колоранти. Фракції, сепаровані з сиропу і меляси, були перекристалізовані з етанолу і їх елементний склад (табл. 2) та 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 в ході випаровування, тобто в умовах термічно-лужного розпаду редуруючих сахаридів та можливого термічного розкладання сахарози на «сухих» поверхнях випарних апаратів. Меляса містить, окрім тих колорантів, що надійшли з сиропом до варочно-кристалізаційного відділення цукрового заводу, ще й новоутворені колоранти в процесі уварювання утфелів та їх кристалізації, тобто в умовах слабколужної та нейтральної реакцій, 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

Таблиця 3

Інтерпретація основних смуг поглинання ІЧ-спектрів сепарованих колорантів

Сік II сатурації	Сироп	Колоранти із I відтоку I утфелю	Колоранти із 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	$\nu\text{C}=\text{C}$ , $\nu\text{C}=\text{N}$ , $\nu\text{C}=\text{O}\dots\text{H}$ . $\text{C}=\text{O}$ кон'юговані $\text{C}=\text{C}$
	1400	1400	1400	$\delta\text{C-H}$ in $\text{CH}_2$
1140				$\nu\text{OH}$ (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

сполуками (амінокислотами, пептидами, 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 (темнокоричневих) фракціях колорантів. А це означає, що в певних умовах виробничих процесів та, особливо, при довгостроковому зберіганні меляси у баках із сформованими колорантами відбуваються не тільки реакції поліконденсації та полімеризації, але й реакції нуклеофільного приєднання азотовмісних сполук до певних (гетерокон'югованих) структур попередньо сформованих колорантів. Ці реакції особливо інтенсивно відбуваються у мелясі. УФ-спектри виділених колорантів мають смуги поглинання при  $\lambda$  265-270 нм (поглинання карбонільної групи) і 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 сахаридами, але, також з інтермедіатами, що утворюються при їх розкладанні та з попередньо утвореними колорантами, які відповідають модельним ПЛРРР та карамелям. У зв'язку з цим, прийнята класифікація барвних речовин, утворених в умовах «модельних» розчинів, а не у реальних технологічних продуктах, не відповідає їх хімічній природі, оскільки в дійсності колоранти, сформовані у технологічних процесах цукрового виробництва на основі перетворень редукуючих сахаридів та сахарози, містять обов'язково у своєму складі азот. Інша справа, що колоранти можуть різнитися за своїм кількісним елементним складом, структурою, дисперсністю. Саме на ці особливості барвних речовин впливають як фізичні (температура, тиск, тривалість реакції), так і хімічні параметри реакції (реакція середовища – степінь лужності або кислотності, концентрація реагентів, і, насамперед, «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 барвних речовин, які формуються в умовах цукрового виробництва. На наш погляд, така класифікація має базуватися на врахуванні дисперсності колорантів, відношення N/C та інших фізико-хімічних властивостей.

### Висновки:

1. Барвні речовини, синтезовані у «модельних» розчинах, не відповідають хімічному складу колорантів, які утворюються в технологічних процесах цукрового виробництва.
2. Усі барвні речовини, які утворюються внаслідок хімічних перетворень редукуючих сахаридів та сахарози, мають у своєму складі азот, а тому в реальних технологічних продуктах цукрового виробництва відсутні так звані ПЛРРР та карамелі, які синтезуються у «модельних» розчинах.
3. Необхідно переглянути існуючу класифікацію барвних речовин, удосконалити її, а також удосконалити методи кількісного визначення колорантів. ■

### Список використаних джерел

1. Klassen H. Die Zuckerfabrication 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 Scieance. -1912. - V. 154. - P. 66-68.
4. Pieck R., Henry J. Einege engänzende Angaben über die Farbbildung in Zuckerlösungen zwisch 95 und 135oC und über die Kinetik des Saccharoseabbaues.// Z. für Zuckerind. - 1963. - # 12. - S. 671-675.
5. Prey V., Steinbauer E., Berbalk H. Verbildung und Stickstoffgehalt von Weisszucker.//Z. für Zuckerind. - 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 Zuckerind. - 1965. - # 7. - S. 375-382.
7. Prey V., Goller R., Stressler F. Spectral photometrische Studien über die Bräunungsreaktion in Modellsystem und analztische Untersuchung der daraus isolierten Bräunungsprodukte.//Z. für Zuckerind. - 1966. - # 7. - S. 379-385.
8. Valter V. Vlastnosti barviv vznikajicich pri vyrobe cukru.// Listy cucrovar. - 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 образование красящих веществ.// Труды ЛТИПП. - 1958. - № 14. – С. 176-183.
14. Соколовский А.Л. Физико-химические основы производства карамелей. М. : Пищепромиздат. – 1961. – 131 с.
15. Schiwiek 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. 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. 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 ber 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., Шульга С.И., Шейко Г.И. Химический состав и свойства красящих веществ тростникового сахара-сырца и продуктов его переработки.// Сахарная пром-ть. – 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 ионообменными 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., Олейник А.В. Дисперсность красящих веществ сахара-сырца и продуктов его переработки.//Сахарная пром-ть. – 1986. - № 10. - С. 15-17.