

Chemické složení a klasifikace barviv vznikajících při výrobě cukru

ABOUT CHEMICAL COMPOSITION AND CLASSIFICATION OF SUGAR PRODUCTION COLORANTS

Leonid Demjanovič Bobrivnyk – Státní univerzita potravinářských technologií, Kyjev, Ukrajina

Od počátku výroby cukru existuje problém s barevností meziproductů a zvláště pak finálního produktu – bílého cukru. Není tedy divu, že mnoho výzkumníků zasvětilo svou práci řešení tohoto problému, především pak studiu tvorby barviv, jejich vlastností a vývoji metod odbarvování cukrovarnických meziproductů. Tyto studie byly doprovázeny snahou klasifikovat barviva, která byla separována z meziproductů při výrobě cukru, nebo která byla syntetizována v laboratořích v takzvaných „modelových“ roztocích (podmínkách).

Je známo, že barviva v cukerných roztocích byla poprvé klasifikována Lundénem (1). Později pak popsal ZERBAN (2) tři druhy těchto barviv: karamely, které získal zahříváním sacharosy; melanoidiny jako produkt interakce mezi redukujícími cukry a aminokyselinami a přírodní barviva jako například komplexy fenolových sloučenin se železem. Objev reakce redukujících cukrů a aminokyselin MAILLARDEM (3) v roce 1912 znamenal začátek mnoha chemicko-technologických výzkumů této velmi složité reakce, zvláště v potravinářském průmyslu, včetně výroby cukru. Právě tato reakce určuje organoleptické vlastnosti mnoha potravin: jejich barvu, aroma a chuť. Proto je zvláště v některých oblastech (cukrářství, pekařství, vaření piva a výroba nápojů) tato reakce neobyčejně užitečná a v jiných (výroba cukru, glukosy, fruktosy atd.) jsou její následky nežádoucí. Bez podrobného studia této velmi složité reakce transformace redukujících cukrů a jejich interakce s dusíkatými sloučeninami, je nemožné zlepšit technologické postupy vedoucí jak ke zintenzivnění této reakce v některých oblastech, tak k jejímu zmírnění v oblastech jiných, zvláště pak při výrobě cukru.

Mnoho studií věnovaných barvivům při výrobě řepného i třtinového cukru se objevilo především v 50. letech 20. století. PIECK (4) považoval za nutné vymezit zvláštní skupinu barviv vzniklou rozkladem redukujících látek v alkalickém prostředí; kterou nazval „produkty alkalického rozkladu redukujících cukrů“ (PADRS – „Products of Alkali Degradation of Reducing Sugars“). Většina výzkumných pracovníků byla stejného názoru; mezi nimi je nezbytné si připomenout PREYE (5, 6, 7), VALTERA (8), VUKOVA (9), SAPRONOVA (10), BUGAENKA (11, 12) a v oblasti výroby glukosy ze škrobu SMIRNOVA (13) a SOKOLOVSKÉHO (14).

Názvy barviv jako například „PADRS“, „melanoidiny“, „karamely“ (mezi nimi „karamelan“, „karamelen“, „karamelin“) vstoupily do cukrovarnické terminologie díky výše zmíněným výzkumníkům, kteří tak nazývali barviva syntetizovaná v modelových roztocích. Ale tyto modelové roztoky zahrnovaly pouze některé komponenty nutné k provedení reakce, namísto všech komponent, které jsou přítomny ve skutečných roztocích. V technických roztocích se všechny interakceschopné komponenty účastní této složité reakce tvorby barviv současně. Právě tento fakt znamená vážný problém při výzkumu barviv, především pak v jejich ana-

lyze a klasifikaci. Hlavní nesrovnalostí je, že všechna barviva izolovaná z meziproductů výroby cukru jsou dusíkaté látky. Odkazujeme se na studie provedené mnoha uznávanými odborníky. SCHWIECK (15) izoloval barviva z řepného sírobu za použití ionexů a dialýzy. Elementární analýza ukázala, že oddělená barviva obsahovala 47,25 % C; 5,10 % H; 35,89 % O; 6,76 % N a 5,00 % S. Na základě elementárního složení byl stanoven stechiometrický (empirický) vzorec těchto barviv: $C_{25}H_{33}O_{14}N_3S$.

YAMANE A SUZUKI (16) izolovali barviva z řepného sírobu za použití ionexů a dialýzy. Na základě elementárního složení byl stanoven jejich empirický vzorec: $C_{14-15}H_{20-21}O_{7-8}N_2$. Titíž vědci izolovali také barviva ze surového třtinového cukru z ionexů a gelové chromatografie (17). Získali tak dvě frakce barviv: tmavší frakci I a světlejší frakci II. Elementární analýza frakce I ukázala přítomnost prvků C, H, O a N ve složení: 43,85 % C; 4,81 % H; 33,88 % O a 4,19 % N. Tomuto složení odpovídá empirický vzorec $C_{12-13}H_{16-17}O_{7-8}N$. Elementární analýza frakce II ukázala přítomnost stejných prvků: 32,95 % C; 3,54 % H; 13,65 % O a 2,07 % N. Toto složení odpovídá stechiometrickému vzorci $C_{18-19}H_{23-24}O_{5-6}N$.

REINEFELD A MUSSAWI-BARAB (18) oddělili barviva z řepné melasy. Po hydrolyze identifikovali autoři v hydrolyzátu některé aminokyseliny: kyselinu glutamovou, kyselinu asparagovou, thirosin, lysin, leucin, valin, serin, glycin, arginin. BINKLEY (19, 20) izoloval barviva z třtinové melasy s použitím dialýzy. Elementární analýza ukázala přítomnost C, H, O a N. Byl stanoven empirický vzorec $C_{17-18}H_{26-27}O_{11}N$. PREY, HAMMER, BRAUNSTEINER (21) oddělili barviva z epurované řepné šťávy a melasy za použití ionexů. Získali tak dvě frakce barviv: tmavou a světlou. Obě frakce obsahovaly ve svém elementárním složení dusík v množství 7,35 %. V hydrolyzátu bylo identifikováno 9 aminokyselin. ENDERS (22) izoloval barviva z řepné a třtinové melasy a určil jejich složení. Barvivo z řepné melasy obsahovalo 52,0 % C; 6,0 % H; 34,5 % O a 7,5 % N. Toto elementární složení odpovídá empirickému vzorci $C_{16}H_{22}O_8N_2$. Složení barviv z třtinové melasy bylo: 46,5 % C; 6,0 % H; 44,0 % O a 3,5 % N, a empirický vzorec $C_{31}H_{50}O_{22}N_2$. SMITH (23) popsal různé metody izolace barviv z řepné a třtinové melasy: dekantace pomocí různých činidel, adsorpce, dialýza, extrakce. BUGAENKO (12) aplikoval různé metody separace barviv z třtinové melasy: iontová výměna, dialýza, gelová filtrace. Také zjistil, že dusík je přítomen ve všech separovaných frakcích. Například dvě frakce barviv oddělené z třtinového cukru měly následující složení – frakce A (tmavě hnědá barviva s molekulární hmotností 5000): 49,74 % C; 5,65 % H; 41,04 % O a 3,54 % N. Empirický vzorec takového barviva je: $C_{16-17}H_{22-23}O_{10}N$. Složení frakce B (světle hnědá barviva s molekulární hmotností 1000) bylo: 48,65 % C; 5,84 % H; 42,02 % O a 3,49 % N. Stechiometrický vzorec barviv frakce B je: $C_{16-17}H_{23-24}O_{10-11}N$. GULIUK (24)

Tab. 1. Základní složení nových barviv izolovaných z roztoků: PADRS + kyselina glutamová, karamely + kys. glutamová

Nová barviva na bázi kys. glutamové +	Elementární složení (%)			
	C	H	N	O
PADRS	44,53	4,69	3,28	47,50
Karamelan	43,79	5,23	1,20	49,78
Karamelen	41,10	5,97	1,43	51,50
Karmelin	42,80	5,17	1,08	50,95

oddělil kapalinovou chromatografií barviva z řepné melasy a z roztoků, v nichž byla vyrobena „modelová“ barviva. Získané frakce barviv z řepné melasy i z „modelových roztoků“ byly podrobeny spektroskopické analýze v ultrafialovém a viditelném spektru. Ukázalo se, že mezi barvivy z řepné melasy nebyla barviva vzniklá v „modelových roztocích“. Autor tak dospěl k závěru, že barviva vzniklá během výroby jsou jiná, než barviva vzniklá v „modelových roztocích“ a je nesprávné je navzájem porovnávat. BOBRIVNYK ET AL. (25, 26 a 27) oddělili a zkoumali fyzikálně-chemické vlastnosti barviv vznikajících při výrobě třtinového cukru. K oddělení barviv použili různé metody: adsorpci na aktivním uhlí; gelovou chromatografií (za použití Sephadexů: G-10, G-50, G-75 a G-150); separaci na DEAE-celulose za použití různých eluentů; elektroforézu. Byla získána barviva ze surového třtinového cukru (3 frakce) a z první třtinové cukroviny (5 frakcí). Elementární složení barviv jednotlivých frakcí surového třtinového cukru a jejich vzorce byly:

- frakce-1: 43,55 % C; 6,31 % H; 47,26 % O; 2,88 % N; empirický vzorec – $C_{17}H_{30}O_{14}N$;
- frakce-2: 27,37 % C; 3,97 % H; 65,89 % O; 2,77 % N, empirický vzorec – $C_{12}H_{22}O_{21}N$;
- frakce-3: 25,85 % C; 3,57 % H; 68,38 % O; 2,20 % N, empirický vzorec – $C_{25}H_{42}O_{51}N$.

Elementární složení barviv jednotlivých frakcí první cukroviny a jejich stechiometrické vzorce byly:

- frakce-1: 37,65 % C; 5,05 % H; 47,92 % O; 9,38 % N, empirický vzorec – $C_5H_8O_4N$;
- frakce-2: 36,80 % C; 5,31 % H; 53,73 % O; 4,16 % N, empirický vzorec – $C_9H_{15}O_{10}N$;
- frakce-3: 34,00 % C; 4,48 % H; 58,54 % O; 2,98 % N, empirický vzorec – $C_{13}H_{21}O_{17}N$;
- frakce-4: 32,38 % C; 5,34 % H; 60,53 % O; 1,75 % N, empirický vzorec – $C_{22}H_{43}O_{30}N$;
- frakce-5: 40,79 % C; 5,39 % H; 50,91 % O; 2,91 % N, empirický vzorec – $C_{16}H_{26}O_{15}N$.

Z neznámého důvodu zůstal tento fakt mimo pozornost vědců, kteří se věnovali analýze barviv a jejich klasifikaci během posledních desetiletí (10, 28 a 12) a bohužel své studie nadále zakládali na vlastnostech a složení „modelových“ barviv. Ve skutečnosti technologický postup výroby cukru může být chápán jako chemický proces, v němž jsou současně přítomny všechny komponenty této složité reakce, včetně redukcí cukrů, jejich meziproductů vytvořených alkalickou destrukcí redukcí cukrů a různých dusíkatých látek. Tato představa pak objasňuje, proč je dusík přítomen v elementárním složení všech

barviv izolovaných z meziproductů při výrobě cukru. Proto také vznikly pochybnosti o správnosti klasifikace těchto barviv, všeobecně přijaté ve světové literatuře, neboť tato klasifikace je založena na vlastnostech barviv vzniklých v „modelových“ roztocích a neodpovídá tak skutečné výrobě. Tyto pochybnosti jsou založeny na výsledcích chemického výzkumu složení barviv (27, 29, 30 a 31) s ohledem na fakt, že reakce tvorby barviv je prováděna simultánní účastí nejen počátečních redukcí cukrů a dusíkatých látek, ale (a to je velmi důležité zdůraznit) také účastí meziproductů a dříve vzniklých sloučenin schopných kooperace s dusíkatými látkami (jako například nukleofilní adicí aminokyselin do hetero-konjugovaných systémů meziproductů nebo dříve vzniklých barviv). Je tedy nepravděpodobné, že z technologických roztoků (šťávy, siroby, melasy) by mohlo být odděleno jakékoliv nedusíkaté barvivo, jako například PADRS, karamelan, karamelen, karmelin, které DANEHY A PIGMAN (32) označili jako „produkty reakce hnědnutí“. Aby bylo prokázáno, že není možné ve výrobních podmínkách vytvořit nedusíkaté barvivo z redukcí cukrů a sacharosy, že tedy nevznikne ani PADRS ani karamely, byl proveden speciální pokus (30, 31).

Metody získání a separace „modelových“ barviv a barviv z technických roztoků

Metody získávání „modelových“ barviv byly zevšeobecněny a popsány SAPRONOVEM (28). K získání karamelů byla v sušárně zahřívána suchá krystalická sacharosa na 185–190 °C dokud nedošlo ke ztrátě 14 % hmotnosti. Získaná směs karamelů byla rozpuštěna ve studené vodě a filtrována přes dvojitý papírový filtr. Ve filtrátu zůstal karamelan a karamelen. Karmelin a další příměsi zůstaly na filtru. Karmelin byl rozpouštěn ve vařící vodě po dobu 30 minut a poté oddělen filtrací. Filtrát, obsahující karmelin, byl zbaven vody až do práškovitého stavu. Vodní směs karamelanu a karmelenu byla rovněž zbavena vody až do práškovitého stavu. Karamelan byl extrahován ze směsi přečištěným ethanolem při energickém mletí prášku v ethanolu.

Po zbavení rozpouštědla byl získán karamelan i karamelen v práškovém stavu. Voda, která byla použita k rozpuštění barviv, byla předčištěna dvojitou destilací za použití křemenného filtru a manganistanové oxidace. Ethanol byl předčištěn vařením tři hodiny nad krystalickým hydridem sodným a pak destilován.

Barviva alkalické destrukce redukcí cukrů (PADRS) byla získána z roztoku invertního cukru (0,25 mol/l), který obsahoval 55 % glukosy a 45 % fruktosy. Do tohoto roztoku bylo přidáno 1 % CaO a roztok byl osm hodin zahříván v destilační bance se zpětným chladičem ve vroucí vodní lázni. Během zahřívání roztoku byla udržována hodnota pH 11,5.

Melanoidiny byly získány z roztoku invertního cukru (0,25 mol/l), do kterého byla přidána kyselina glutamová do koncentrace 0,25 mol/l. Reakční směs byla zahřívána deset hodin ve vroucí lázni při pH 7,5–8,0 (vhodné prostředí pro tvorbu melanoidinů).

„Modelová“ barviva, získaná výše zmíněnými metodami, byla absorbována na aktivním uhlí (typ BAU) v roztocích do pH 6. Aktivní uhlí s absorbovanými barvivy bylo propráno 150násobným objemem horké destilované vody. Promyté aktivní uhlí pak bylo po 4 dny vloženo do prostřední komory tříkomorového elektrodialyzátoru, aby se odstranily příměsi. Během elektrodialýzy se napětí měnilo v rozpětí 20–300 V a elektrický proud

se pohyboval v rozmezí 35–20 mA. Po elektrodialýze byla barviva z adsorbentu vyluhována použitím 25% vodného roztoku pyridinu při pokojové teplotě. K oddělení barviv z technologických produktů (šťáv, sirobů, cukroviny, cukru) byla použita metoda absorpce v aktivním uhlí a gelová chromatografie.

Výsledky a diskuze

„Modelové“ PADRS, karamelany, karameleny, karameliny byly získány podle výše popsaných metod. Tato modelová barviva byla následně vystavena reakci s kyselinou glutamovou zahříváním na vodní lázni při pH 7,5–8,0 po dobu deseti hodin. Poté byla oddělena nově vzniklá barviva výše uvedenými metodami (28) a bylo stanoveno jejich elementární složení (tab. I.) a IR-spektrum. Všechna „modelová“ barviva reagují s aminokyselinami, protože v elementárním složení nově oddělených barviv byl stanoven dusík. IR-spektrum barviv získaných na základě interakce mezi modelovým PADRS a kyselinou glutamovou ukazuje výrazný pás 1 625 cm^{-1} , což odpovídá vibraci δNH_2 (NH , NH_3^+).

Interakci „modelových“ karamelů s kyselinou glutamovou, zmizí v IR-spektru nově vzniklých barviv ketonová vazba $\text{C}=\text{O}$ laktanu (1 750 cm^{-1}) a místo ní se objeví vazba vibrace δNH_2 (NH , NH_3^+) 1 650 cm^{-1} (30, 31).

Četné studie dělení barviv na frakce, izolované z meziproductů při zpracování cukrovky a cukrové třtiny, ukazují (7, 12, 17, 21, 25, 33–38), že barviva lze rozdělit na tmavě hnědou (vysokomolekulární) a světle žlutou (nízkomolekulární) frakci.

Těžká šťáva obsahuje barviva, která byla vytvořena na čerění a saturaci v silném alkalickém prostředí a následně za působení vysokých teplot při odpařování, tzn. za podmínek termo-alkalického rozpadu redukcí látek. Melasa obsahuje, kromě barviv přicházejících v těžké šťávě, také nová barviva vzniklá v procesu krystalizace, tzn. za slabě alkalických podmínek, které jsou vhodnější pro interakci dusíkatých sloučenin s hetero-konjugovanými strukturami dříve vzniklých barviv (29).

Barviva izolovaná z těžké šťávy a melasy byla rekrystalizována v ethanolu a rozdělena na dvě frakce (I tmavě hnědá a II světle žlutá) gelovou chromatografií (Sephadex G-50) za použití 0,5% roztoku NaCl jako eluentu. Poté byla pro každou z frakcí provedena elementární analýza (tab. II.) a určeno (38) její IR-spektrum (tab. III.).

Přítomnost dusíku ve všech frakcích barviv je důkazem, že barviva vzniklá během epurace a odpařování šťáv, jsou schopna reagovat s dusíkatými látkami (aminokyseliny, peptidy, proteiny), které jsou vždy přítomny ve všech krocích technologické-

Tab. II. Základní složení barviv získaných z těžké šťávy a melasy

Barviva		Základní složení (%)				
		C	H	N	O	C/N
Těžká šťáva	frakce I	40,63	6,13	4,46	48,78	0,10
	frakce II	39,79	6,07	2,48	51,66	0,06
Melasa	frakce I	42,67	5,74	4,75	46,84	0,11
	frakce II	38,57	7,82	1,70	51,91	0,04

ho postupu výroby cukru. Tento závěr plyne z analýzy elementárního složení dvou frakcí barviv (I a II), oddělených od těžké šťávy a melasy (tab. II.). Nárůst obsahu dusíku (jak ukazuje poměr N/C) a molekulární hmotnosti při vzniku tmavě hnědých barviv (vysokomolekulární frakce, molekulární hmotnost $>10\,000$) jsou důkazem, že za určitých podmínek při výrobě nejenže dochází k polykondenzační reakci, ale také k adičním reakcím dusíkatých sloučenin s fragmenty barevných struktur, které se vytvořily v předešlých výrobních krocích (29). Tyto reakce probíhají zvláště intenzivně v melase. Zkušenosti ukazují, že v mnoha uskladněných vzorcích barviv z technických roztoků kondenzační reakce probíhá a je často doprovázena ztrátou vody a růstem barvy. UF-spektrum izolovaných barviv vykazuje podobné absorpční pásy karbonylových skupin s maximem λ 265–270 nm, což svědčí o jisté podobnosti ve struktuře barviv. Stejně tak jsou si podobná i IR-spektra zkoumaných barviv. Nízký počet charakteristických pásů potvrzuje přítomnost identických funkcí a polymerní strukturu barviv. Vazby IR spektra jsou v tab. III.

Je tedy experimentálně dokázáno, že aminosloučeniny přímou vzájemně reagují nejenom s redukcí cukry a jejich rozkladnými meziproducty, ale také s dříve vzniklými barvivy jako PADRS a karamely. Proto všeobecně přijímaná klasifikace barviv vzniklých v „modelových“ roztocích neodpovídá chemické povaze barviv vzniklých při reálné výrobě cukru. A to z toho důvodu, že všechna barviva vzniklá v procesu výroby cukru přeměnou redukcí cukrů a sacharosy ve skutečnosti obsahují ve svém složení dusík. Mimo to se barviva velmi liší svým kvantitativním složením, strukturou a disperzitou. Tyto uvedené vlastnosti barviv jsou zapříčiněny reakčními parametry jak fyzikálními (teplota, tlak, délka reakce), tak i chemickými (reakční prostředí – zásaditost nebo kyselost, koncentrace a složení reaktantů a konečně také na stárnutí dříve vzniklých barviv). Tyto faktory rovněž vymezují rozdíl mezi barvivy vzniklými při

Tab. III. Interpretace hlavních absorpčních pásů IR-spektra oddělených barviv

2. saturovaná šťáva	Těžká šťáva	Barviva z 1. odtoku 1. cukroviny	Melasa	Interpretace hlavních absorpčních vazeb
3 300–3 420	3 350	3 300–3 400	3 280–3 420	valenční vibrace νOH , $\nu\text{N-H}$ aminoskupin
2 920	2 910	2 960	2 960	νCH v nasycených sloučeninách
1 610–1 650	1 610	1 630	1 600–1 620	$\nu\text{C}=\text{C}$, $\nu\text{C}=\text{N}$, $\nu\text{C}=\text{O}\dots\text{H}$; $\text{C}=\text{O}$ konjugovaná s $\text{C}=\text{C}$
	1 400	1 400	1 400	$\delta\text{C-H}$ v CH_2
1 140				νOH (terciární skupina)
1 010–1 050	1 949	1 030–1 070	1 030–1 040	$\delta\text{C-O}$, $\nu\text{C-O}$, $\nu\text{C-O-C}$, $\nu\text{C-C}$ v kruhové struktuře

výrobě řepného i třtinového cukru. Proto je nutné vypracovat zlepšenou klasifikaci barviv vytvořených v technických roztocích. Taková klasifikace by, pokud možno, měla brát v úvahu disperzitu barviv, poměr prvků v jejich složení (například N/C) a jejich další fyzikální a chemické vlastnosti.

Závěr

1. Barviva vzniklá v modelových podmínkách neodpovídají chemické povaze barviv vzniklých při výrobě cukru.
2. Všechna barviva vzniklá při výrobě cukru přeměnou redukujících cukrů a sacharosy obsahují dusík a proto v reálné výrobě neexistují žádná barviva označována jako PADRS nebo karamely, které jsou syntetizovány v modelových podmínkách.
3. Je nezbytné zlepšit existující klasifikaci barviv vzniklých při výrobě cukru a metody jejich určování.

Souhrn

Článek se zabývá problémem klasifikace barevných látek vznikajících při výrobě cukru. Na základě jejich chemického složení lze učinit závěr, že všechny barevné látky vzniklé přeměnou monosacharidů a sacharosy během procesů při výrobě jak z cukrovky, tak i ze třtiny, jsou dusíkaté sloučeniny. Současná klasifikace tedy neodpovídá chemické povaze barevných látek vzniklých při reálné výrobě cukru a měla by se zdokonalit.

Klíčová slova: barviva, klasifikace barviv, základní sloučenina, UF-spektrum, IR-spektrum.

Literatura

1. CLAASSEN H.: *Die Zuckerfabrikation mit besonderer Berücksichtigung des Betriebes*. 7. Aufl., Magdeburg, 1943, 410 s.
2. ZERBAN F. W.: *The color problem in sucrose manufacture*. New York, 1947, 47 s.
3. MAILLARD L. C.: Action des acides aminés sur les sucres: formation des melanoidines par voie méthodique. *Comptes rendus hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences*, 1912 (154), s. 66–68.
4. PIECK R., HENRY J.: Einige engänzende Angaben über die Farbbindung in Zuckerlösungen zwischen 95 und 135 °C und über die Kinetik des Saccharoseabbaues. *Z. Zuckerind.*, 1963 (12), s. 671–675.
5. PREY V., STEINBAUER E., BERBALK H.: Verbindung und Stickstoffgehalt von Weisszucker. *Z. Zuckerind.*, 1959 (9), s. 408–413; 1960 (6), s. 300–306.
6. PREY V., GOLLER R., STRESSLER F.: Farbstoffe und Farbstoffbindung in der Zuckerindustrie. *Z. Zuckerind.*, 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. Zuckerind.*, 1966 (7), s. 379–385.
8. VALTER V.: Vlastnosti barviv vznikajících při výrobě cukru. *Listy cukrovar.*, 82, 1966 (1), s. 13–23.
9. VUKOV K.: Az invertcukor bomlasa. Hidrolizis es cukorbomla a cukorgyartasban. *Cukoripari Kutatointezet Közlemenyei.*, 1964 (9), s. 1–51.
10. SAPRONOV A. R.: Ultraspektrofotometričeskaja ocenka krasjaščich veščestv sacharnych produktov. *Pišč. Prom.*, 1962 (6), s. 132–136.
11. BUGAENKO I. F., BULGAKOVA I. P., PAVLOV I. I.: Udalenije otdelnyh grup krasjaščich veščestv pri izvestkovoj očistke. *Sach. Prom.*, 1970 (8), s. 13–16.
12. BUGAENKO I. F., SLAVGORODSKAJA I. P.: *Svojstva krasjaščich veščestv sacharnogo proizvodstva i metody ich udalenia*. Review. Moscow, Piščepromizdat, 1972, 33 s.
13. SMIRNOV V. A.: Razloženie monosaccharidov v kisloj srede i obrazovanije krasjaščich veščestv. *Trudy LTIPP*, 1958 (14), s. 176–183.
14. SOKOLOVSKIY A. L.: *Fiziko-chimičeskije osnovy proizvodstva karameli*. Moscow, Piščepromizdat, 1961, 131 s.
15. SCHIWEK H.: Physikalische und chemische Eigenschaften einer aus den Regenerationsabläufen einer Entfärbungsanlage für Kläre isolierten Farbstoffsäure. *Zucker*, 16, 1963 (20), s. 555–562.
16. JAMANE T., SUZUKI K.: The colored substances in thick juice of a beet sugar factory. *Proc. of Research Soc. of Japan Sugar Refineries Technol.*, 1963 (13), s. 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. In *Proc. of 13th Congress of CITS*, Falsterbo, 1960, s. 609–618.
18. REINEFELD E., MUSSAWI-BARAB M. H.: Über Melassefarbstoffe. *Zucker*, 1963 (12), s. 322–332.
19. BINKLEY W. W.: Hydrogenolysis of the Dialysed Browning products of Final Cane Molasses. *Int. Sugar Journal*, 59, 1957 (699), s. 64–66.
20. BINKLEY W. W.: An estimation of the molecular weight of the dialyzed browning products from cane final molasses. *Int. Sugar Journal*, 62, 1960, s. 36–38.
21. PREY V., HAMMER E., BRAUNSTEINER W.: Farbstoffe in Dünnsäften und Melasse. *Z. Zuckerind.*, 1963 (7), s. 371–376.
22. ENDERS C.: Neuere Arbeiten über Melanoidine. *Wochenschrift für Brauerei*, 60, 1943, s. 98–110.
23. SMITH N. H.: Methods for Separating of Sugar Colorants. *Z. Zuckerind.*, 1969 (3), s. 172–179.
24. GULIUK N. G.: O prisutstviji modelnyh krasjaščich veščestv v melasse sacharnogo proizvodstva. *Sacch. Prom.*, 1986 (12), s. 18–21.
25. BOBRIVNYK L. D. ET AL.: Colorantes formados durante el proceso de fabricacion bel azucar crudo. *Cuba Azucar*, 1977 (3), s. 29–38.
26. BOBRIVNYK L. D., SHULGA S. I., SHEIKO G. I.: Chimičeskij soctav i svojstva krasjaščich veščestv trostnikovogo sacchara-syrca i produktov jego pererabotki. *Sacch. Prom.*, 1986 (12), s. 11–14.
27. RUDENKO V. M.: *Utvorennya zabarvlenykh rečovym v cukrovomy vyrobnyzvtvi ta rozrobka metodiv iyogo inbibuvannia*. Thesis of Ph.D., Kiev, 1999, 296 s.
28. SAPRONOV A. R., KOLCHEVA R. A.: Krasjaščije veščestva i ich vlijaniye na kačestvo sachara. *Pišč. Prom.*, 1975, s. 339.
29. BOBRIVNYK L. D.: *Issledovanie i soveršenstvovanije metodov očistki poluproduktov sveklosacharnogo proizvodstva s primenenijem electrodzializa ionoobmennymi membranami*. Thesis of Ph.D., Kiev, 1974, 450 s.
30. BOBRIVNYK L. D., RUDENKO V. N.: Novoe o krasjaščich veščestvach sveklosacharnogo proizvodstva. *Pišč. Prom.*, 1988 (2), s. 47–49.
31. BOBRIVNYK L. D., RUDENKO V. N.: The participation of amino acids in the formation of colorants during sugar production. *Zuckerind.*, 118, 1993 (7), s. 528–530.
32. DANEHY J. P., PIGMAN W. W.: Reactions between sugars and nitrogenous compounds and their relationships to certain food problems. *Advances In Food Research*, 3, 1951, s. 241–290.
33. BOBRIVNYK L. D., RUDENKO V. N., SOVERSHENNA I. O.: Použití oxidačních činidel k odbarvování klérů. *Listy cukrov. řepař.*, 124, 2008 (7/8), s. 226–228.
34. BOBRIVNYK L. D., RUDENKO V. N., SOVERSHENNA I. O.: Působení oxidačních činidel na barevné látky v cukrovarnické výrobě. *Listy cukrov. řepař.*, 124, 2008 (7/8), s. 222–225.
35. FAJARDO R., RUSO R., BOBRIVNYK L.: *Estudio de las sustancias colorantes separadas de azucar crudo*. Connerencia Quimica. Resumenes de los trabajos. Santiago de Cuba, 1969.
36. BOBRIVNYK L. D. ET AL.: Acerca del problema de la formacione inhibicion de las sustancias colorantes de los productos de la degradacion alcalina de azucar. *Cuba Azucar*, 1975 (4), s. 8–19.

37. BOBRIVNYK L. D., RUDENKO V. N.: Azotsoderžaščije krasjaščie veščestva sveklosacharnogo proizvodstva. *Sach. Svekla*, 1989 (1), s. 12–14.
38. BOBRIVNYK L. D. ET AL.: Dispersity of cane sugar raw colorants and products of its treatment. *Sach. Prom.*, 1986 (10), s. 15–17.

Bobrivnyk L. D.: About chemical composition and classification of sugar production colorants

The problem of the classification of sugar production colorants is discussed. On the base of chemical composition studies of colorants by many scientists and by the author as well the conclusion is made, that all colorants, which formed on the base of transformation of monosaccharides and sucrose during technological processes

of both the beet-sugar and cane-sugar productions are nitrogenous compounds. Therefore modern colorant classification doesn't correspond to the chemical nature of colorants formed in real sugar production and should be improved.

Key words: colorants, classification of colorants, elementary composition, UF- and IR-spectrum.

Kontaktní adresa – Contact address:

Leonid D. Bobryvnyk, 125 Beach 19th Street, Apt. 4C, Far Rockaway, New York, NY 11691, USA, e-mail: leonid2002.11@netzero.net