

## Анализ красящих веществ желтых сахаров свеклосахарного производства

Надежда Г. Кульнева<sup>1</sup> ngkulneva@yandex.ru  
Владимир М. Болотов<sup>1</sup>  
Гebre Э. Бираро<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия

**Реферат.** Красящие вещества, адсорбируясь на поверхности растущих кристаллов сахара или включаясь в кристаллическую решетку, снижают скорость кристаллизации сахарозы, способствуют увеличению цветности и гигроскопичности сахара, придают склонность к слеживанию при хранении. Большая часть окрашенных несахаров находится на поверхности кристаллов желтого сахара, поэтому с помощью аффинации удается снизить цветность желтого сахара на 50–80%. Распределение красящих веществ в кристаллах желтого сахара и их состав изучены недостаточно. Целью данного исследования является изучение красящих веществ желтого сахара, полученного при переработке сахарной свеклы. В результате исследований установлено, что до 90% красящих веществ желтого сахара находится в пленке, расположенной на поверхности кристаллов, и легко удаляется аффинацией. Экспериментально установлено, что преобладающими в составе красящих веществ являются продукты щелочного разложения редуцирующих веществ: их содержание в 10 раз выше, чем карамелей и меланоидинов, что хорошо согласуется с условиями проведения технологических процессов свеклосахарного производства. Содержание всех групп красящих веществ хорошо коррелирует с размером кристаллов: меньше всего красящих веществ содержит фракция размером 0,5 мм; в кристаллах большего и меньшего размера содержание всех групп красящих веществ повышается. Красящие вещества желтого сахара наиболее эффективно экстрагируются уксусной кислотой, которая является слабо полярным протонным растворителем. Отмеченные максимумы поглощения для водного, ацетатного и этилацетатного экстрактов не совпадают, что свидетельствует о присутствии в них красящих веществ различного химического состава.

**Ключевые слова:** красящие вещества, желтый сахар, свеклосахарное производство

## Analysis of yellow sugar coloring substances from sugar beet production

Nadezhda G. Kulneva<sup>1</sup> ngkulneva@yandex.ru  
Vladimir M. Bolotov<sup>1</sup>  
Gebre E. Biraro<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia

**Summary.** Coloring substances (colorants) adsorbing on the surface of growing sugar crystals or incorporating into the crystal lattice, reduce the speed of sucrose crystallization, increase the color and hygroscopicity of sugar, tend to clod during storage. Most of the colored nonsugars are found on the surface of yellow sugar crystals so it is possible to reduce the color of yellow sugar by 50–80% with the help of affinity. The distribution of coloring substances in the crystals of yellow sugar and their composition have not been studied sufficiently. The purpose of this research was to study the coloring substances of yellow sugar obtained during the sugar beet processing. As a result of the research it was found that up to 90% of yellow sugar coloring substances is in the film located on the crystals surface and can be easily removed by affinity. It was experimentally learnt that the main products in the coloring matter are the products of alkaline decomposition of reducing substances: their content is 10 times higher than that of caramel and melanoidins, which is in good agreement with the conditions for carrying out the technological processes of sugar beet production. The content of all groups of coloring substances correlates well with the crystals size: the least fraction of the colorants contains a fraction of 0.5 mm in size; in crystals of a larger and smaller size, the content of all groups of coloring substances increases. Yellow sugar coloring substances are extracted with acetic acid most effectively, because it is a weakly polar proton solvent. The noted absorption maxima for aqueous, acetate and ethyl acetate extracts do not coincide, which indicates the presence of various coloring agents in them.

**Keywords:** coloring substance, yellow sugar, sugar beet production

### Введение

Известно, что красящие вещества, адсорбируясь на поверхности растущих кристаллов сахара или включаясь в кристаллическую решетку, снижают скорость кристаллизации сахарозы, способствуют увеличению цветности и гигроскопичности сахара, придают склонность к слеживанию при хранении его в силосах [1]. При добавлении в раствор 0,1–0,5% смеси красящих веществ скорость кристаллизации сахарозы снижается

на 5–16% [2], а при добавлении 1–3% продуктов карамелизации сахарозы – на 9–40%.

О тормозящем действии красящих веществ и других несахаров на процесс кристаллизации сахарозы имеются сведения в работах [3, 4]. Большая часть окрашенных несахаров находится на поверхности кристаллов желтого сахара, поэтому с помощью аффинации удается снизить цветность желтого сахара на 50–80% и повысить чистоту на несколько единиц. Однако оставшиеся

Для цитирования

Кульнева Н.Г., Болотов В.М., Бираро Г.Э. Анализ красящих веществ желтых сахаров свеклосахарного производства // Вестник ВГУИТ. 2018. Т. 80. № 2. С. 200–205. doi:10.20914/2310-1202-2018-2-200-205

For citation

Kulneva N.G., Bolotov V.M., Biraro G.E. Analysis of yellow sugar coloring substances from sugar beet production. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2018. vol. 80. no. 2. pp. 200–205. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2018-2-200-205

в кристаллах несахара являются наиболее вредными, так как в их присутствии растут кристаллы неправильной формы, значительно замедляется скорость кристаллизации сахарозы.

Из-за отсутствия надежных аналитических методов распределение красящих веществ в кристаллах сахарозы изучено недостаточно, и не ясен характер включения несахаров в кристаллы – происходит это в результате окклюзии маточного раствора или синкристаллизации. Проведенные А.Р. Сапроновым и Р.А. Колчевой сравнения УФ-спектров полученных при растворении кристаллов фракций установили, что они не идентичны по наклону кривых и интенсивности полос поглощения спектрам несахаров, расположенных в пленке маточного раствора [5]. Это свидетельствует о физико-химическом различии несахаров в массе кристалла и на его поверхности.

**Цель исследования** – изучение красящих веществ желтого сахара, полученного при переработке сахарной свеклы. Эти красящие вещества до настоящего времени не были изучены, что объясняется сложностью их выделения в чистом виде. Сведения о природе, составе и свойствах красящих веществ необходимы для разработки мероприятий, направленных на снижение цветности сахара.

**Материалы и методы**

Исходным материалом для исследования служил желтый сахар, отобранный на Лискинском сахарном заводе. Образцы данного желтого сахара рассеяли на стандартном наборе сит для определения фракционного состава сахара, установили массовую долю и цветность каждой фракции (таблица 1).

Таблица 1.  
Фракционный состав желтого сахара III кристаллизации

Table 1.  
Fractional composition of yellow sugar III crystallization

Размер фракции, мм Fractional size, mm	< 0,10	0,10	0,15	0,50	0,60	0,75	1,20
Массовая доля фракции, % Mass fraction, %	1,31	2,42	62,67	14,00	7,95	5,80	5,85

Методика проведения экспериментов заключается в следующем. Кристаллы желтого сахара III продукта помещали в насыщенный спиртово-сахарный раствор, перемешивали в течение 3 мин (аффинировали). Раствор после

аффинации отбирали для анализа, а к оставшимся кристаллам вновь добавляли насыщенный раствор и опыт повторяли. Аффинацию кристаллов желтого сахара III продукта повторяли до возможно полной замены пленки межкристалльного раствора на поверхности кристаллов пленкой раствора сахарозы, о чем судили по уменьшению эффекта аффинации. Сравнивая цветность растворов исходных кристаллов желтого сахара и растворов после аффинации, определяли, сколько красящих веществ находилось на поверхности кристаллов и было удалено аффинацией, а сколько находится внутри.

Цветность исследуемых продуктов определяли как оптическую плотность их растворов концентрацией 15–20% сухих веществ, отнесенную к 100 частям сухих веществ и толщине слоя раствора в кювете, равной 1 см, на фотоэлектроколориметре КФК-3 при длине волны 590 нм.

**Результаты и обсуждение**

Полученные данные позволяют сделать вывод, что большая часть красящих веществ желтого сахара (70–90%) находится на поверхности кристаллов и легко удаляется аффинацией. Уже при первой обработке удаляется 42,5–43% красящих веществ, при второй 12–16%, при третьей – 20–34%. Последующие обработки дают небольшое снижение цветности, после 10-й аффинации цветность межкристалльного раствора приближается к цветности раствора, используемого для аффинации (рисунок 1). Кристаллы сахара, оставшиеся после аффинации, содержат примерно 5–10% красящих веществ от исходного их количества.

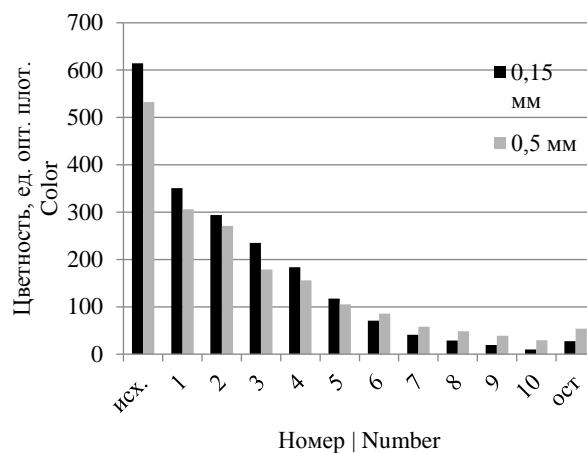


Рисунок 1. Результаты аффинации различных фракций желтого сахара насыщенным водно-спиртовым раствором сахарозы

Figure 1. The results of the affination of different fractions of yellow sugar by saturated aqueous alcohol solution of sucrose

Из приведенных данных видно, что красящие вещества в самом кристалле распределены по всей его массе. Причем, чем меньше размер кристаллов, тем выше эффект аффинации. Это дает основание предположить, что основную роль при включении красящих веществ в кристаллы III продукта играет окклюзия, т.е. механическое включение межкристалльного раствора в кристалл.

Для идентификации красящих веществ использовали методику, предложенную А.Р. Сапроновым, Р.А. Колчевой [5]. На УФ-спектрах красящих веществ сравнением коэффициентов поглощения при одной длине волны определяли характерные длины волн, при которых наблюдается максимальное светопоглощение вещества и наименьшее влияние других компонентов. Спектр поглощения продуктов щелочного распада редуцирующих сахаров при длине волны 250 нм, карамелана при длине волны 282 нм; меланоидинов при длине волны 300 нм.

Определив коэффициенты светопоглощения раствора желтого сахара, содержащего различные красящие вещества, при этих длинах волн соответственно  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$ , рассчитывали содержание красящих веществ по эмпирическим уравнениям:

$$X = \frac{79D_1 + 33D_2 - 105D_3}{400}, \quad (1)$$

$$Y = \frac{-29D_1 + 72D_2 - 43D_3}{400}, \quad (2)$$

$$Z = \frac{-5D_1 - 23D_2 + 50D_3}{400}, \quad (3)$$

где:  $X$  – концентрация продуктов щелочного распада редуцирующих сахаров, г/дм<sup>3</sup>;  $Y$  – концентрация карамелана, г/дм<sup>3</sup>;  $Z$  – концентрация меланоидинов, г/дм<sup>3</sup> (таблица 2).

Таблица 2.

Содержание отдельных групп красящих веществ во фракциях желтого сахара III кристаллизации

Table 2.

The content of individual groups of coloring substances in the fractions of yellow sugar III crystallization

Продукт Product	Содержание красящих веществ, дм <sup>3</sup> The content of coloring substances		
	продукты щелочного распада products of alkaline decomposition	карамелан caramelan	меланоидины melanoidins
Желтый сахар / Yellow sugar	3,1676	0,3680	0,2950
Фракция (Fraction) 0,75 мм	3,0172	0,2817	0,2779
Фракция (Fraction) 0,5 мм	2,8132	0,2805	0,2427
Фракция (Fraction) 0,15 мм	3,3016	0,2948	0,2897

Экспериментально установлено, что содержание всех групп красящих веществ хорошо коррелирует с размером кристаллов: меньше всего красящих веществ содержит фракция размером 0,5 мм; в кристаллах большего и меньшего размера содержание всех групп красящих веществ повышается. Преобладающими являются продукты щелочного разложения редуцирующих веществ: их содержание в 10 раз выше, чем карамелей и меланоидинов, что хорошо согласуется с условиями проведения технологических процессов свеклосахарного производства.

В технических сахарных растворах параллельно протекают различные реакции распада, конденсации, полимеризации, в результате которых в зависимости от химического состава исходного сырья и технологического режима образуется смесь красящих веществ, изучению которых в литературе уделяется значительное внимание [6, 7].

Один из труднейших этапов в изучении красящих веществ сахарного производства – выделение их в чистом виде без нарушения молекулярной структуры, так как они очень чувствительны к кислотам, щелочам, высокой температуре и др.

Более мягкий способ извлечения красящих веществ – их адсорбция, но этот метод пригоден только тогда, когда сохраняется обратимость связи адсорбента и адсорбтива. Такие адсорбенты, как активный уголь, окись алюминия, целлюлоза и другие, обладают высокой энергией связи адсорбента и адсорбтива, в результате чего значительная часть красящих веществ сорбируется необратимо. Поэтому приходится применять агрессивные экстрагирующие жидкости.

Для экстракции красящих веществ использовали растворители с различной степенью полярности: дистиллированную воду, уксусно-этиловый эфир, уксусную кислоту, н-гексан, 1-бутанол, изопропанол, н-пропанол. Окрашенные экстракты были получены только при использовании воды, уксусной кислоты и уксусно-этилового эфира (рисунки 2-4). Переход веществ из твердой фазы в растворитель повышает показатель преломления раствора, что установлено экспериментально (таблица 3). Использование остальных растворителей не дало видимого результата при обработке мелкокристаллического желтого сахара.

Таблица 3.  
Показатели преломления растворителей  
и их экстрактов

Растворитель Delute	Показатель преломления	
	растворителя delute	экстракта solute
Дистиллированная вода Distilled water	1,333	1,413
Уксусно-этиловый эфир Vinegar-ethyl ether	1,371	1,372
Уксусная кислота Acetic acid	1,370	1,378

Очевидно, эффективность экстракции красящих веществ обусловлена не только величиной дипольного момента, но и его диэлектрической проницаемостью.

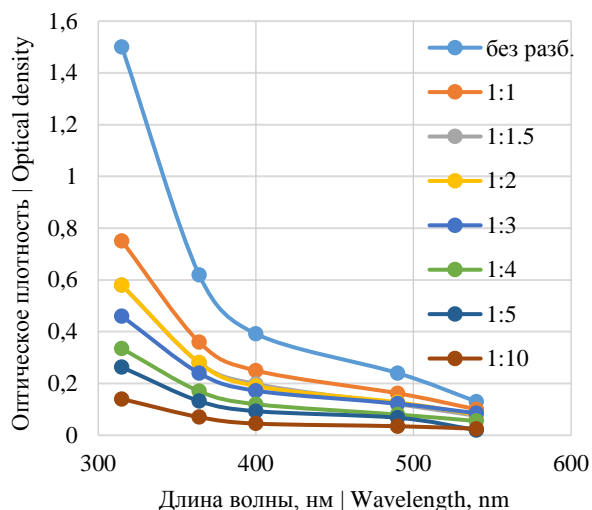


Рисунок 2. Спектры поглощения красящих веществ, экстрагированных дистиллированной водой, в зависимости от длины волны и степени разбавления

Figure 2. Absorption spectra of dyes extracted with distilled water, depending on the wavelength and degree of dilution

Экстракция водой приводит не только к извлечению красящих веществ, но и растворению сахарозы. Полученные растворы имеют достаточно низкую оптическую плотность в видимом диапазоне (до 0,4), однако значения существенно повышаются при переходе в ультрафиолетовую область (ниже 400 нм). Такая же закономерность наблюдается для экстрактов уксусно-этилового эфира. В отсутствии растворенной сахарозы оптическая плотность данных экстрактов в видимой области спектра ниже 0,1 и существенно повышается при переходе в ультрафиолетовый диапазон.

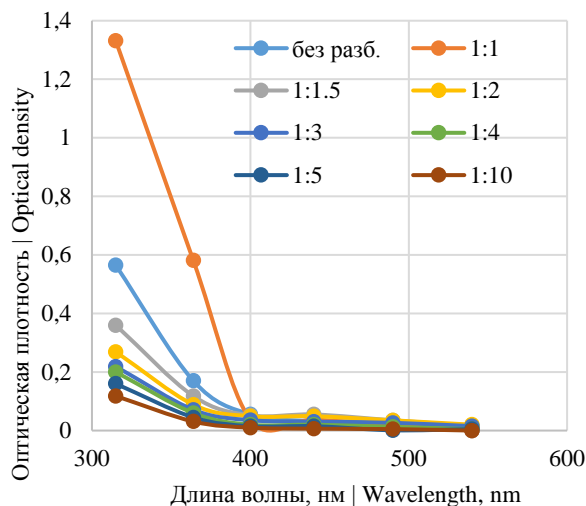


Рисунок 3. Спектры поглощения красящих веществ, экстрагированных уксусно-этиловым эфиром

Figure 3. Absorption spectra of dyes extracted with acetic ethyl ether

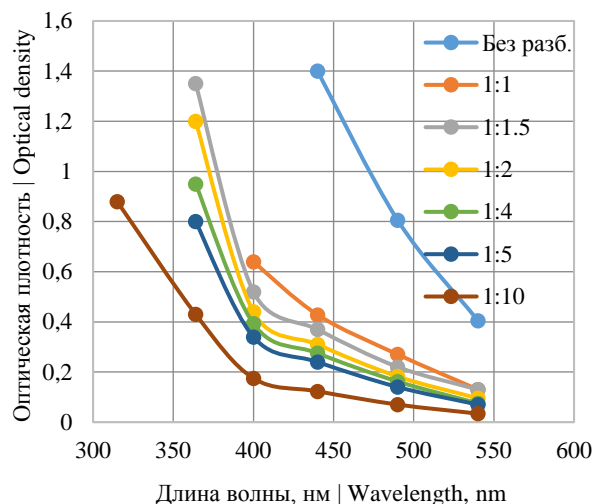


Рисунок 4. Спектры поглощения красящих веществ, экстрагированных уксусной кислотой, в зависимости от длины волны и степени разбавления

Figure 4. Absorption spectra of dyes extracted with acetic acid, depending on the wavelength and degree of dilution

Использование уксусной кислоты позволяет получить высоко окрашенные экстракты, оптическая плотность которых даже при длине волны 400–550 нм превышает границы диапазона измерений используемого прибора.

Для выяснения видов красящих веществ в кристаллах желтого сахара на спектрофотометре UV-1240 mini (Shimadzu) в ультрафиолетовой области спектра определяли поглощение света каждым экстрактом при 10-кратном разбавлении (рисунок 5).

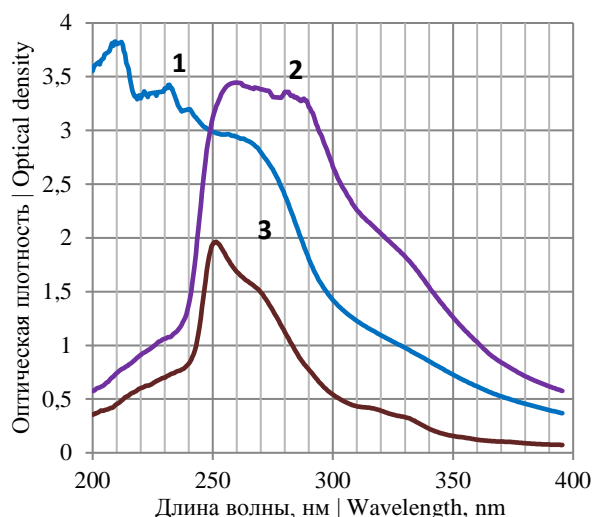


Рисунок 5. Спектр поглощения красящих веществ, экстрагированных дистиллированной водой (1), уксусной кислотой (2) и уксусно-этиловым эфиром (3)  
Figure 5. Absorption spectrum of dyes extracted with distilled water (1), acetic acid (2) and acetic ethyl ether (3)

Водный экстракт имеет несколько максимумов поглощения при длинах волны 210, 232 и 240 нм, что свидетельствует о сложном составе компонентов, входящих в его состав. Можно предположить, что максимум поглощения при длине волны 210 нм обусловлен присутствием карбонильной группы, а также  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных карбоновых кислот или их производных; при длине волны 232–240 нм –  $\alpha$ ,  $\beta$  – ненасыщенными оксосоединениями; при длине волны 250–280 – сопряженными  $\pi$ -связями.

Уксусный экстракт показывает широкую полосу поглощения в диапазоне 250–290 нм со слабо выраженным максимумом при длине волны 262 нм, что может быть обусловлено присутствием красящих веществ не идентифицированного строения с гидроксильными группами

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Сапронов А.Р., Сапронова Л.А., Ермолаев С.В. Технология сахарного производства. СПб.: ИД «Профессия», 2015. 296 с.
- 2 Reinefeld E., Mussawi-Barab M.H. Ueber Melassefarbstoffe // Zucker. 1963. № 12. P. 322–332.
- 3 Bharose R., Verma S.K. Cane Sugar Colour and Colourants // The Indian Journal of Basic and Applied Research. 2016. V. 1. № 3. P. 55–61.
- 4 Кульнева Н.Г. и др. Исследование цветовых характеристик полупродуктов сахарного производства // Вестник ВГУИТ. 2017. № 1. С. 300–304.
- 5 Колчева Р.А., Сапронов А.Р. Красящие вещества и их влияние на качество сахара. М.: Пищевая промышленность, 1975. 346 с.
- 6 Тарасова И.А. Исследования сахаросодержащих красящих растворов методом дифференциально сканирующей калориметрии // Сахар. 2017. № 3. С. 48–49.

и электрононорными атомами (например, азота), образующими сольваты с карбоксильной группой уксусной кислоты, а также предельными альдегидами или кетонами.

Оптическая плотность экстракта уксусно-этилового эфира в этом диапазоне в 2 раза ниже, отмечается максимум поглощения при длине волны 253 нм. Вероятно, это поглощение связано с присутствием  $\alpha$ ,  $\beta$  – ненасыщенных оксосоединений. Небольшой максимум при длине волны 270 нм обусловлен карбонильными соединениями [7–10].

Экспериментальные исследования показывают, что наличие в органических молекулах кратных связей или функциональных групп, имеющих неподеленные пары электронов, связано с появлением поглощения в области 200–800 нм. Длина волны, на которой происходит поглощение света веществом, зависит от наличия в нем определенных двойных связей и от их числа [11]. Группы атомов, вызывающие поглощение в УФ и видимой областях спектра, содержат кратные связи или атом со свободной парой электронов (C = O, NO, N = N).

#### Заключение

В результате исследований установлено, что до 90% красящих веществ желтого сахара находится в пленке, расположенной на поверхности кристаллов, и легко удаляется аффинацией. Красящие вещества желтого сахара наиболее эффективно экстрагируются уксусной кислотой, которая является слабо полярным протонным растворителем. Отмеченные максимумы поглощения для водного, ацетатного и этил-ацетатного экстрактов не совпадают, что свидетельствует о присутствии в них красящих веществ различного химического состава.

- 7 Скобун А.С., Белодедова Ж.В. Органическая химия. Качественный анализ биоорганических соединений: Лабораторный практикум. СПб: НИУ ИТМО, 2014. 57 с. URL: <https://e.lanbook.com/book/70958>.

- 8 Alcázar-Alay S.C. et al. Study of an extraction process as the pretreatment step for sugar production from acid hydrolysis // Food and Public Health. 2015. V. 5. № 2. P. 47–55.

- 9 Vasylyshyna E. Influence of freezing and storing cherry fruit on its nutritional value // Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria. 2016. V. 15. № 2. P. 145–150.

- 10 Maravić N. et al. Physico-Chemical Characteristics of White Sugar Fractions Separated by Crystal Sizes // Analecta Technica Szegedinensia. 2016. V. 10. № 2. P. 42–48.

- 11 Hubbermann E.M. Coloring of Low-Moisture and Gelatinized Food Products // Handbook on Natural Pigments in Food and Beverages. 2016. P. 179–196.

#### REFERENCES

- 1 Sapronov A.R., Sapronova L.A., Ermolaev V.S. Tekhnologiya sakharnogo proizvodstva [Technology of sugar production] Saint-Petersburg, ID "Profession", 2015. 296 p. (in Russian)
- 2 Reinefeld E., Mussawi-Barab M.H. Uber Melassefarbstoffe. Zucker. 1963. no. 12. pp. 322–332.
- 3 Bharose R., Verma S.K. Cane Sugar Colour and Colourants. The Indian Journal of Basic and Applied Research. 2016. vol. 1. no. 3. pp. 55–61.
- 4 Kulneva N.G. et al. The study of color characteristics of semi-products of sugar production. Vestnik VGUIT [Proceedings of VSUET] 2017. no. 1. pp. 300–304. (in Russian)
- 5 Kolcheva R.A., Sapronov A.R. Krasnyashchie veshchestva i ikh vliyanie [Dyes and their impact on the quality of the sugar] Moscow, Food industry, 1975. 346 p. (in Russian)

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Надежда Г. Кульнева** д.т.н., профессор, кафедра технологии броидильных и сахаристых производств, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, ngkulneva@yandex.ru

**Владимир М. Болотов** д.х.н., профессор, кафедра химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия

**Гебре Э. Бираро** аспирант, кафедра технологии броидильных и сахаристых производств, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия

#### КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

**Надежда Г. Кульнева** предложила методику проведения эксперимента

**Владимир М. Болотов** консультация в ходе исследования

**Гебре Э. Бираро** написал рукопись, корректировал её до подачи в редакцию и несёт ответственность за плагиат

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 12.04.2018

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 16.05.2018

6 Tarasova I.A. Studies of sugar-containing coloring solutions by differential scanning calorimetry. *Sakhar* [Sugar] 2017. no. 3. pp. 48–49. (in Russian)

7 Skobun A.S., Belodedova J.V. Organicheskaya khimiya. Kachestvannyi analiz [Organic chemistry. Qualitative analysis of Bioorganic compounds: Laboratory workshop] Saint-Petersburg, ITMO, 2014. 57 p. Available at: <https://e.lanbook.com/book/70958> Oh.

8 Alcázar-Alay S.C. et al. Study of an extraction process as the pretreatment step for sugar production from acid hydrolysis. *Food and Public Health*. 2015. vol. 5. no. 2. pp. 47–55.

9 Vasylyshyna E. Influence of freezing and storing cherry fruit on its nutritional value. *Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria*. 2016. vol. 15. no. 2. pp. 145–150.

10 Maravić N. et al. Physico-Chemical Characteristics of White Sugar Fractions Separated by Crystal Sizes. *Analecta Technica Szegedinensia*. 2016. vol. 10. no. 2. pp. 42–48.

11 Hubbermann E.M. Coloring of Low-Moisture and Gelatinized Food Products. *Handbook on Natural Pigments in Food and Beverages*. 2016. pp. 179–196.

#### INFORMATION ABOUT AUTHORS

**Nadezhda G. Kulneva** Dr. Sci. (Engin.), professor, technologies of fermentation and sugar production department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, ngkulneva@yandex.ru

**Vladimir M. Bolotov** Dr. Sci. (Chem.), professor, chemistry and chemical technology of organic compounds and polymer processing department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia

**Gebre E. Biraro** graduate student, technologies of fermentation and sugar production department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia

#### CONTRIBUTION

**Nadezhda G. Kulneva** proposed a scheme of the experiment

**Vladimir M. Bolotov** consultation during the study

**Gebre E. Biraro** wrote the manuscript, correct it before filing in editing and is responsible for plagiarism

#### CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 4.12.2018

ACCEPTED 5.16.2018