

## **Farba technických cukrových roztokov I. Charakterizácia farebných látok**

ALEXANDER DANDÁR—STANISLAV MATULA

Súhrn. Uvádzajú sa podmienky vzniku a charakterizujú sa farebné látky technických cukrových roztokov v cukrovarníckej technológii. Zhŕňajú sa poznatky o ich štruktúre a miestach ich tvorby. Ich dokonalé poznanie uľahčuje obmedzenie tvorby farbív, ktoré sú nežiadúcim sprievodným javom pri výrobe cukru.

Dôležitým kvalitatívnym kritériom cukrovarníckej technológie je farba štiav, klérov a rafinády. Má význam pre posúdenie práce na jednotlivých úsekoch výroby, pre hodnotenie výrobku i pre posúdenie možnosti ďalšieho upotrebenia cukru. Preto štúdium farbív vznikajúcich pri výrobe cukru, prevencie ich vzniku a metódy vedúcej k ich odstráneniu sa považuje za popredný problém cukrovarníckeho výskumu.

Farebnosť cukru je podmienená rôznymi skupinami farebných látok tvoriacich sa v priebehu technologických procesov vo výrobe. Šťava, ktorá sa nachádza vo vakuolách buniek repy, je bezfarebná. Syntéza farebných látok sa začína v okamihu oddelenia šťavy z buniek, vplyvom vzdušného kyslíka, solí, železa, fermentov, vysokej teploty a iných faktorov a pokračuje v procese celej výroby.

Farebné látky negatívne vplyvajú na procesy čistenia šťavy, kryštalizácie, spôsobujú zväčšenie množstva vody pri odstreďovaní cukroviny, 1. produktu, úbytok cukru. V závislosti od podmienok práce závodu, množstvo farebných látok, začínajúc šťavou po 2. saturácii a končiac melasou, môže vzrásť 6—10-násobne.

Farebné látky vznikajú rôznymi procesmi, i z necukrov, často za katalytického pôsobenia iónov niektorých kovov, ako napr. železa a medi. Najdôležitejšie spôsoby tvorby farbív sú tieto:

a) deštrukcia cukrov za značne zvýšenej teploty, spojená s kondenzačnými procesmi, tzv. karamelizácia; farbivá sa nazývajú karamely;

---

Doc. Ing. Alexander Dandár, CSc., Ing. Stanislav Matula, Katedra chémie a technológie sacharidov a potravín, Chemickotechnická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

b) deštrukcia cukrov v alkalickom roztoku za mierne zvýšenej teploty;  
 c) reakcie karbonylových zlúčenín so zlúčeninami s primárnou aminosou alebo imínovou skupinou, tzv. Maillardova reakcia; farbivá sa nazývajú melanoidíny;

d) tvorba komplexných zlúčenín polyfenolov s iónmi železa;

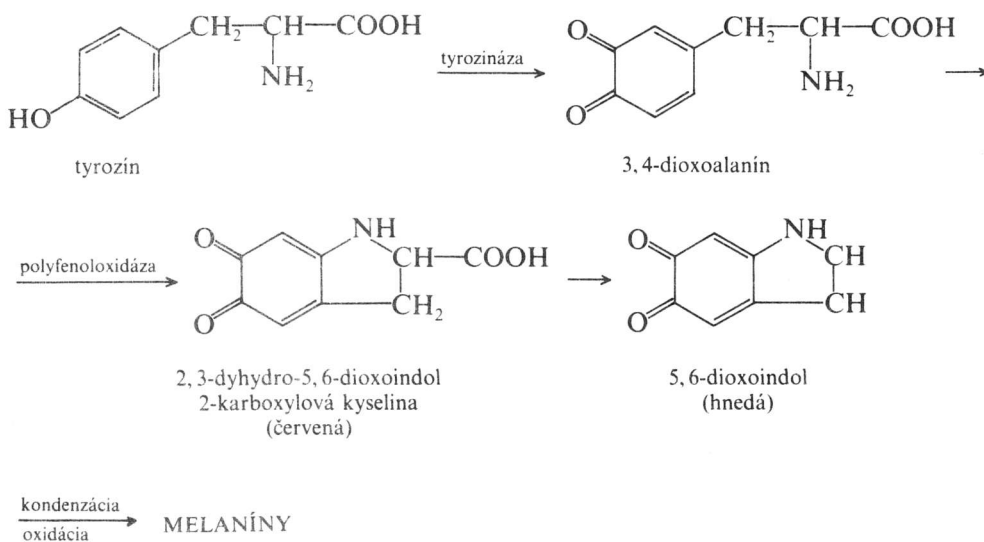
e) enzymatická oxidácia alebo neenzymatická autooxidácia polyfenolov; farbivá sa nazývajú melaníny [1].

Farebné látky vznikajú počas technologického procesu. Vznik farebných látok je spojený s rozkladom cukru, s poklesom pH, čím sa zvyšuje spotreba vápna, a teda aj obsah popola. Farebné látky sú povrchovo aktívne, adsorbujú sa na kryštály sacharózy alebo sa ukladajú v porušených miestach kryštálovej mriežky.

Farebné látky vznikajú syntetickými reakciami z rozkladných produktov cukru a necukrov prítomných v šťavách. Pri výrobe rafinovaného cukru nemajú význam melaníny, pretože sa úplne odstránia počas epurácie. Pri dehydratácii sprevádzajúcej deštrukciu molekúl cukru môžu vznikať dvojité väzby — chinóny, laktóny a iné útvary, občasne aj za katalytického pôsobenia iónov niektorých kovov [3].

Melaníny sú čiernohnedé až čierne farbivá. Zdrojom ich vzniku sú fenolické zlúčeniny repy (tyrozín, pyrokatechín), ktoré podliehajú biochemickej oxidácii fermentami tyrozinázou alebo polyfenoloxidázou.

Melaníny sú polyméry s vysokou molekulovou hmotnosťou, zložené z jednotlivých zložiek typu chinónov. Schéma premeny tyrozínu na melaníny:



Enzymatická aktivita tyrozinázy závisí od pH [4]. V rozmedzí pH 5,5—7 sa farba roztoku zvyšuje 1,5—2-krát. Zvýšenou teplotou sa enzýmy inaktivujú.

Melaníny nepredstavujú pre výrobu veľké nebezpečenstvo, pretože sa skoro úplne odstránia epuráciou. Predpokladá sa, že iba malá časť melanínov sa dostáva do sirupu [5].

Karamely sú produkty tepelného rozkladu tuhej sacharózy alebo produkty alkalického rozkladu redukujúcich cukrov [1]. Karamelizácia nastáva zahrievaním pevných cukrov alebo roztokov cukrov. Prvé zmeny nastávajú už pri teplotách pod 100 °C, neprejavia sa však ešte vznikom farbív. Veľmi krátky záchrev sacharózy na 120—140 °C nespôsobí nijaké zmeny. Dlhší záchrev alebo zvýšenie teploty nad 140 °C veľmi urýchli tvorbu farbív, produkt je žltý až hnedý. Pri 160—190 °C, keď sa cukry topia, prebieha hneďnutie veľmi rýchlo a vedie k tvorbe čiernych humínových látok.

Karamelizácia je drastický rozkladný proces. Vznikajú tekuté splodiny (voda, furfural, hydroxymetylfurfural (HMF), benzaldehyd, akroleín, atď.). Tuhé splodiny kondenzujú a vzniká zložitá zmes farebných koloidne dispergovaných látok [5].

Produkty karamelizácie sacharózy sú zmesou látok s rozličnou dĺžkou polymerizačného reťazca. Zloženie rôznych produktov karamelizácie možno vystihnúť vzorcom  $C_m(H_2O)_n$ . Pyrolýzou sa mení pomer  $m:n$  v sledovaných látkach od 1,09 (sacharóza) po 3,0 (humín). Po dosiahnutí pomeru 1:3 sa produkty karamelizácie začínajú sfarbovať. Prvé produkty rozpadu sa vyznačujú zvýšenou luminiscenciou.

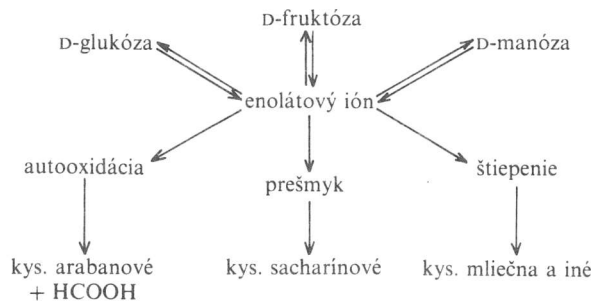
Karamelizácia prebieha aj v roztokoch cukrov vystavených účinkom vysokej teploty. Tvorja sa neutrálne a kyslé produkty. Sacharóza sa v kyslom prostredí štiepi na glukózu a fruktózu (inverzia sacharózy). Po nej dochádza k rozkladným reakciám, pri ktorých vznikajú z fruktózy najmä kyselina mliečna a HMF, ktorý sa ďalej mení na humíny pri súčasnej tvorbe trióz, kyseliny mravčej a levulovej. Keďže reaktivnosť sacharózy je oveľa menšia ako fruktózy, považuje sa fruktóza za zdroj karamelov.

V prevádzkových podmienkach sa kombinujú dva reakčné mechanizmy tvorby bezdusíkatých farbív:

1. pri teplotách nad 120 °C prevláda karamelizácia,
2. pri teplotách pod 100 °C prevláda alkalické odbúranie cukrov.

*Alkalické odbúranie cukrov.* Dochádza k nemu pri teplotách nižších ako 100 °C [1]. Sacharóza sa v alkalickom roztoku pri zvýšenej teplote rozpadá, pričom vznikne glukóza a fruktóza. Usudzuje sa, že tento rozpad je katalyzovaný kyselinou mliečnou, ktorá sa tvorí rozkladom hexózu. Alkalický rozklad hexózu vedie k mnohým reakčným produktom, pričom iba zo samej glukózy môže vzniknúť asi 116 zlúčenín [7]. Rozklad sprevádzajú syntetické reakcie, pri ktorých sa vytvárajú kondenzačné produkty, z nich časť sú farbivá. Pri alkalick-

kom rozklade dochádza k tvorbe kyselín a neutrálne reagujúcich látok, z ktorých časť má voľnú karbonylovú skupinu; sú schopné kondenzačných reakcií za tvorby humínových látok. Premena hexóz v alkalickom prostredí prebieha podľa Lobry de Bruynovej—van Ekensteinovej schémy:



Podstatný význam v schéme má tvorba endiolov, resp. endiolového iónu ako reaktívneho medziproduktu. Z reakcií endiolu sú pre tvorbu farbív dôležité predovšetkým štiepne reakcie a prešmyk. Enolové formy cukrov sa štiepia za tvorby diketónov, ktoré sa prešmyknú na kyseliny. V slabo alkalických roztokoch sa tvorí viac kyseliny metasacharínovej, v silno alkalickom roztoku viac kyseliny izosacharínovej. Táto premena prebieha paralelne s tvorbou iných kyselín. Hexózy sa štiepia najprv na triózy a až ďalej na kyselinu mliečnu. Sekundárnou reakciou fruktózy je tvorba HMF.

Zloženie reakčných produktov sa počas rozkladu cukrov mení a veľmi závisí od reakčných podmienok. Množstvo vzniknutých farbív závisí predovšetkým od množstva rozloženej hexózy [9]. Zvýšenie teploty o 10 °C (v oblasti 50—90 °C) asi stonásobí rýchlosť rozkladu a približne rovnako sa zvýši rýchlosť vzniku farbív [11]. Zvýšenie hodnoty pH urýchli aj rozpad hexózy.

Rýchlostná konštanta rozkladu je pri použití hydroxidu vápenatého asi 3—4-krát vyššia ako pri hydroxide sodnom [9]. Konečné množstvo farbív je tým väčšie, čím nižšia je alkalita počas rozkladu hexózy.

Na sfarbovanie roztoku vplýva okrem teploty, koncentrácie cukru, pH, iónovej sily roztoku aj kyslík a katalyzátory. Kyslík oxiduje hexózy a produkty ich rozkladu a podporuje vznik farbív v závislosti od času aplikácie. Ak je prítomný pred začiatkom rozkladu v dostatočnom množstve, rozloží hexózu bez zafarbenia. Ak je aplikovaný počas zahrievania, zvyšuje zafarbenie.

Tvorbu farbív inhibujú katalytické jedy (najmä KCN) a redukčne pôsobiace látky (najmä H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> a jej soli). Produkty alkalického rozkladu hexóz sa tvoria vo všetkých štádiách cukrovarníckej výroby, aj v prostredí s pH 7 [3]. Sú rozpustné vo vode, v zásadách a nerozpúšťajú sa v éteri a benzéne. Väčšina z nich patrí medzi slabé kyseliny.

*Vznik a vlastnosti melanoidínov.* Dusíkaté farebné látky, súhrnne nazývané melanoidíny, vznikajú Maillardovou reakciou [5]. Reakcia tvorby melanoidínov je jedna z najrozšírenejších v potravinárskej technológii. Je to reakcia látok s voľnou karbonylovou skupinou s látkami s voľnou amínovou alebo imínovou skupinou. Ako karbonyly vstupujú do tejto reakcie najmä hexózy a pentózy, ale aj triózy a iné štiepne produkty z tepelnej degradácie cukrov. Proces je sprevádzaný objavením sa medziproduktových, vysokokondenzovaných dusíkatých farebných látok a nevelkých množstiev  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  a  $\text{H}_2\text{O}$ . Pri tvorbe melanoidínov sa v produktoch znižuje obsah cukrov, dusíkatých látok, najmä aminokyselín, a znižuje sa pH.

Reakcia prebieha v kyslom aj zásaditom prostredí. Rastúce pH v rozmedzí 4—11 podporuje produkciu farebných látok. Prebieha už pri 30 °C, pri 60 °C sa zrýchľuje, pri 100 °C prebieha rýchlo a pri 120 °C búrlivo. Z cukrov sú najreaktívnejšie pentózy, amidy sú reaktívnejšie ako ich aminokyseliny. Na reakciu má priaznivý vplyv nízky obsah vody.

Maillardova reakcia je súhrnné označenie súboru reakcií, ktoré prebiehajú sčasti paralelne, sčasti sú to reakcie následné. Hodge [12] predložil schému, ktorá má 7 základných reakčných stupňov, ktoré podľa rozvinutia farby možno rozdeliť na tri za sebou nasledujúce štádiá.

1. Začiatkové štádium (tvorba bezfarebných zlúčenín nepohlcujúcich svetlo):
  - a) sacharo-amínová reakcia,
  - b) Amadoriho prešmyk a vznik 1-amino-1-deoxy-2-ketózy v 1,2-enolovej forme.
2. Medzištádium (tvorba bezfarebných alebo slabožltých produktov ktoré silne absorbujú svetlo v UV spektre),
  - c) dehydratácia cukrov (vytváranie uhlíkového reťazca),
  - d) rozklad cukrov (vytváranie uhlíkového reťazca),
  - e) rozklad aminokyselín (Streckerova degradácia).
3. Konečné štádium (intenzívny nárast farebných látok),
  - f) aldolová kondenzácia,
  - g) aldehyd-amínová polymerizácia (tvorba heterocyklických dusíkatých zlúčenín).

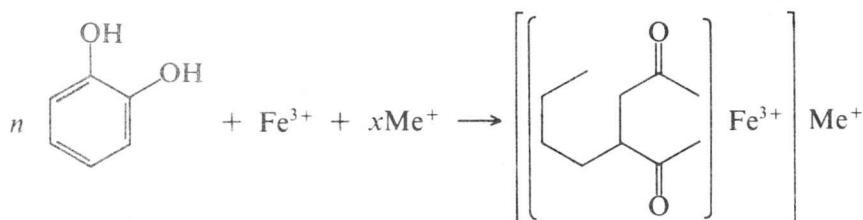
Maillardova reakcia je exotermická. Keďže je k nej potrebné malé množstvo vody, sú pre ňu priaznivé podmienky pri sacharizácii roztokov nad 70 °S. Preto v ľahkej šťave je asi iba tretina dusíkatých farbív. Ich podiel sa zvyšuje najmä vo varni.

Melanoidíny sú nositeľmi kyslých skupín. Väčšina frakcií má izoelektrický bod medzi pH 1,5 a 2,0. Účinkom silných oxidovadiel ( $\text{NaOCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) sa štiepia na bezfarebné látky [11].

Melanoidíny (soli i voľná kyselina farbiva) sú povrchovo aktívne látky, preto ľahko adsorbujú adsorbentami (aktívne uhlie, spódium). Adsorbujú sa aj na povrchoch kryštálov sacharózy.

*Vznik a vlastnosti komplexných zlúčenín polyfenolov s iónmi ťažkých kovov.* Na tvorbe komplexov v cukrových šťavách sa zúčastňujú najmä ióny  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , v menšej miere  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  a  $\text{Al}^{3+}$  [5].

Fenolové zlúčeniny, nachádzajúce sa v repnej šťave, tvoria v prítomnosti kyslíka s iónmi Fe sfarbené komplexy, ktoré v závislosti od pH majú rôzne odtiene. Hlavná úloha v tvorbe farebných komplexov sa prisudzuje pyrokatechínu. Vplyvom enzýmu polyfenoloxidázy ióny Fe oxidujú pyrokatechín podľa schémy:



Číslo  $n$  v molekule pyrokatechínu závisí od pH; často sú to 2—3 molekuly na jeden atóm železa.

Pre kation  $\text{Fe}^{3+}$  je typickým zoskupením komplexotvorných skupín karbonyl a hydroxyl alebo dva hydroxyl v *orto*-polohe. I tieto komplexy sú fialovo alebo ametystovo sfarbené.

Kation  $\text{Fe}^{2+}$  poskytuje červené komplexy so zlúčeninami s aminovou a hydroxylovou skupinou v *orto*-polohe alebo s dusíkatými heterocyklami, ktoré obsahujú aspoň dva dusíkové atómy [8].

Komplexy železa s fenolovými zlúčeninami môžu byť modrej, fialovej, červeno-hnedej, červenej farby. Do komplexotvorných farebných reakcií vstupujú aj melanoidíny.

Intenzita zafarbenia komplexov fenolových zlúčenín so železom závisí od pH viac ako ostatných farebných látok, pričom najviac zafarbené komplexy vznikajú v neutrálnom alebo slabom alkalickom prostredí.

Epuráciou sa komplexné polyfenolické zlúčeniny prakticky odstraňuje.

*Vznik farbív v prevádzkových podmienkach.* Vznik farbív spôsobujú najmä tieto faktory: vzrastajúca koncentrácia cukrov (najmä redukujúcich), bezdusíkatých necukrov, dusíkatých necukrov, prítomnosť kyslíka a katalyzátorov.

Tmavnutie roztokov vzrastá so vzrastajúcim časom reakcie, s pH a teplotou. Množstvo farbív v šťavách a sirupoch sa počas výroby zvyšuje a súčasne sa mení aj zloženie farbív. Miesto vzniku (označené +) a nadmerné množstvo (označené ++ ) farebných látok počas výroby je uvedené v tab. 1. Rast koncentrácie farebných látok pri výrobe cukru (vzťahujúce sa na koncentráciu farebných látok v melase) je uvedené v tab. 2.

Tabuľka 1. Prítomnosť farebných látok počas výroby cukru  
Table 1. Occurrence of colour agents in respective stages of sugar production

Stanica <sup>1</sup>	Typ farebných látok <sup>8</sup>					
	Mela- niny <sup>9</sup>	Kara- mely <sup>10</sup>	Farebné látky z alkal. odbúrania <sup>11</sup>	Melano- idiny <sup>12</sup>	Komplexy Fe <sup>13</sup>	
					s difenolmi <sup>14</sup>	s fareb. látkami <sup>15</sup>
Výroba rezkov <sup>2</sup>	+	—	—	—	—	—
Získavanie difúznej šťavy <sup>3</sup>	++	—	—	—	+	—
Epurácia <sup>4</sup>	—	++	—	(+)	—	—
Odparovanie <sup>5</sup>	—	+	++	+	—	+
Varenie cukrovín <sup>6</sup>	—	(+)	+	++	—	++
Skladovanie cukru <sup>7</sup>	—	—	+	++	—	—

1 — Station, 2 — Production of cossettes, 3 — Raw juice gaining, 4 — Epuration, 5 — Evaporation, 6 — Boiling of massecuite, 7 — Sugar storage, 8 — Type of colour agent, 9 — Melanine, 10 — Caramels, 11 — Colour agent from alcal. degradation, 12 — Melanoidines, 13 — Fe-complexes, 14 — with diphenols, 15 — with colour agents.

Tabuľka 2. Zvýšenie koncentrácie farebných látok pri výrobe cukru  
Table 2. Increase of colour agent concentration during sugar production

Medzivýrobok <sup>1</sup>	Pomerčná koncentrácia farebných látok [%]
II. saturovaná šťava <sup>3</sup>	15
Ľahká šťava <sup>4</sup>	22
Zelený sirup od 1. cukroviny <sup>5</sup>	36
Čierny sirup od medziproduktovej cukroviny <sup>6</sup>	65
Melasa <sup>7</sup>	100

1 — Intermediate, 2 — Proportional concentration of colour agents, 3 — Saturated juice, 4 — Thin juice, 5 — Green syrup from the first massecuite, 6 — Black syrup from the intermediate massecuite, 7 — Molasses.

K zvýšeniu obsahu farebných látok dochádza na odparke. Všeobecne platí, že šťavy nedostatočne vyčistené čerením a saturáciou sa v odparke značne sfarbujú, najmä pri poklese pH odparovanej šťavy. Ku zvýšeniu farby v odparkách dochádza pri dlhšom odparovaní. Nízka úroveň šťavy v telesách vedie k prírastku na farbe 50—60 % [12]. Ale pomerne vysoká úroveň hladiny (najmä v I. a II. telese) vedie až k trojnásobnému zvýšeniu zafarbenia.

Pri varení cukrovín vzniká viacej farebných látok ako pri zahusťovaní v odparke [5]. Napriek zníženej teplote varu sa zväčšuje intenzita sfarbenia cukroviny asi o 10 % za hodinu [12]. Čas varenia 1. cukroviny nemá byť preto viacej ako 2,5—3 h.

*Skladovanie cukru:* a) surového — je bezstratové pri teplote 4 °C, pri 15—25 °C sú straty nepatrné, teplota vyššia ako 30 °C je kritická. Vtedy klesá pH a stúpa obsah redukujúcich látok a zvyšuje sa obsah farebných látok; b) rafinovaného — k jeho zožltnutiu dochádza prevažne v okrajových častiach skladu. Intenzita zafarbenia stúpa s poklesom pH.

Tvorba farbív pri skladovaní závisí teda od možnosti prístupu vzduchu k cukru, od teploty a času skladovania a od vlhkosti cukru a prostredia.

Základom prevencie vzniku farbív v prevádzkových podmienkach je šetrný a rýchly spôsob práce.

## Literatúra

1. VALTER, V., Prům. Potravin, 16, 1965, s. 535.
2. VAŠÁTKO, J. a kol.: Zmena epuračného efektu repnej šťavy účinkom reakčného prostredia. Výskumná správa. Bratislava, Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1971.
3. SAPRONOV, A. R.—KOLČEVA, P. A., In: Krasjaščie veščestva i ich vlijanije na kačestvo sachara. Moskva, Piščepromizdat 1975, s. 55—80.
4. CLASSEN, H.: Die Zuckerfabrikation mit besonderer Berücksichtigung des Betriebes. 7 Aufl. Magdeburg 1943, 370 s.
5. BRETSCHNEIDER, R.: Technologie cukru. Praha, SNTL 1980.
6. LIGGETT, W. W.—DIETZ, V. R.: Colour and turbidity of sugar products. In: Advances in Carbohydrate Chemistry, 9, 1954, s. 247—250.
7. NEF, J. V., Ann., 409, 1913, s. 204.
8. MOTTAD, P. Z., Ind. Aliment. Agric., 77, 1960, s. 277.
9. PIECK, R.—HENRY, J., Z. Zuckerind., 13, 1963, s. 671.
10. HODGE, J. E., J. Agric. Food Chem., 15, 1953, s. 928.
11. PREY, V.—HAMMDER, E.—BRAUN, W., Z. Zuckerind., 13, 1963, s. 371.
12. DOBRZYCKI, J. a kol.: Cukrownictwo. Warszawa, Wydawnictwo naukowo-techniczne 1976.

Do redakcie došlo 20. 7. 1990

## Цвет технических сахаристых растворов И. Характеризация цветных веществ

### Резюме

В работе показаны условия возникновения и характеризуются цветные вещества технических сахаристых растворов в технологии сахарного производства. Обобщаются знания о структуре и местах их образования. Полное знание цветных веществ облегчает ограничение образования красителей, которые нежелательные в производстве сахара.



## **Colour of technical sugar solutions**

### **I. Characterization of colour agents**

#### **Summary**

In this paper, the colour agents in technical sugar solutions, as well as conditions of their origination are described. Here also the knowledge about their structures and places of their formation are summarized. This fact enables to know how to limit the formation of colour agents which represent an undesirable phenomenon in sugar production.