

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА КРАСЯЩИХ ВЕЩЕСТВ ТРОСТНИКОВОГО САХАРА-СЫРЦА И ПРОДУКТОВ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ

Л. Д. БОБРОВНИК, С. И. ШУЛЬГА,
Г. И. ШЕЙКО, Н. В. ДУБИНИНА
КТИП

В процессе переработки сахара-сырца изменяются свойства красящих веществ [1, 2], что сказывается на обесцвечивании сахарных растворов и других процессах. В настоящей работе предстояло установить, изменяется ли химический состав и функциональные группы красящих веществ в процессе переработки сахара-сырца. С этой целью выделяли красящие вещества по классической методике из клеровок сахара-сырца и первого оттока утфеля I. Чтобы исключить введение азота с элюентом, в качестве которого традиционно используют органическое основание — пиридин, его заменили 55 %-ным водным раствором ацетона, имеющим рН 8,5. Однако в некоторых случаях использовали в качестве элюента также 25 %-ный водный раствор пиридина. Красящие вещества элюировали статистическим методом путем встряхивания и смены порций элюента до полного отсутствия его окрашивания, которое определяли с помощью фотоэлектрочелюмориметра КФК-2.

После отгонки элюента и высушивания красящих веществ их разделяли на ДЕАЕ-целлюлозе по методике [3].

Красящие вещества с ДЕАЕ-целлюлозы элюировали с использованием следующих реагентов в последовательности: дистиллированная вода; раствор 0,02 моль/л Na_2HPO_4 ; раствор 0,05 моль/л Na_2HPO_4 ; раствор 0,4 моль/л NH_4Cl ; раствор 0,25 моль/л NaOH .

После очистки полученных фракций красящих веществ и высушивания определяли их элементный состав и ИК-спектры, записанные в течение 15 мин.

В табл. 1 приведен элементный состав и эмпирические формулы красящих веществ, во-первых, сахара-сырца, выделенных с ДЕАЕ-целлюлозы в последовательности: дистиллированная вода (1-я фракция), раствор 0,05 моль/л Na_2HPO_4 (2-я фракция), раствор 0,25 моль/л NaOH (3-я фракция).

Фракции красящих веществ первого оттока утфеля I сняты с ДЕАЕ-целлюлозы: дистиллированной водой (4-я фракция), 0,4 моль/л NH_4Cl (5-я фракция), 0,25 моль/л NaOH (6-я фракция); с активированного угля 25 %-ным водным раствором пиридина (7-я фракция); с оксида

Таблица 1

Элюент	Элементный состав красящих веществ			Эмпирическая формула
	C	H	N	
Выделены из тростникового сахара-сырца				
Дистиллированная вода	43,55	6,31	2,88	C ₁₇ H ₃₀ O ₁₄ N
Растворы:				
0,05 моль/л Na ₂ HPO ₄	27,37	3,97	2,77	C ₁₂ H ₂₀ O ₂₁ N
0,25 моль/л NaOH	25,85	3,57	2,20	C ₂₅ H ₄₂ O ₅₁ N
Выделены из первого оттека утфеля 1				
Дистиллированная вода	37,65	5,05	9,38	C ₅ H ₅ O ₄ N
Растворы:				
0,4 моль/л NH ₄ Cl	36,80	5,31	4,16	C ₉ H ₁₅ O ₁₀ N
0,25 моль/л NaOH	34,00	4,48	2,98	C ₁₃ H ₂₁ O ₁₇ N
25 %-ный водный раствор пиридина с углем	32,38	5,34	1,75	C ₂₂ H ₄₃ O ₃₀ N
25 %-ный водный раствор пиридина с Al ₂ O ₃	40,79	5,39	2,91	C ₁₅ H ₂₆ O ₁₅ N

алюминия 25 %-ным водным раствором пиридина (8-я фракция).

Анализ приведенных в табл. 1 данных позволяет сделать вывод, что во всех фракциях красящих веществ как сахара-сырца, так и первого оттека утфеля 1 кристаллизации содержится азот, однако азота в красящих веществах сахара-сырца меньше, чем в оттеке, что подтверждает течение сахароаминной реакции на верстате завода. Фракции красящих веществ, снимаемые с ДЕАЕ-целлюлозы менее щелочным элюентом, содержат больше азота, а красящие вещества, элюируемые более щелочным элюентом, содержат меньше азота и имеют более сложную эмпирическую формулу.

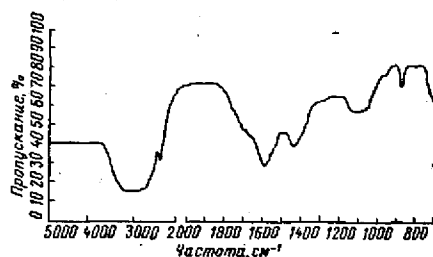


Рис. 1. ИК-спектр красящих веществ фракции 1

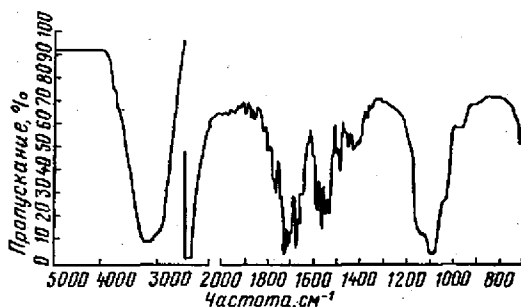


Рис. 2. ИК-спектр красящих веществ фракции 3

Были также получены ИК-спектры всех веществ, выделенных из всех 8 фракций на приборе «ИКС-22». Для записи спектров готовили твердые образцы прессованием порошка красящих веществ с бромистым калием. Примеры ИК-спектров красящих веществ, выделенных из тростникового сахара-сырца, приведены на рис. 1 (фракция 1) и на рис. 2 (фракция 3). Интерпретация ИК-спектров проведена с помощью литературы [4, 5], и их общая характеристика приведена в табл. 2.

Следует отметить, что ИК-спектры красящих веществ сахара-сырца всех фракций, снятых с ДЕАЕ-целлюлозы водой, растворами Na_2HPO_4 и NaOH, очень близки, но имеются некоторые отличия в области поглощения двойных связей, а также в интенсивности одних и тех же полос поглощения. Во всех спектрах имеется широкая интенсивная полоса поглощения с максимумом 3200 см^{-1} , ширина и поглощение которой свидетельствуют о наличии гидроксильных групп, в различной степени связанных внутри- и межмолекулярными водородными связями.

В спектрах фракций, снятых с ДЕАЕ-целлюлозы 0,05 моль/л раствором Na_2HPO_4 и 0,25 моль/л раствором NaOH, имеется полоса поглощения с максимумом 870 см^{-1} , которая вызвана деформационными колебаниями атомов водорода при атоме C_1 . В спектре фракции, вымытой водой, эти полосы не появляются.

Спектры всех трех фракций имеют широкую размытую полосу с максимумом 1070 см^{-1} , обусловленную, очевидно, валентными колебаниями связи $C-O$. Полоса с максимумом 1470 см^{-1} вызвана деформационными колебаниями группы CH_2 .

Интересна область поглощения двойных связей. Так, в спектре фракции, вымытой водой, имеются полосы поглощения с максимумом 1570 , 1730 и 1670 см^{-1} , что характерно для колебаний соответственно карбонильной, карбоксильной и иминной ($C=N$) групп.

Таблица 2

Волновые числа полос поглощения, см ⁻¹								Возможная интерпретация полос поглощения
Фракция красящих веществ сахара-сырца			Фракция красящих веществ первого оттека утфеля I					
1	2	3	4	5	6	7	8	
	870	870				960		Деформационные колебания связи С—Н
1070	1070	1070	1100	1110	1100	1080	1080	Валентные колебания связи С—О (гликозидная связь)
1470	1470	1430	1460	1450	—	1430	1430	Деформационные колебания группы CH ₂
1570	1580	1590	1540	1540	1560	1580	—	Колебания карбоксильной группы (COO ⁻)
1670	1670	—	1680	1680	1680	—	1680	Колебания иминной группы (C=N)
1730	—	—	—	1750	1750	—	—	Колебания карбонильной группы (C=O ^N)
3200	3150	3050	3200	3300	3200	3400	3350	Валентные колебания OH групп, связанных внутри- и межмолекулярными связями

Однако в спектре фракции, вымытой раствором Na₂HPO₄, имеется в этом же интервале полоса с максимумом при 1670 см⁻¹, характерная для иминной группы (C=N) и очень размытая, малой интенсивности с максимумом 1580 см⁻¹, характерная для карбоксильной группы.

В спектре фракции, вымытой раствором NaOH, в этом интервале имеется только четкая полоса с максимумом при 1590 см⁻¹, свидетельствующая о наличии карбоксильной группы в виде COO⁻.

Из анализа рассмотренных спектров можно сделать вывод, что водой элюируются с ДЕАЕ-целлюлозы красящие вещества, имеющие в своей структуре карбонильные, иминные и карбоксильные группы. Раствор Na₂HPO₄ элюирует красящие вещества, содержащие иминную группу. Раствор же NaOH элюирует красящие вещества с большим содержанием карбоксильных групп.

При контакте указанных красящих веществ с элюентом, содержащим гидроксид натрия, происходит образование растворимых солей натрия полиосновных кислот, какими являются красящие вещества этой фракции. Образование соли повышает растворимость данной группы красящих веществ и способствует их элюированию с адсорбента.

Данное объяснение согласуется с элементарным анализом. Например, фракция красящих веществ, снимаемая раствором NaOH, имеет эмпирическую формулу C₂₅H₄₂O₅₁N и содержит в 2,5 раза меньше азота, чем при элюировании водой и NaHPO₄.

Анализ спектров фракций красящих веществ, выделенных из первого оттека, позволяет заключить, что они в целом характеризуются так же, как и красящие вещества сахара-сырца. Так, в спектре фракции, вымытой водой, имеются те же полосы поглощения, что и в спектре соответствующей фракции сахара-сырца. По интенсивности поглощения полосы групп

C=O и C=N при максимуме 1680 см⁻¹ и связей групп C—O являются более интенсивными, чем при анализе красящих веществ сахара-сырца. В спектре фракции красящих веществ, элюируемой 0,4 моль/л раствором NH₄Cl, наблюдается широкая полоса с максимумом 1110 см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями связи C—O. Полоса с максимумом 1450 см⁻¹ вызвана деформационными колебаниями —CH₂—. Наблюдается небольшой интенсивности полоса с максимумом при 1540 см⁻¹, соответствующая колебаниям карбоксилата (COO⁻). Средней интенсивности полосы с максимумом 1680 см⁻¹ и 1750 см⁻¹ можно отнести к колебаниям группы C=N и сложнэфирной группировки или лактона соответственно.

Наконец, имеется широкая полоса поглощения с максимумом 3300 см⁻¹, свидетельствующая о наличии гидроксильных групп, в различной степени связанных внутри- и межмолекулярными водородными связями.

Спектр фракции красящих веществ, элюированной 0,25 моль/л раствора NaOH, имеет широкую размытую полосу с максимумом 1100 см⁻¹, которая обусловлена валентными колебаниями связи C—O. Полоса с максимумом 1560 см⁻¹ свидетельствует о наличии карбоксильной группы (COO⁻), полосы средней интенсивности с максимумом 1680 см⁻¹ и 1750 см⁻¹ — групп C=N и сложнэфирной группировки (—CO—O—). Отличительной особенностью данной фракции спектра является то, что отсутствует характерная для спектров всех других фракций красящих веществ полоса в области 1430—1470 см⁻¹.

Спектр фракции, элюированной с угля пиридином, имеет полосу слабой интенсивности с максимумом 960 см⁻¹, свидетельствующей об образовании водородных связей (димеров) в кислотах. Две полосы средней интенсивности с максимумами 1040 см⁻¹ и 1080 см⁻¹ обусловлены, вероятно, валентными колебаниями групп

C—O. Интенсивная полоса с максимумом 1430 см^{-1} объясняет деформационные колебания групп —CNa—. Полоса средней интенсивности с максимумом 1680 см^{-1} обусловлена наличием групп C=g⁺. Широкая полоса с максимумом 3350 см^{-1} характеризует валентные колебания гидроксильных групп с водородными связями.

Из анализа рассмотренных спектров можно отметить следующее: в отличие от красящих веществ сахара-сырца в фракциях красящих веществ первого оттека, элюированных раствором ЫНХ! и раствором КаОН, имеются сложноэфирные группировки. В процессе сахарорафинадного производства идет этерифицирование карбоксильных групп. Отсутствие полосы в области $1430\text{—}1470\text{ см}^{-1}$ в спектре фракции, элюированной раствором № ОН, можно объяснить тем, что первичная спиртовая группа —СНгОН подверглась окислению до соответствующих кислот. Спектр фракции красящих веществ, элюированной пиридином с угля, еще раз подтверждает, что элюенты основного характера вымывают красящие вещества, содержащие в своем составе в большом количестве карбоксильные группы. Кроме того, из сравнения спектров фракций, элюированных пиридином с угля и с колонки АгОз, следует, что в последнем спектре отсутствуют полосы с максимумами 1580 см^{-1} и 960 см^{-1} , как было уже описано, характеризующие карбоксильные группы и образование ими водородных связей (димеров), но есть в спектре полоса с максимумом 1680 см^{-1} , характеризующая, вероятно, наличие групп

Список использованной литературы

1. Головняк Ю. Д., Мишук Р. Ц., Белостокский Л. Г. Опыт переработки сахара-сырца на сахарных заводах.— М.: ЦНИИТЭИпищепром, 1985.— 20 с.
2. Хранение и переработка сахара-сырца / [А. Ф. Заборсин, Н. В. Костенко, С. А. Бренман, Х. Лодос-Фернандес].— М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983.— 56 с.
3. Бугаенко И. Ф., Мухамед М. Метод разделения красящих веществ сахарного производства на ДЕАЕ-SS целлюлозе.— Известия высших учебных заведений. Пищевая технология, 1972, № 1, с. 161—162.
4. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Пер. с англ. под ред. Ю. С. Пентина.— М.: Иностранная литература, 1963.— 590 с.
5. Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии.— М.: Мир, 1967.— 279 с.

Эти данные убеждают, что красящие вещества, имеющие в своем составе карбоксильные (карбоксилатные) группы, лучше (полнее) адсорбируются на активном угле, чем красящие вещества, в составе которых нет этих групп, а имеются группы C=M, так как именно эта фракция была выделена с колонки с АгОз — полярного адсорбента.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что в составе красящих веществ тростникового сахара-сырца, и продуктов его переработки содержится азот. Сравнительное изучение химического состава красящих веществ сахара-сырца и оттека утфеля I показало, что в процессе переработки на верстате завода интенсивно протекает аминосахарная конденсация, а также происходит усложнение состава красящих веществ, в частности этерифицирование.

Установлено также, что часть красящих веществ для своего удаления требует полярных адсорбентов, что подтверждает правильность практики комбинирования в очистке клеровок таких адсорбентов, как активные угли и карбоната кальция.