

Ds-202

Ds-20

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ

Број 020-278

13.10 1992 год.
НОВИ САД

UNIVERZITET U NOVOM SADU

Tehnološki fakultet Novi Sad
Katedra za ugljenohidratnu hranu



DOKTORSKA DISERTACIJA

SASTAV, REAKCIJE NASTAJANJA
I INHIBICIJA STVARANJA
MELANOIDINA U NEČISTIM
RASTVORIMA SAHAROZE

GYURA mr JULIANNA

Novi Sad, 1992.

K L J U Č N A D O K U M E N T A C I J S K A I N F O R M A C I J A

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije:

TD

Monografska publikacija

Tip zapisa:

TZ

Tekstualni štampani materijal

Vrsta rada:

VR

Doktorska disertacija

Autor:

AU

Mr Julianna Gyura

Mentor:

MN

Dr Sava Petrov, redovni profesor
Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu

Naslov rada:

NS

SASTAV, REAKCIJE NASTAJANJA I INHIBICIJA
STVARANJA MELANOIDINA U NEČISTIM RASTVO-
RIMA SAHAROZE

Jezik publikacije:

JZ

sh (latinica)

Jezik izvoda:

JI

sh/en

Zemlja publikovanja:

ZP

Jugoslavija

Uže geografsko područje:

UGP

Novi Sad, Vojvodina

Godina:

GO

1992

Izdavač:

IZ

autorski reprint

Mesto i adresa:
MS 21000 Novi Sad, YU, Bulevar AVNOJ-a 1

Fizički opis rada:
FO VI, 135 str., 64 tab., 19 sl.

Naučna oblast:
OB Prehrambena tehnologija

Naučna disciplina:
DI Tehnologija šećera

Predmetna odrednica
PO C produkt, neenzimsko tamnjenje, smanjenje obojenosti, natrijum - sulfit, vodonik-peroksid

UDK 664.1.038+664.1.038.5

Čuva se:
ČU U biblioteci Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, 21000 Novi Sad, YU, Bulevar AVNOJ-a 1.

Važna napomena:
VN Nema

Izvod:
IZ Nastajanje i inhibicija stvaranja melanoidina u nečistim rastvorima saharoze je ispitivana na uzorcima neafinisanog i afinisanog C produkta na 80 [°C].

Utvrđena je zavisnost obrazovanja bojenih materija tipa melanoidina od vremena reakcije, od sadržaja suve materije, kao i od sadržaja i vrste aminokiselina.

Smanjenje obojenosti rastvora zavisi od koncentracije natrijum-sulfita i matematički je definisano Baule-Mitscherlich-ovim krivama zasićenja. Maksimalni efekat odbojavanja koji se može postići iznosi 30 [%] na 560 [nm], odn. 20 [%] na 420 [nm], ne razlikuje se za rastvore neafinisanog i afinisanog C produkta, a ostaje nepromenjen u vremenu od 1620 [min].

Povećanje koncentracije vodonik-peroksida je praćeno porastom količine bojenih materija prevedenih u leuko oblike, i produžavanjem vremena oksidacije. U odsustvu slobodnog vodonik-peroksida dolazi do reverzije boje rastvora.

Smanjenje obojenosti rastvora neafinisanog i afinisanog C produkta je signifikantno veće pri uzastopnom delovanju oksidacionog i redukcionog sredstva od smanjenja obojenosti postignutog njihovim pojedinačnim delovanjem. Efekti uzajamnog delovanja se ne menjaju u ispitivanom vremenu.

Datum prihvatanja teme:

DP

05. mart 1991.

Datum odbrane:

DO

16.11.1992.

Članovi komisije:

KO

Predsednik:

dr Slobodan Šušić, TMF - Beograd

Član:

dr Sava Petrović

Član:

dr Jovan Jakovljević

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type:

DT

Monographic publication

Type of record:

TR

Textual material, printed

Contents code:

CC

Ph.D. thesis

Author:

AU

M. Sc. Julianna Gyura

Menthor:

MN

Sava Petrov, Ph.D., prof. Faculty of
Technology, Novi Sad

Title:

TI

THE STRUCTURE, FORMING REACTION AND IN-
HIBITION OF MELANOIDINS IN THE IMPURE
SUCROSE SOLUTIONS

Language of text:

LT

Serbo-croatian (Roman) (scr)

Language of abstract:

LS

Serbo-croatian (Roman) (scr) / English

Country of publication:

CP

Yugoslavia

Locality of publication:

LP

Novi Sad, Vojvodina

Publication year:

PY

1992

Publisher:

PB

author reprint

Publ. place:
PL 21000 Novi Sad, YU, Bulevar AVNOJ-a 1

Physical description:
PD VI, 135 p., 64 tab., 19 fig.

Scientific field:
SF Food Technology

Scientific discipline:
SD Beet-Sugar Technology

Key words:
CX C sugar, non-enzymatic browning, colour decrease, sodium sulphite, hydrogen peroxide

UC 664.1.038+664.1.038.5

Holding data:
HD Library of Faculty of Technology, Novi Sad, 21000 Novi Sad, YU, Bulevar AVNOJ-1

Note:
N Ph.D. thesis = Doktorska disertacija
Faculty of Technology =
Tehnološki fakultet

Abstract:
AB Reaction and inhibition of melanoidine formation in impure solutions of sucrose were investigated on affinated and unaffinated C sugar samples carried out on 80 [°C].

Melanoidin type colour formation depending on reaction time, dry matter content and content and variety on amino acids has been studied.

Colour decrease in solutions depended on concentration of sodium sulphite and was mathematically defined by Baule - Mitscherlich curve of saturation. Maximum effect of colour decrease which can be obtained was 30 [%] at 560 [nm], and 20 [%] at 420 [nm] wavelength respectively, and without any difference

between affinated and unaffinated C sugar solutions, but it has stayed unchanged during reaction time of 1620 [min]. Hydrogen peroxide concentration rise was followed by increasing amounts of colour compounds transferred in leuco forms and by prolonged oxidation time. Absence of free hydrogen peroxide has induced the reverse formation of colour solutions.

Colour decrease in unaffinated and affinated C sugar solution was significantly larger, during subsequent treatment of oxidizing and reducing compounds, than during separate reactions. During reaction time the mutual treatment effect was unchangeable.

Accepted by the Scientific Board on:

ASB

5th March 1991

Defended on:

DE

Thesis defended board:

DB

President: _____

Member: _____

Member: _____

S A D R Ž A J

	str.
1.0.0.0. UVOD	1
2.0.0.0. OPŠTI DEO	3
2.1.0.0. BOJENE MATERIJE KOJE SE OBRAZUJU TOKOM TEHNOLOŠKOG POSTUPKA PROIZVODNJE ŠEĆERA	3
2.1.1.0. Karamel boja	3
2.1.2.0. Melanoidini	8
2.1.3.0. Melanini i polifenolna jedinjenja gvoždja	16
2.2.0.0. JEDINJENJA KOJA OBRAZUJU BOJENE MATERIJE I NJIHOVA ZASTUPLJENOST U POJEDINIM DELO- VIMA ŠEĆERNE REPE	17
2.3.0.0. OBRAZOVANJE BOJENIH MATERIJA TOKOM TEHNO- LOŠKOG POSTUPKA PROIZVODNJE ŠEĆERA	18
2.3.1.0. Obrazovanje bojenih materija tokom ekst- rakcije	19
2.3.2.0. Obrazovanje bojenih materija tokom čišće- nja	20
2.3.3.0. Obrazovanje bojenih materija tokom upara- vanja	22
2.3.4.0. Obrazovanje bojenih materija tokom kris- talizacije	23
2.4.0.0. OSOBINE BOJENIH MATERIJA OBRAZOVANIH U TEHNOLOŠKOM POSTUPKU PROIZVODNJE ŠEĆERA	26
2.5.0.0. UTICAJ NEKIH POMOĆNIH SREDSTAVA NA OBRA- ZOVANJE BOJE TOKOM TEHNOLOŠKOG POSTUPKA PROIZVODNJE ŠEĆERA	29
2.5.1.0. Formaldehid	29
2.5.2.0. Sumpor(IV)-oksid i sulfiti	30
2.5.3.0. Vodonik-peroksid i kiseonik	36

	str.
3.0.0.0. EKSPERIMENTALNI DEO	39
3.1.0.0. MATERIJAL I METODE	39
3.2.0.0. PRIKAZ I DISKUSIJA REZULTATA	45
3.2.1.0. Povećanje obojenosti nečistih rastvora saharoze	45
3.2.1.1. Uticaj sadržaja suve materije na pove- ćanje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta	45
3.2.1.2. Uticaj sadržaja suve materije na pove- ćanje obojenosti rastvora afinisanog C produkta	54
3.2.1.3. Uticaj sadržaja aminokiselina na pove- ćanje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta	59
3.2.2.0. Smanjenje obojenosti nečistih rastvora saharoze delovanjem natrijum-sulfita	66
3.2.2.1. Uticaj sadržaja suve materije rastvora neafinisanog C produkta na smanjenje obojenosti delovanjem natrijum-sulfita	69
3.2.2.2. Uticaj sadržaja suve materije rastvora afinisanog C produkta na smanjenje o- bojenosti delovanjem natrijum-sulfita	76
3.2.2.3. Promena koncentracije natrijum-sulfita tokom smanjivanja obojenosti rastvora neafinisanog C produkta	83
3.2.2.4. Promena koncentracije natrijum-sulfita tokom smanjivanja obojenosti rastvora afinisanog C produkta	89
3.2.2.5. Uticaj koncentracije natrijum-sulfita na smanjenje obojenosti rastvora ne- afinisanog C produkta	94

	str.
3.2.2.6. Uticaj koncentracije natrijum-sulfita na smanjenje obojenosti rastvora afinisanog C produkta	101
3.2.3.0. Smanjenje obojenosti nečistih rastvora saharoze delovanjem vodonik-peroksida	108
3.2.3.1. Uticaj koncentracije vodonik-peroksida na smanjenje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta	108
3.2.3.2. Uticaj koncentracije vodonik-peroksida na smanjenje obojenosti rastvora afinisanog C produkta	114
3.2.4.0. Smanjenje obojenosti nečistih rastvora saharoze uzastopnom primenom vodonik-peroksida i natrijum-sulfita	119
4.0.0.0. ZAKLJUČCI	124
5.0.0.0. LITERATURA	128
6.0.0.0. BIOGRAFIJA	135

1.0.0.0. UVOD

Korišćenje mehanizacije i intenzivna upotreba veštačkih đubriva je izazvalo pogoršanje tehnološkog kvaliteta šećerne repe kako u svetu, tako i u nas. To se ogleda u nepovoljnim promenama hemijskog sastava šećerne repe. U aktuelnoj industrijskoj praksi se tehnološki kvalitet sirovine definiše sadržajem šećera, sadržajem jedinjenja sa azotom, količinom kalijuma i natrijuma, koji su u direktnoj vezi sa iskorišćenjem šećera iz šećerne repe i količinom šećera preostalom u melasi. Na osnovu ovih parametara se veoma dobro može proceniti količina gotovog proizvoda, ali njima se ne nagoveštava njegov kvalitet.

Definiciju pojma kvaliteta u tehnologiji šećera prevashodno obeležava količina prisutnih bojenih materija u krajnjem proizvodu. Bilo bi vrlo povoljno kada bi se moglo markirati jedinjenje ili grupa jedinjenja šećerne repe pomoću kojih se optimalno prognozira količina bojenih materija u konzumnom šećeru. Dosadašnjim istraživanjima se do takvog modela nije došlo, jer je formiranje bojenih materija prouzrokovano velikim brojem različitih jedinjenja koja su samo delom poreklom iz sirovine, a delom se stvaraju u toku tehnološkog postupka prerade.

Jedinjenja šećerne repe, koja se smatraju najodgovornijim za stvaranje boje su: glukoza, fruktoza, fenoli i polifenoli, aminokiseline i druga jedinjenja sa azotom. Formiranje boje iz njih, kao i stvaranje novih prekursora, uslovljeno je načinom vođenja tehnološkog postupka, konstrukcionim rešenjima ugradjenih uređaja i primenom pomoćnih sredstava u tehnologiji. U procesu prerade šećerne repe su medjufazni produkti izloženi dugom zagrevanju, što ubrzava reakcije kondenzacije i polimerizacije, odnosno stvaranje mrkih bojenih materija.



Bojene materije tipa melanoidina, pored karamel boja, su najzastupljenije u spektru produkata reakcija tamnjenja, stoga su nastojanja brojnih istraživača neminovno usmerena ka ispitivanju hemizma i uslova njihovog nastajanja, kao i mogućnosti inhibicije. Zbog kompleksnosti reakcija i varijabilnosti eksperimentalnih uslova, obrazovanje melanoidina se najčešće ispitivalo na model rastvorima.

Nezaobilazan korak je nastavak istraživanja na složenim prirodnim sistemima kao što su nečisti rastvori saharoze. Za utvrđivanje zavisnosti obrazovanja bojnih materija tipa melanoidina od vremena reakcije, sadržaja suve materije i sadržaja i vrste aminokiselina, u ovom radu su odabrani uzorci afinisanog i neafinisanog C produkta. U istim uzorcima je ispitivana i inhibicija Maillard reakcije pomoću natrijum-sulfita i vodonik-peroksida, sa ciljem da se odrede uslovi i efekti njihovog delovanja na prekursore bojnih materija i na bojene materije. Rezultati treba da doprinesu tumačenju karaktera reakcija nastajanja i inhibicije obrazovanja melanoidina dejstvom odabranih redukcionih i oksidacionih sredstava.

Rezultati ispitivanja primenjeni u praksi treba da omoguće poboljšanje tehnološkog postupka, dobijanje finalnog proizvoda boljeg kvaliteta i smanjenje gubitaka saharoze.



2.0.0.0. OPŠTI DEO

2.1.0.0. BOJENE MATERIJE KOJE SE OBRAZUJU TOKOM TEHNOLOŠKOG POSTUPKA PROIZVODNJE ŠEĆERA

Lunden je 1927. godine /Pick, 1963./ pokušao, na bazi apsorpcionih spektara bojnih materija u vidljivom delu spektra, da da što adekvatniju klasifikaciju bojnih materija. Njegov rad je predstavljao osnovu, da dvadeset godina kasnije naučnici predlože /Browne, Zerban, 1948./ sledeću podelu bojnih jedinjenja koja su zastupljena u tehnološkom postupku proizvodnje šećera:

- karamel boje (produkti termičke razgradnje šećera)
- melanoidini (produkti reakcije karbonilnih i amino grupa)
- polifenolna jedinjenja gvoždja

Pored ovih, Tullin /Pick, 1963./ ukazuje na još jednu grupu jedinjenja, koja takodje učestvuje u formiranju boje sokova, a to su:

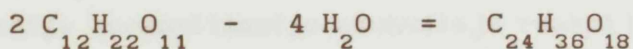
- melanini (produkti enzimske oksidacije tirozina
i dihidroksifenilalanina)

2.1.1.0. Karamel boje

Karamelizacijom, u klasičnom smislu, se smatra fenomen koji se odigrava pri zagrevanju saharoze u neutralnim i alkalnim sredinama, kada se dobija izvestan broj tamno obojenih anhidrida /Šušić, Guralj, 1965./.

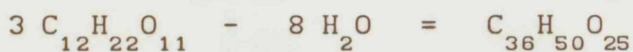
Dejstvom temperature od 200 [°C] na saharozu utvrđena su tri endotermna procesa /Shumaker, Buchanan, 1932./ . Saharozna izložena pomenutoj temperaturi tokom 35 [min] izgubi 4,5 [%] svoje mase, tj. jedan molekul vode po molekulu saharoze, što odgovara formi-

ranju izosakrozana. Ako se saharoza zagreva 55 [min], gubitak u masi iznosi 9,0 [%], a to je u dobrom slaganju sa prosečnom molekulskom formulom pigmenta karamelana:



Karamelan je gorkog ukusa, rastvara se u vodi i etanolu, a topi se na 138 [°C] /Mirošnikova i sar., 1970./.

Produžavanje zagrevanja i nakon formiranja karamelana, dovodi do obrazovanja pigmenta, čija molekulska masa odgovara gubitku vode iz tri molekula saharoze i gubitku mase od oko 14,0 [%]:



Ovako nastali karamelen se rastvara samo u vodi i ima tačku topljenja od 152 [°C] /Mirošnikova i sar., 1970./.

Zagrevanjem saharoze i posle nastanka karamelena, obrazovaće se tamno obojeni humini visoke molekulske mase. Njihova molekulska masa odgovara bruto formuli $\text{C}_{125} \text{H}_{188} \text{O}_{80}$. Tehnološki termin za humine je karamelin /Janacek, 1939./.

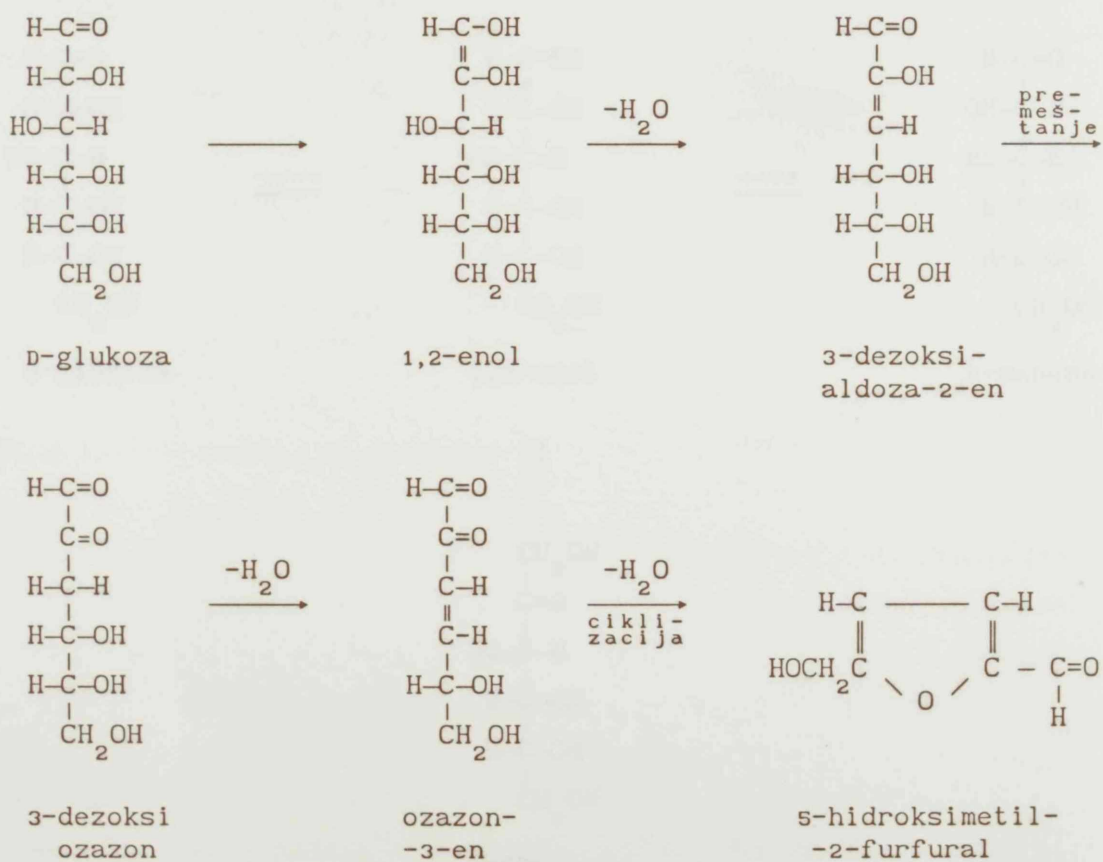
Pojam karamelizacije, medjutim, obuhvata i degradaciju monosaharida usled dejstva visokih temperatura.

U rastvorima sa veoma visokom koncentracijom glukoze, u kiseloj sredini (pH vrednost od 2 do 5), proces karamelizacije počinje gradnjom glukozana (1,2-anhidro- α -D glukoza) i levoglukozana (1,6-anhidro- β -D glukoza), koji se medjusobno lako razlikuju po specifičnim rotacijama. Za prvo jedinjenje specifični ugao skretanja ravni polarizovane svetlosti iznosi +69°, a za drugo -67° /Anet, 1962./.

Fruktoza pod istim eksperimentalnim uslovima daje levulo-

zan (2,3-anhidro-fruktofuranoza) sa optičkom rotacijom od $+18,6^\circ$ /Sugisawa, Edo, 1964./

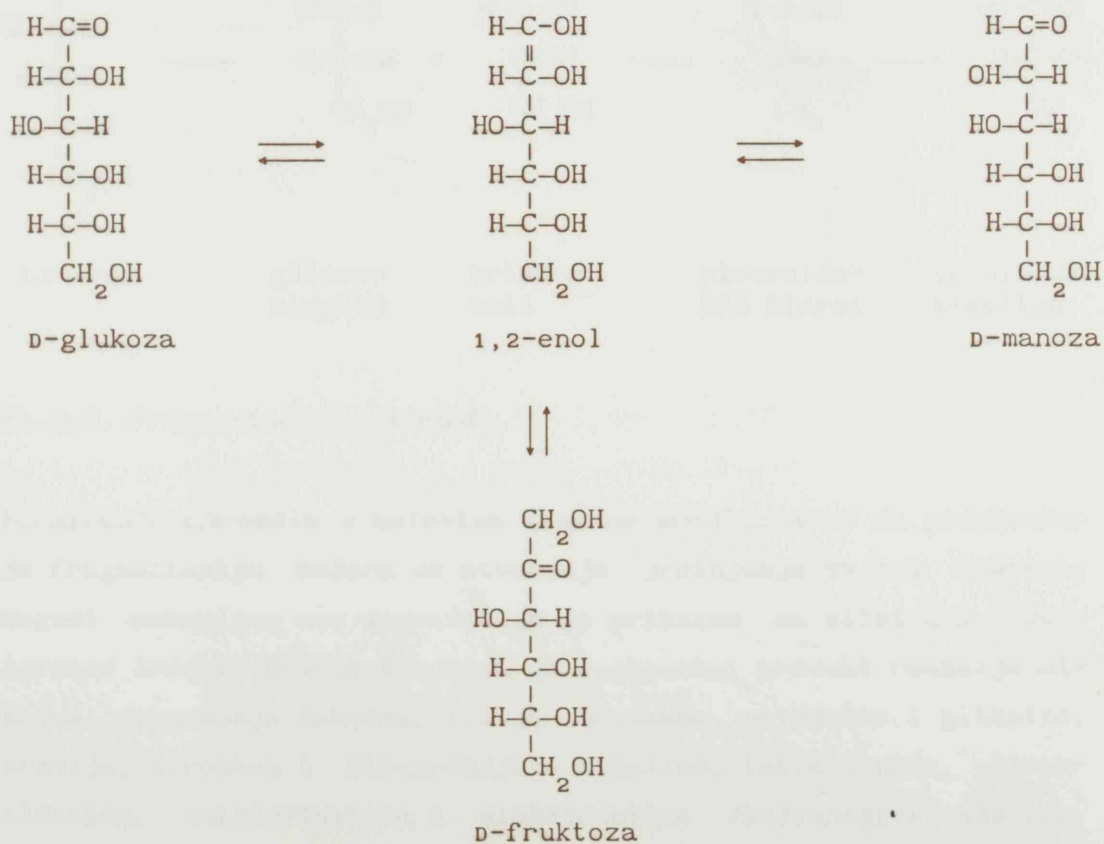
U razblaženim, kiselim rastvorima redukujućih šećera, početni stupnjevi reakcije karamelizacije obuhvataju reakcije enolizacije, izomerizacije, dehidratacije i fragmentacije, zatim dolazi do reakcije polimerizacije. Time se grade pigmenti slični onima koji se javljaju pri reakciji karamelizacije pod dejstvom visokih temperatura ili u rastvorima velikih koncentracija redukujućih šećera. Jedan od mogućih reakcionih puteva razgradnje glukoze u kiseloj sredini je prikazan na slici 2.1. /Wolf from i sar., 1948./



Sl.2.1. Reakcioni put degradacije glukoze u kiseloj sredini

Ako je monosaharid koji učestvuje u reakciji karamelizacije u kiselim rastvorima heksoza, tada će krajnji proizvod biti s-hidroksimetil-2-furfural, dok je furfural identifikovan kao krajnji proizvod karamelizacije pentoza /Anet, 1962./.

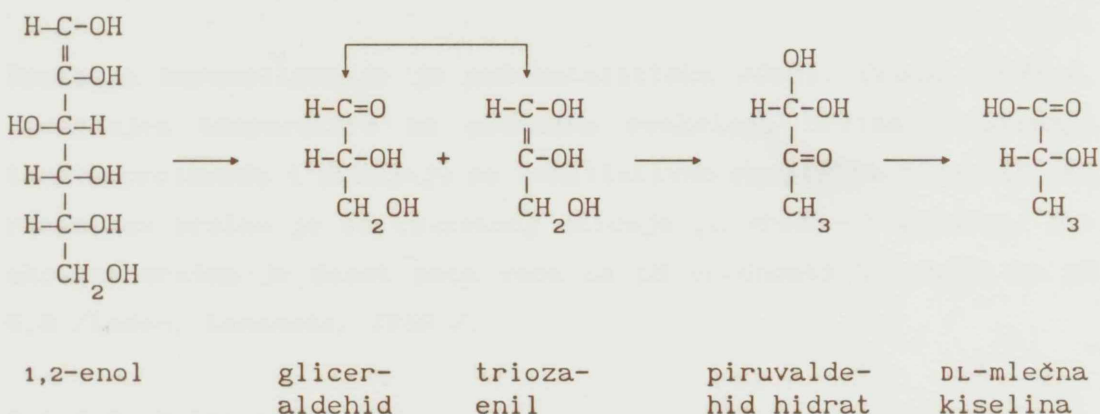
Reakcija degradacije aldoheksoza i aldopentoza u kiseljoj sredini se naziva reakcijom aktivnog aldehida /Wolf from i sar., 1948./, obzirom da su produkti dehidratacionih reakcija, s-hidroksimetil-2-furfural i furfural, veoma aktivni aldehidi i predstavljaju ujedno konstituente arome i prekursore u reakciji formiranja mrkih pigmenata.



Sl.2.2. Transformacija de Bruy - Eckenstein

U vodenim rastvorima redukujućih šećera pH vrednosti iznad 9, 1,2-enolizacijom se formiraju nestabilne konfiguracije izomernih međuproizvoda podložnih brznoj oksidaciji i daljem tamnjenju, što predstavlja prvi stupanj u reakciji degradacije u alkalnoj sredini /Vukov, 1965.; Prey i sar., 1971.-a; Sapronov i sar., 1975./.

Prvu šemu (slika 2.2.), po kojoj započinje reakcioni put razgradnje glukoze u alkalnoj sredini su predložili de Bruy i Eckenstein 1895. /Vukov, 1963./ godine.



Sl.2.3. Fragmentacija 1,2-enola

Formiranje 1,2-enola u uslovima alkalne sredine može da prouzrokuje fragmentaciju šećera uz stvaranje jedinjenja sa tri C-atoma. Mogući mehanizam ove degradacije je prikazan na slici 2.3. /Holtermann 1966./ Mlečna kiselina je dominantni produkt reakcija alkalne razgradnje heksoza, ali je dokazano prisustvo i glikolne, mravlje, sirćetne i pirogroždane kiseline, laktaldehida, glicer-aldehida, metilglioksala i dioksiacetona /Weidenhagen, Stelzig, 1959./.

Do stvaranja mrkih pigmenata dolazi nizom reakcija kondenzacije i

polimerizacije raznih intermedijarnih proizvoda, po tipu inter- i intramolekularnih reakcija.

Karamel pigmenti su verovatno polimeri sa jezgrom pirana u kojima dominiraju 1,6 veze, koloidnog su karaktera sa srednjim poluprečnikom čestica od 0,46 [nm] za karmelan, 0,95 [nm] za karamelen i 4,33 [nm] za karamelin /Sapronov i sar., 1969./ . Oni mogu pored hidroksilnih grupa različite baznosti posedovati karbonilne, karboksilne i enolne grupe, a i fenolne karboksilne grupe su prisutne, čime se može objasniti činjenica da joni gvoždja intenziviraju stvaranje karamel boje /Mirošnikova i sar., 1970./ .

Reakcija karamelizacije je autokatalitička /Doss, Grosh, 1949./ , povećanjem temperature se povećava reakciona brzina formiranja tamnih proizvoda i dobijaju se kvalitativno različiti pigmenti. Na reakcionu brzinu je od izuzetnog uticaja pH vrednost sredine. Reakciona brzina je deset puta veća na pH vrednosti 8,0 nego na pH 5,9 /Ledon, Lananeta, 1950./ .

2.1.2.0. Melanoidini

Melanoidini su jedinjenja koja se obrazuju po Maillard reakciji, i to interakcijom karbonilnih i amino grupa. Ova reakcija je predmet veoma velikog broja naučnih radova, a ispitivana je uglavnom na model sistemima /Grimett, 1965.; Kort, 1970.; Motai, 1973.; Ruiter, 1973.; Ludwig, 1979.; Orsi, 1980.; Milić, Piletić, 1984.; Milić, 1987./ . Tim putem je razjašnjen mehanizam velikog broja intermedijarnih reakcija, dok stupnjevi i način izgradnje tamno obojenih materija još do danas nisu poznati u celini. Početne faze Maillard reakcije se mogu sažeti u sledećem /Orsi, 1981./ :

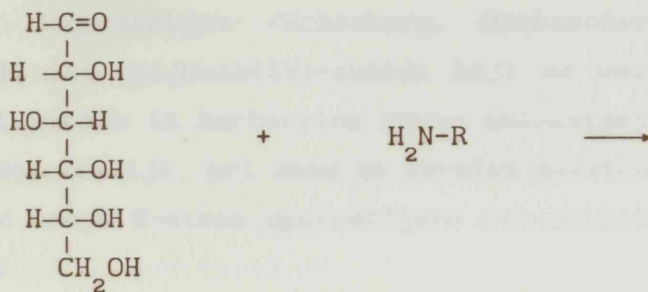
Prvi korak je reakcija između šećera i amino-jedinjenja koja vodi do stvaranja n-supstituisanih glukozida. Stabilnost glukozida

u velikoj meri zavisi od jačine baze. Kada se n-supstituisani glukozid formira učešćem amina, on se može izolovati u kristalnom obliku, dok sa aminokiselinama dolazi samo do ravnotežne reakcije koja je snažno pomerenjena u pravcu slobodnih jedinjenja. Jedinjenja koja sadrže primarnu amino grupu sposobna su da reaguju sa dva ugljenohidratna molekula, a u nekim slučajevima se moglo dokazati formiranje Schiff baze.

Aldoze i ketoze se različito ponašaju u sledećem koraku. Iz aldoza se Amadori premeštanjem obrazuju ketoze (slika 2.4.), dok se kod ketoza zapaža Heyns premeštanje (slika 2.5.). Obe su reakcije katalisane kiselinama i bazama, ali zbog negativnog naboja azota prvo se odigrava vezivanje protona. Zavisno od strukture jedinjenja, proton se vezuje ili za atom azota Schiff baze ili za atom kiseonika u prstenu. Nakon ovoga sledi gubitak protona sa susednog ugljenikovog atoma od mesta vezivanja azota. U slučaju aldoza nastaje 1,2-di-enol, a kod ketoza postoji mogućnost formiranja i 1,2- i 2,3-di-enola.

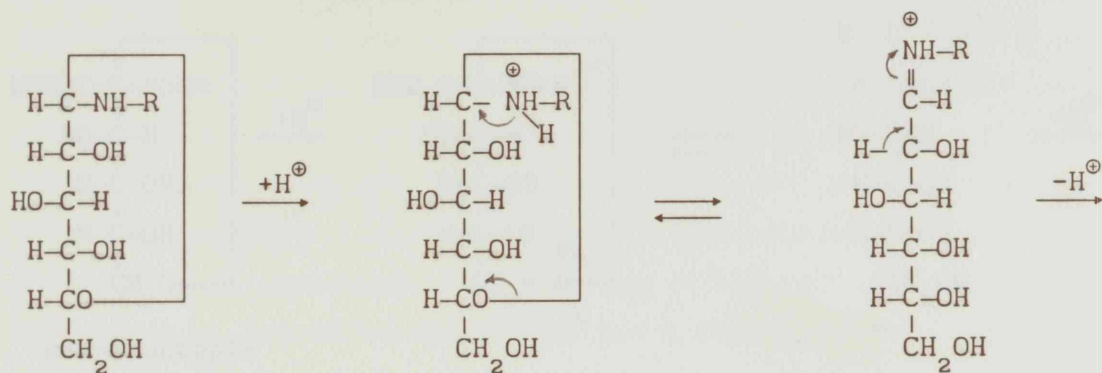
Produkti koji se obrazuju pri pomenutim reakcijama su relativno stabilni, te se mogu izolovati i dalje ispitivati. Utvrđeno je, da pri temperaturnom tretmanu daju intenzivnije obojena jedinjenja nego smeše polaznog šećera i aminokiseline. U prisustvu vazduha se oksiduju do izonitrila, koji usporava proces tamnjenja ali daje neugodnu aromu.

U kiseljoj sredini nastaju uglavnom 1,2-di-enolni oblici koji dalje podležu reakciji β -eliminacije. Istom reakcijom degradacije 2,3-di-enoli gube amino grupu sa prvog atoma ugljenika i obrazuju se α,β di-keto jedinjenja koja se lako pretvaraju u izomaltol (2-hidroksi acetilfuran). Sledeći reakcioni korak je izdvajanje molekula vode, a kao posledica toga nastajanje konjugovane dvogube veze.



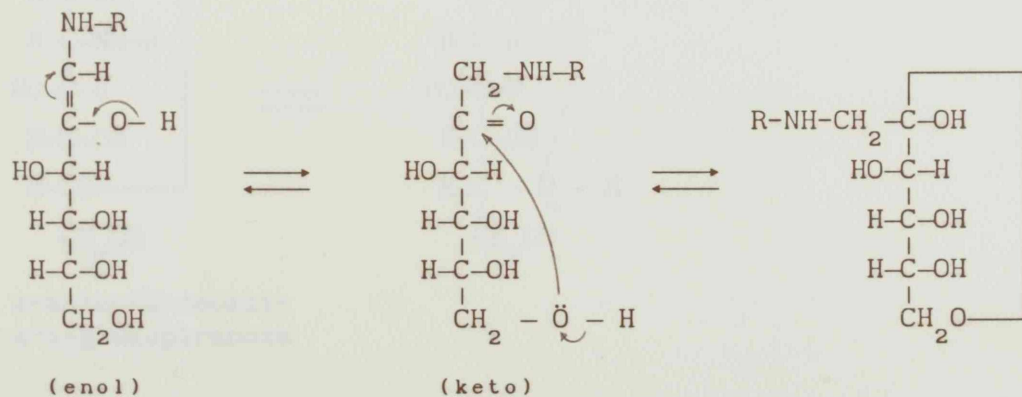
D-glukoza

amino-jedinjenje



N-supstituisani glukozil amin

katjon Schiff baze



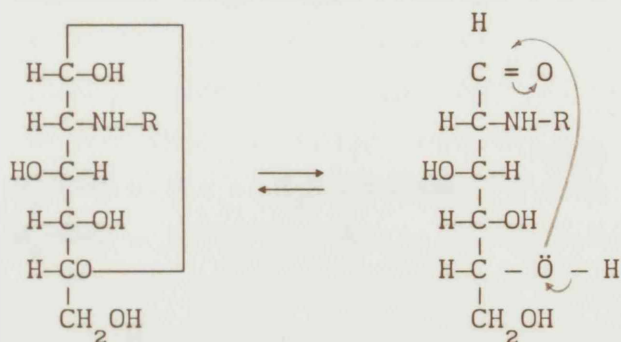
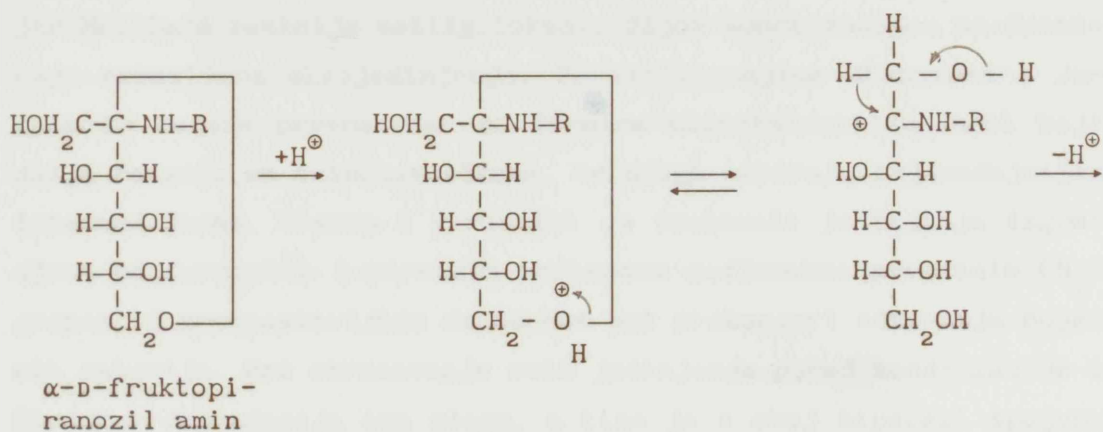
N-supstituisani 1-amino-1-dezoksi-2-ketoza

1-amino-1-dezoksi-2-ketoza

Sl.2.4. Amadori premeštanje

Dikarbonilna jedinjenja nastala pri Maillard reakciji igraju veoma značajnu ulogu u razgradnji aminokiselina tokom reakcije koja se

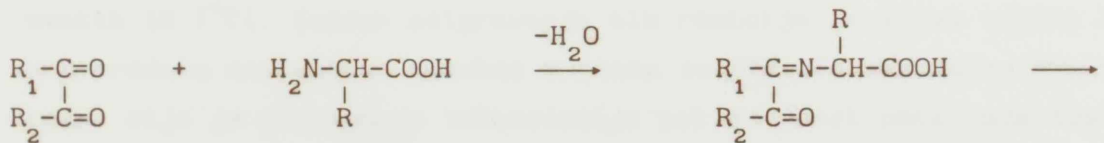
naziva Strecker degradacijom /Schonberg, Moubascher, 1952./
 Dokazano je da 90 [%] ugljenik(IV)-oksida koji se oslobadja pri
 Maillard reakciji potiče iz karbonilne grupe aminokiseline i nas-
 taje u Strecker degradaciji, pri čemu se formira aldehid sa jednim
 C-atomom manje od broja C-atoma upotrebljene aminokiseline i novi
 amin (slika 2.6.).



Sl.2.5. Heyns premeštanje

Aldehid nastao Strecker degradacijom verovatno predstavlja osnovu
 za obrazovanje grupe jedinjenja, pirazin derivata, koja se takodje
 smatraju ključnim za formiranje boje u prirodnim sistemima /Milić,
 1978./

Intermedijarni produkti koji su direktno odgovorni za formiranje tamno obojenih jedinjenja danas još nisu poznati. Pojavljuje se bezbroj oksojedinjenja i jedinjenja sa konjugovanom dvogubom vezom, iz kojih mogu u reakcijama kondenzacije i polimerizacije da nastanu bojene materije. Neki autori naglašavaju ulogu nezasićenih oksojedinjenja u čijem prisustvu se najbrže formira tamna boja /Burton i sar., 1963./. Drugi smatraju da je najvažniji intermedijar Maillard reakcije metilglioksal, čijom kondenzacijom se formiraju nezasićena oksojedinjenja. Po ispitivanjima Diemair-a i Jury-a iz šećera prvenstveno se formira hidroksimetilfurfurol koji dalje reaguje sa aminokiselinama, te njega smatraju najznačajnijim intermedijarom. Olsson i saradnici su izolovali jedinjenja izgrađena od furanskih i pirolnih prstenova medjusobno povezanih CH₂-grupom, i pretpostavljaju da su baš oni prekursori stvaranja bojnih materija. Pri obrazovanju ovih jedinjenja pored kondenzacije i Strecker degradacija ima ulogu, a time je u ovoj hipotezi spojena mogućnost odigravanja reakcija u dva glavna pravca /Orsi, 1981./.



Sl.2.6. Strecker degradacija

Mehanizam Maillard reakcije i dalje ostaje spekulativan. Zbog brojnih eksperimentalnih činilaca i kompleksnosti ispitivanih reakcija, najrealnije je računati sa obrazovanjem većeg broja, po tipu različitih obojenih supstanci. Neophodno je naglasiti i činjenicu, da je redosled nastajanja pigmenata u reakcijama između aldoza ili ketoza sa aminokiselinama veoma često sličan stvaranju bojnih materija u reakcijama karamelizacije /*Danehy, Pigman, 1951.; Burton, McWeeny, 1963.; Orsi, 1981.*/ Reakcije obrazovanja karamel boje zajedno sa Maillard reakcijom su jedni od izvora gubitaka u industriji šećera, i doprinose stvaranju melase /*Vukov, 1963.*/

Od velikog uticaja na reakcije neenzimskog tamnjenja su temperatura, pH reakcione sredine, koncentracija i priroda reaktanata, vreme trajanja reakcije i sadržaj vode u reakcionoj sredini /*Dworschak, 1973.; Reinefeld i sar., 1973., 1976.*/.

Uticaj temperature: Na model sistemima je utvrđeno, da se povećanjem temperature brzina tamnjenja udvostručuje ili utrostručuje za svakih 10 [°C]. Brzina odigravanja tih reakcija je veoma velika i u prirodnim sistemima, posebno u onima sa visokim sadržajem fruktoze, čije je razlaganje intenzivnije pet do deset puta kada temperatura poraste za 10 [°C]. U literaturi se nalazi i postavka, da brzina reakcije tamnjenja linearno raste sa porastom temperature u opsegu od 0 [°C] do 90 [°C]. Ovako pravilo se ne može bezrezervno primenjivati na sve polazne produkte, na sve faze odigravanja reakcija tamnjenja i na sve temperature. Činjenica je da povećanje temperature uglavnom pogoduje nastajanju jedinjenja koja učestvuju u reakcijama tamnjenja, ali ona može da potpomogne i obrazovanje onih jedinjenja koja inhibiraju pomenute reakcije. Formaldehid nastao Strecker degradacijom glicina, može, na primer, da blokira aktivnost neizreagovanog glicina, a i drugih prisutnih aminokiselina. /*Frantisek i sar., 1972.; Madsen i sar., 1978.*/.

Uticao pH vrednosti: Brzina Maillard reakcije je manja pri niskim pH vrednostima, jer se baznost amino grupe gubi smanjenjem pH vrednosti reakcione sredine, a minimalna je na pH vrednostima optimalne stabilnosti ispitivanog redukujućeg šećera. Mora se napomenuti, da je utvrđivanje efekta pH na brzinu reakcije jako složeno, jer komponente pufera mogu da budu reaktanti ili katalizatori posmatrane reakcije /Milić, 1975./. U cilju razgraničavanja reakcije karamelizacije od Maillard reakcije, praćena je karamelizacija glukoze i tamnjenje model sistema glukoza - glicin pri različitim pH vrednostima na 100 [°C]. Utvrđeno je, da tamnjenje usled obrazovanja melanoidina postaje signifikantno tek iznad pH vrednosti 6,0 /Smirnov, Geispits, 1956./.

Uticao vode i koncentracije reaktanata: Voda katalizuje enolizaciju redukujućih šećera, a enolni oblici podležu reakciji fragmentacije i dehidratacije. Brzina Maillard reakcije je najmanja pri ekstremno visokim i niskim sadržajima vode u rastvorima. Usporevanje reakcije pri visokom sadržaju vode je nesumnjivo izazvano razblaženjem reaktanata, dok je pri niskom sadržaju vode smanjena pokretljivost reaktanata, a time i mogućnost odigravanja reakcije /Labuza i sar., 1970./. Paralelno sa značajnom ulogom sadržaja vode model sistema u povećanju brzine reakcije tamnjenja mora se napomenuti i neosporna važnost promene koncentracije reaktanata, od čega može da zavisi čak i smer reakcije. Prinos melanoidina se može povećati tri do pet puta kada se koncentracija reaktanata udvostruči /Ambler, 1929./.

Uticao prirode reaktanata: U reakcijama tamnjenja reaktivnost šećera je identična kao i u drugim reakcijama u kojima oni mogu da učestvuju. Pentoze su reaktivnije od heksoza, dok su heksoze reaktivnije od redukujućih disaharida. Neredukujući disaharidi mogu učestvovati u reakciji tek nakon hidrolize na komponente.

Unutar uske serije diastereoizomera, kao što su aldopentoze ili aldoheksoze, reaktivnost je uslovljena njihovom konformacionom stabilnošću. Za aldopentoze koje se javljaju u prirodi red reaktivnosti bi bio: L- arabinoza > D-ksiloza, a za aldoheksoze: manozza > galaktoza > glukoza /Milić, 1978./.

Reaktivnost aminokiselina u reakcijama neenzimskog tamnjenja zavisi umnogome od metode kojom je ona određena, od koncentracije posmatranih aminokiselina, kao i od reaktivnosti aldehida nastalog u Strecker degradaciji koji može da blokira dalji tok reakcije. Aminokiseline koje imaju više od jednog atoma azota, kojim učestvuju u Maillard reakciji, ne moraju biti bezuslovno reaktivnije od onih aminokiselina koje to ne poseduju. α -amino grupe uglavnom lako reaguju sa aldehydima i ketonima /Milić, 1978./.

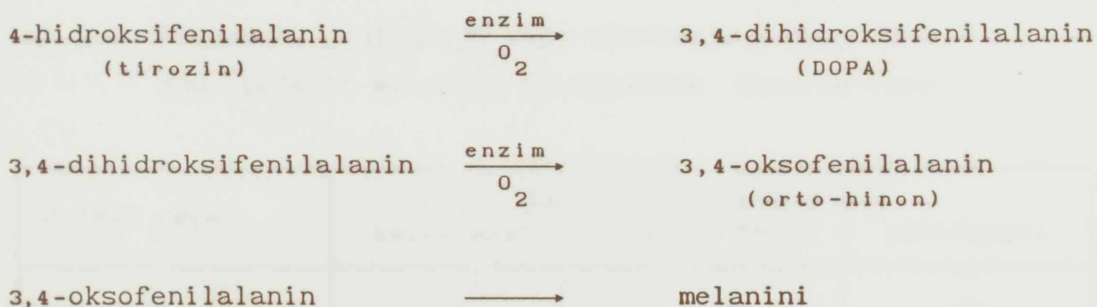
Reaktivnost, određena pri identičnim eksperimentalnim uslovima, pojedine aminokiseline svrstava u sledeće grupe /Karacsony, Rajki, 1953.; Willits i sar., 1958.; Markuse, 1960.; Carruthers i sar. 1963.; Saprnov i sar. 1969./:

- Aminokiseline koje poseduju vrlo jaku sklonost obrazovanja boje (lizin, γ -aminobuterna kiselina);
- Aminokiseline koje poseduju jaku sklonost obrazovanja boje (glikokol);
- Aminokiseline koje poseduju srednju sklonost obrazovanja boje (leucin, alanin, fenilalanin, asparagin);
- Aminokiseline koje poseduju slabu sklonost obrazovanja boje (asparaginska kiselina, glutaminska kiselina).

Cistin u kombinaciji sa glukozom daje manji porast obojenosti rastvora od glukoze kad je ona sama u rastvoru.

2.1.3.0. Melanini i polifenolna jedinjenja gvoždja

Bojene materije tipa melanina se stvaraju iz ortohinona koji nastaju enzimskom oksidacijom fenolnih jedinjenja u prisustvu kiseonika iz vazduha /Nikolić, 1965.; Baldwin, 1966.; Scneider, 1968.; Saprnov i sar., 1975.; Petrov, 1980./ . Enzim polifenoloksidaza koji je nadjen u korenu i lišću šećerne repe katalizuje hidroxilaciju monohidroksifenola u orto-dihidroksifenole, zatim i oksidaciju ovih jedinjenja u orto-hinone. Supstrat za pomenuti enzim je triozin i 3,4-dihidroksifenilalanin, a verovatno i katehol /Honig, 1963./ iz kojih po sledećoj hipotetičnoj reakcionoj šemi nastaju žuti i crveni medjuproducti, a na kraju crno obojeni polimeri, melanini /Henry i sar. 1963.; Bugaenko, Mukhamed, 1972.; Madsen i sar., 1978./:



Visokom temperaturom, jonima teških metala, halogenim, cijanidnim i sulfitnim jonima, ultrazvučnim i radio talasima visoke frekvencije se može značajno smanjiti aktivnost enzima, čime se i mogućnost odigravanja ovih reakcija svodi na minimum /Braverman, 1963./.

Katehol i 3,4-dihidroksifenilalanin (DOPA) su polazna jedinjenja i za stvaranje ametistne boje za čije je nastajanje neophodno prisustvo metalnih jona, prvenstveno gvoždja. Ove obojene komponente se nazivaju polifenolnim kompleksima gvoždja /Browne, Zerban, 1948.; Pick, 1963.; Schneider, 1968.; Helemskij i sar. 1971; Petrov, 1980./.

2.2.0.0. JEDINJENJA KOJA OBRAZUJU BOJENA MATERIJE I NJIHOVA SASTUPLJENOST U POJEDINIM DELOVIMA ŠEĆERNE REPE

U razmatranjima formiranja boje u toku prerade šećerne repe svako je interesantno navesti kakva je raspodela jedinjenja koja obrazuju boju po pojedinim delovima šećerne repe. Izvorne podatke o tome pruža rad Madsena i saradnika. Njihovi rezultati su sumirani u tabeli 2.1. /Madsen i sar., 1978./.

Tab.2.1. Raspodela jedinjenja koja učestvuju u obrazovanju bojenih materija po delovima šećerne repe

delovi repe	jedinjenja [mg/100°Bx]		
	amino azot	invertni šećer	polifenoli
telo repe	190	0,90	35
oljuštena repa	115	0,13	18
glava repe	496	4,37	56
ljuska repe	584	8,13	82
zelena frakcija	400	11,00	263

Podaci iz tabele 2.1. pokazuju da su najvažnija jedinjenja koja učestvuju u formiranju boje koncentrisana u spoljašnjem sloju tkiva repe (ljuska). Skidanjem ovog sloja značajno se smanjuje sadržaj amino azota, invertnog šećera i polifenola. Zelena frakcija (delo-

vi lišća i lisnih drški koji dospevaju u tehnološki proces) je veoma slična po sastavu ljusci repe, s tim što se u njoj nalazi znatno veća količina polifenola. Zelena frakcija, kao i glave šećerne repe zbog svog hemijskog sastava veoma nepovoljno utiču na boju medjuprodukata tehnološkog procesa. Laboratorijska ispitivanja medjuprodukata koji su dobijeni iz šećerne repe bez i sa dodatkom zelene frakcije to nedvosmisleno dokazuju. Pored povećanja sadržaja kalcijumovih soli za blizu dva puta, osetno raste i boja retkog soka (za oko 33 [%]) koji potiče iz sirovine sa dodatkom 2,5 [%] zelene frakcije /Madsen i sar., 1978./.

2.3.0.0. OBRAZOVANJE BOJENIH MATERIJA TOKOM TEHNOLOŠKOG POSTUPKA PROIZVODNJE ŠEĆERA

Obrazovanje pojedinih grupa bojnih jedinjenja u toku tehnološkog postupka proizvodnje šećera prikazano je u tabeli 2.2. /Pick, 1963./.

Tab.2.2. Obrazovanje bojnih materija po fazama tehnološkog postupka proizvodnje šećera

faze tehnološkog postupka	bojene materije			
	karamel boja	melanoi- dini	melani- ni	polifen. kompl.Fe
ekstrakcija	-	-	+	+
čišćenje	+(a)	+	-	+
uparavanje	+	+	-	-
kristalizacija	+	+	-	-

(a) - alkalna razgradnja

2.3.1.0. Obrazovanje bojenih materija tokom ekstrakcije

Pri dobijanju ekstrakcionog soka formiraju se melanini i polifenolni kompleksi gvoždja.

Ispitivanjem ponašanja tirozina u ekstrakcionom soku u odsustvu enzima je ustanovljeno, da do signifikantnog povećanja obojenosti retkog soka dolazi samo pri dodavanju takve količine tirozina koja se uobičajeno ne nalazi u sirovom soku. U toku ekstrakcije šećera iz repe su povoljni uslovi za prevodjenje tirozina u dihidroksifenilalanin (DOPA), koji se lako transformiše dalje u materije koje intenzivno povećavaju obojenost /Madsen i sar., 1978./. Transformacija i sastav nastalih produkata koji rezultiraju obojenošću sokova zavisi od temperature, pH vrednosti, redoks potencijala, sadržaja gvoždja, itd. Ovde treba napomenuti, da feri joni koji potiču delom iz sirovine, delom iz procesa rastvaranja samog materijala tehnološke opreme, utiču na povećanje intenziteta obojenja pri obrazovanju melanoidina, a od važnosti su i pri nastajanju produkata razgradnje invertnog šećera u kasnijim fazama tehnološkog procesa /Sapronov, 1969.; Bugaenko, Mukhamed, 1972./.

Većina predstavnika melanina obrazovanih tokom procesa ekstrakcije su nerastvorljivi, mada postoje i rastvorljive frakcije. Nerastvorljivi melanini se u potpunosti talože tokom čišćenja. Rastvorljivi melanini i polifenolni kompleksi gvoždja se reverzibilno adsorbuju na talog prve karbonatacije. Onaj deo polifenola koji ostaje u ekstrakcionom soku nepromenjen, tek se u narednim fazama tehnološkog procesa (pri visokim aktivitetima hidroksilnih jona i u kontaktu sa kiseonikom) oksidiše do tamno obojenih polihinona, ili tokom uparavanja reaguje sa jonima gvoždja obrazujući obojene komplekse /Vukov, Hangyal, 1984./.

Prema nalazima nekih naučnika /Lipets, Oleinik, 1972./ formiranje



boje enzimskom oksidacijom se može smanjiti stvaranjem kompleksa tirozina i DOPA sa Al^{3+} . Ovi kompleksi se u toku čišćenja talože zajedno sa viškom aluminijuma.

2.3.2.0. Obrazovanje bojenih materija tokom čišćenja

Obrazovanje boje alkalnom razgradnjom redukujućih šećera i nastajanjem melanoidina u postupku čišćenja soka proučavali su mnogobrojni istraživači /Vukov, 1966; Kolesnikov, 1970.; Prey, Andres, 1971.; Prey, Andres, 1973.; Prey, Holle, 1974.; Andres i sar., 1978./

U ranijim radovima se već navodi razlaganje saharoze kao jedan od razloga povećanja boje rastvora. Intenzitet hidrolize i razlaganja saharoze, kao i tamnjenje se povećava porastom pH vrednosti, najveće je iznad $pH = 10,5$, a u korelaciji je sa sadržajem invertnog šećera /Reiss, 1930.; Spengler i sar., 1932 i 1936./ . Porast količine redukujućih materija za $0,1$ [%/100°Bx] daje kasnije uvećanje boje retkog soka od 56 [IJ] /Madsen i sar., 1978./.

U radovima koji opisuju nastajanje boje tokom čišćenja, veliki naglasak je stavljen na ulogu produkata razgradnje monosaharida u alkalnoj sredini. Konstatovano je da se tokom čišćenja najznačajnije povećava sadržaj mlečne i glikolne kiseline, kao i gliceraldehida koji se smatra jednim od važnijih produkata razgradnje monosaharida. Na povećanje obojenosti sokova najviše uticaja imaju niskomolekularne frakcije bojenih jedinjenja (molekulske mase od 100 do 400), nastale pod ovim uslovima. Produžavanjem vremena dejstva alkalne sredine raste količina bojenih jedinjenja sa većom molekulskom masom (iznad 500) /Reinefeld, Mussawi-Barab, 1963.; Schneider i sar., 1967.; Schneider, 1968.; Reinefeld i sar., 1971. i 1975.; Madsen i sar., 1978./.

Količina galakturonske kiseline, kao produkta razgradnje pektina takodje raste pri čišćenju /Perschak, 1975./ . Bugaenko i Lapkin /1979./ su na model rastvorima ustanovili, da pod uslovima alkali-sanja, do stvaranja bojenih materija dolazi tek kada se količina galakturonske kiseline poveća iznad $0,6 \text{ [mg/100 cm}^3\text{]}$. Same pektin-ske materije tokom čišćenja ne formiraju boju, ali galakturonska kiselina u prisustvu aminokiselina stvara intenzivno obojene melanoidine, koji daju isto povećanje boje kao i glukoza u kombinaciji sa aminokiselinama.

Boja sokova se modifikuje i usled adsorpcije bojenih materija na čestice kalcijum-karbonata nastalih u fazi procesa čišćenja. Adsorpciona moć čestica kalcijum-karbonata uslovljena je površinskim slojem kalcijumovih jona, sposobnih za selektivnu anjonsku izmenu, i velikim stepenom disperziteta čestica. Adsorpcija melanoidina na čestice kalcijum-karbonata je praktično ireverzibilna u opsegu pH vrednosti od 9,0 do 11,5 i zavisna je od stepena disperziteta čestica taloga. Adsorpcija bojenih materija tipa melanina je reverzibilna i u snažnoj je zavisnosti od alkaliteta sredine. Smanjenje pH vrednosti tokom prve karbonatacije ispod 11,0 izaziva njihovu intenzivnu desorpciju. /Rathje i sar., 1966; Ivanov, 1976.; Vukov, 1975., 1976. i 1982.; Leščenko i sar., 1987.; Bugaenko, Sklijar, 1987.; Soros, Gyura, 1988./ Prema Honig-u /1963./ se ni polifernolni kompleksi gvoždja ne adsorbuju u potpunosti na kalcijum-karbonat, te se zbog toga oni mogu naći čak u melasi.

Tehnološki postupci prečišćavanja rastvora medjufaznih produkata kristalizacije pomoću krečnog mleka i ugljen(IV)-oksida se takodje zasnivaju na adsorpcionoj sposobnosti kalcijum-karbonata. Ovim postupcima se odstrani utoliko više bojenih i nešećernih materija, ukoliko je kvocijent čistoće tretiranog rastvora niži. Sadržaj bojenih materija gustog soka se ovakvim načinom dopunskog čišćenja smanji za oko 30 [%]. Istim postupkom obojenost kristala, dobije-

nog u poslednjem stepenu kristalizacije, se smanji za oko 50 [%]. Odstranjuju se uglavnom bojene materije sa velikom molekulskom masom. Istovremeno se značajno smanjuje i sadržaj kalcijumovih soli za 20-40 [%], jona gvoždja za oko 30 [%], invertnog šećera za oko 40 [%], α -amino-azota i koloida za oko 25 [%]. Usled smanjenja koncentracije polaznih jedinjenja reakcija tamnjenja (invertni šećer, aminokiseline) i katalizatora ovih reakcija (jona gvoždja), povećava se termostabilnost sokova. Viskozitet se za oko 10 [%] snizi, čime se u daljoj preradi prečišćavanih rastvora povećava brzina kristalizacije saharoze. Ovaj način obrade medjufaznih produkata kristalizacije ne uzrokuje promene u količini i kvalitetu melase /Wisocki, Marcinski, 1981.; Bara, 1985; Turban i sar., 1987.; Ibragimov i sar., 1987.; Havlova, 1987. /.

2.3.3.0. Obrazovanje bojnih materija tokom uparavanja

U tehnološkom postupku uparavanja soka pored karamelizacije saharoze dolazi do formiranja boje i reakcijom redukujućih šećera sa aminokiselinama. Razlaganje amida pri čišćenju je nepotpuno, nastavlja se pri uparavanju izazivajući pad pH-vrednosti, inverziju saharoze i stvaranje obojenih jedinjenja. Za proces uparavanja soka je karakteristično nastajanje karamel boja i melanoidina.

Najbitniji faktori za nastajanje bojnih materija su temperatura, pH-vrednost i vreme zadržavanja soka u otpranim telima. Kod normalnog nivoa soka povećanje boje gustog soka, u odnosu na retki, iznosi najčešće 50 - 60 [%], dok kod višeg nivoa soka u otpranoj stanici porast boje može da bude i iznad 150 [%] /Zaorska, Zagrodzki, 1966.; Paradi, 1982. /.

Posebna pažnja istraživača je posvećena izučavanju povećanja obojenosti sokova usled razgradnje invertnog šećera tokom uparavanja. Utvrđeno je, da stvaranje boje u pojedinim telima otprane stanice

stoji u uskoj korelaciji sa količinom razgradjenog invertnog šećera u telu koje se nalazi dva mesta ispred posmatranog. To odgovara vremenu od 3 do 6 [min] između momenta razgradnje invertnog šećera i obrazovanja boje. /Vukov, 1966.; Kormendy, 1966.; Vukov i sar., 1984.; Hangyal, Paradi, 1984./.

U prisustvu polifenola zaostalih nakon čišćenja takodje se ne može dobiti termostabilan sok pri uparavanju, ni u odnosu na pH-vrednost, ni u odnosu na boju. Mada katehol i pirogalol, kao i drugi fenoli, učestvuju u formiranju boje pri uparavanju, najveći je uticaj DOPA, koji može u obrazovanju bojnih materija da učestvuje i kao kiselina i kao fenol /Madsen i sar., 1978./.

2.3.4.0. Obrazovanje bojnih materija tokom kristalizacije

Kao pri uparavanju i pri kristalizaciji postoje uslovi za dalje nastajanje bojnih materija, pretežno veće molekulske mase (karamel boje i melanoidini). Oko 80 [%] bojnih materija skoncentrisanih u melasi potiče iz procesa kristalizacije. Najveći porast boje je u prvom stepenu kristalizacije, gde je prosečni sadržaj vode najbliži optimumu za odigravanje Maillard reakcije, kao i tokom naknadne kristalizacije C produkta hladjenjem, što se može obrazložiti jedino trajanjem ove faze tehnološkog procesa /Hangyal, Paradi, 1984./.

Promenu obojenosti međufaznih produkata kristalizacije su egzaktnije definisali Petrov i saradnici /1987./.

Po njihovim rezultatima se stvaranje boje intenzivira produžavanjem vremena kristalizacije na pojedinim stepenima i povećanjem količine šećerovina, odn. sirupa u recirkulaciji. Trend porasta boje iznosi u jednom satu 4,2 [IJ] po jedinici nešećera, što znači da je brzina obrazovanja boje daleko veća u produktima niskih kvocijenata čistoće.

U pojedinim produktima postupka proizvodnje šećera, ispitivanjem

sadržaja redukujućih materija je ustanovljeno, da suprotno od međuprodukata prethodnih faza tehnološkog procesa, u proizvodima kristalizacije, a naročito u melasi se nalazi značajno veća količina fruktoze nego glukoze. To se objašnjava bržim stvaranjem melanoidina iz glukoze /Kubadinow, 1974.; Schiweck, Busching, 1974.; Reinefeld i sar., 1978./.

Uticaj temperature kristalizacije na obrazovanje boje je izrazit. Povećanjem temperature sa 74 na 79 [°C] obojenost poraste za 44 [%] /Wieninger, Kubadinow, 1975./.

Neosporno je najvažnije kakva se boja gotovog proizvoda dobija u procesu kristalizacije. Ustanovljeno je da obojenost gustog soka u mnogome utiče na boju kristalnog šećera, naročito kada gusti sok sadrži povećanu količinu karamela /Zaorska, 1964./.

Interesantan je podatak, da se dobija obojeniji šećer iz sirupa čija boja potiče isključivo od karamela, nego kada obojenost polaznog sirupa daje produkti karamelizacije i Maillard reakcije u istom kvantitativnom odnosu /Shore i sar., 1984./.

Prey /Madsen i sar., 1978./ je ispitivao uticaj pojedinih tipova bojenih jedinjenja na boju šećera: Karamel boje se adsorbuju na površinu kristala i pokazuju veoma slabu tendenciju ugradjivanja u kristal. Produkti razgradnje monosaharida se uglavnom adsorbuju na površinu kristala, s tim što se manjim delom i ugradjuju u njega. Melanoidini se, međutim, ugradjuju u sam kristal i to najčešće u centralni deo. U slučaju, dakle, kada su prisutne karamel boje i produkti razgradnje monosaharida, boja finalnog produkta se može smanjiti intenzivnim ispiranjem kristala na centrifugama, dok ista operacija ne daje značajan efekat kada obojenost sokova potiče pretežno od melanoidina.

Ekipe naučnika iz Velike Britanije /Shore i sar. 1984/ je ispiti-

vala distribuciju bojenih materija u kristalu konzumnog šećera. Kristali su podvrgnuti uzastopnom ispiranju smešom etanol/voda i utvrđeno je, da gubitak mase od 0,1 [%] ima za posledicu smanjenje boje iznad 14 [%]. Dalja redukcija boje do oko 20 [%] se postiže ispiranjem kada se izgubi oko 2 [%] mase kristala, dok je za smanjenje boje od 25 [%] potrebno rastvoriti više od 20 [%] od polazne mase kristala. Nastavljanje ispiranja kristala ne povećava efekat odbojavanja. Rezultati su skoro podudarni pri ispitivanju raspodele boje šećera niske (< 15 [IJ]) i visoke (> 30 [IJ]) obojenosti, i to nezavisno od granulometrijskog sastava mase kristala.

Ove podatke potvrđuju rezultati drugih autora /Saber-Guda i sar., 1979./, koji su pokazali da se ispiranjem kristala na centrifugama odstrani 11-30 [%] boje belog šećera. Polovina od ukupne količine bojenih materija ravnomerno je raspoređena u unutrašnje dve trećine mase kristala, dok u spoljašnjoj jednoj trećini mase, boja progresivno raste ka površini. Bardwell i saradnici /1981./ su pak našli, da se nakon rastvaranja 10 [%] mase, boja konzumnog kristala dalje ne smanjuje, već se zadržava na nivou 60 [%] od početne vrednosti.

Po Shore-u i saradnicima /1984./ se distribucija boje u kristalima B i C produkta umnogome razlikuje od one u belom šećeru: Nakon rastvaranja 2 [%] kristala, registruje se smanjenje boje samo od 5 [%], a kada se rastvori 25-30 [%] mase kristala, boja opadne za 80-85 [%]. Nastavljanjem pranja površine kristala obojenost se ne smanjuje, dakle bojene materije B i C produkta su skoncentrisane u spoljnim slojevima.

2.4.0.0. OSOBINE BOJENIH MATERIJA OBRAZOVANIH U TEHNOLOŠKOM POSTUPKU PROIZVODNJE ŠEĆERA

Bojene materije medjufaznih produkata tehnološkog postupka proizvodnje šećera su izolovane uglavnom taloženjem hemijskim sredstvima (kiselinama, bazama, solima teških metala), adsorpcijom na adsorbente organskog i neorganskog porekla, primenom izmenjivača jona i dijalizom. Sve ove metode su pogodne za izolaciju jedinjenja srazmerno visoke molekulske mase, a ona sa nižim molekulskim masama se gube, mada u nekim slučajevima čine i 60 [%] intenziteta boje /Prey i sar., 1963./. Rezultati ispitivanja, na ovaj način izolovanih bojnih materija, nameću zaključak da je vidljiva boja vezana za jedinjenja sa velikom molekulskom masom, a da su manji molekuli samo prekursori boje koji apsorbuju svetlost u ultraljubičastoj oblasti.

Kasnija istraživanja pomoću gel filtracije su pokazala, da se u sokovima i sirupima industrije šećera javljaju i bojne materije čije su molekulske mase na nivou molekulskih masa monosaharida /Schneider i sar., 1967.; Orsi, 1969.; Prey i Andres, 1971.; Prey i sar., 1971./.

Mnogo detaljnije su ispitane makromolekularne bojne materije. Iz melasa šećerne trske su izolovane bojne materije molekulske mase od 14 000 do 27 000 /Binkley, 1960./, dok glavna frakcija bojnih materija melase šećerne repe ima molekulsku masu oko 5 000, mada su nadjene i frakcije od 8 000 do 15 000, pa čak i 50 000 /Reinefeld, Mussawi-Barab, 1963.; Gross, 1967.; Prey, Andres, 1971.; Prey i sar., 1971./. Oko 40 [%] bojnih materija gustog soka sačinjavaju jedinjenja čija molekulska masa odgovara onima u melasi /Schneider i sar., 1967./.

Bojene materije gustog soka i melase su sferokoloidi sa prečnikom

u opsegu od 0,3 do 4,0 [nm] /Reinefeld, Mussawi-Barab, 1963; Sapronov, 1963. i 1966.; Harin i sar., 1971./.

Vodeni rastvori bojnih materija nisu stabilni, njihove čestice se povećavaju i na sobnoj temperaturi /Sapronov i sar., 1969./.

Izrazito velike čestice bojnih materija ($M > 50\ 000$) mogu biti, dakle, asocijati nastali tokom izolovanja /Vukov, 1976./.

Ove promene sprečava saharoza delujući na njih kao stabilizator /Gross, 1967.; Zaorska, 1967./.

Elementarni sastav bojnih materija izolovanih iz produkata tehnološkog postupka proizvodnje šećera je prikazan u tabeli 2.3. /Vukov, 1976./.

Sadržaj ugljenika u ispitivanim produktima se kreće između 50 i 60 [%], a azota između 3 i 9 [%]. Iz ovih podataka proizlazi, da se radi o bojnim materijama tipa melanoidina.

Tab. 2.3. Elementarni sastav bojnih materija izolovanih iz produkata tehnološkog postupka proizvodnje šećera

poreklo bojne materije	C [%]	H [%]	O [%]	N [%]	S [%]
retki sok				5,0	
gusti sok	51,0	6,0	35,0	8,0	
konzumni kristal	49,2	5,7	41,7	3,4	
melasa	60,3	4,6	25,7	9,4	
rastvor kristala	47,2	5,1	35,1	6,8	5,0

Više informacija se dobija hromatografskom analizom nakon kiseline hidrolize. Hidrolizati sadrže heksoze, trioze i sve one aminokiseline koje se nalaze u normalnom soku repe. Od monosaharida najdijeno je najviše glukoze, potom fruktoze, dihidroksi-acetona i glicerinaldehida. Hidrolizati bojnih materija melase sadrže još

metilglioksal i hidrosimetilfurfural /Prey i sar., 1963./ . U aminokiselinskom sastavu hidrolizata najveći je udeo glutaminske kiseline, potom asparaginske kiseline, a prisutni su još: lizin, alanin i leucin /Vukov, 1963. i 1964./ .

Informaciju o hemijskom karakteru bojenih materija dopunjuju podaci prikazani u tabeli 2.4. Produkti tamnjenja industrijskih sokova se sastoje od primarnih tamnih supstanci sa malom molekulskom masom i od brojnih mrkih frakcija sa velikom molekulskom masom. Tamni produkti male molekulske mase sadrže značajnu količinu hidroksilnih grupa, nešto okso grupa i relativno veliki broj duplih veza. Frakcije velike molekulske mase karakteriše, u poredjenju sa frakcijom male molekulske mase, manje hidroksilnih, više karbonilnih grupa, a i značajno smanjenje količine dvogubih veza definisanih preko bromnog broja /Prey, Andres, 1971./ .

Tab. 2.4. Neke karakteristike frakcija bojenih materija izolovanih iz melase gel filtracijom

karakteristika	frakcija male molekulske mase	frakcija velike molekulske mase
molekulska masa	170	5 000
=C=O [%]	0,209	0,452
-OH [%]	48,5	24,3
bromni broj	0,747	0,024

Na bazi infracrvenih spektara suvih preparata bojenih materija tabletiranih kalijum-bromidom, može se zaključiti da su najznačajnije zastupljene karbonilne grupe, dvogube veze i karboksilne grupe, a da između ugljenikovih lanaca dominiraju veze preko vodonika ili hidroksilnih grupa /Bugaenko i sar., 1971./ .

Razlaganjem karamel boja pomoću perjodne kiseline dokazano je prisustvo COH-COH i -CHOH-CH₂OH grupa /Orsi, 1969./.

Ultraljubičasti apsorpcioni spektri sokova i sirupa, poreklom iz tehnološkog postupka, su monotoni ili zavisno od pH vrednosti pokazuju pikove ili ramena u sledećim intervalima talasnih dužina: 260-265, 280-310 i 330-340 [nm] /Bugaenko i sar., 1969.; Prey, 1970.; Tobolina i sar., 1971./.

2.5.0.0. UTICAJ NEKIH POMOĆNIH SREDSTAVA NA OBRAZOVANJE BOJENIH MATERIJA TOKOM TEHNOLOŠKOG POSTUPKA PROIZVODNJE ŠEĆERA

U pojedinim fazama tehnološkog procesa proizvodnje šećera dodaju se pomoćna sredstva u različite svrhe. Ova sredstva mogu imati pored glavnih efekata, zbog kojih se primenjuju, i prateće efekte, povoljne ili nepovoljne sa stanovišta obrazovanja bojnih materija. Neke od ovih supstanci su svojim svojstvima nametnule čak i razvijanje novih postupaka odbojavanja.

2.5.1.0. Formaldehid

Formaldehid je vrlo efikasno dezinfekciono sredstvo, ali kao karbonilno jedinjenje jednostavne strukture učestvuje u Maillard reakciji, ili pak aldolnom adicijom daje obojene produkte slične onima dobijenim razgradnjom invertnog šećera u alkalnoj sredini. Po rezultatima ispitivanja nekih autora iz formaldehida se dobija 3,5 do 4 puta više boje nego iz invertnog šećera /Prey i sar., 1976.; 1977./.

Nepovoljan uticaj formaldehida veoma dobro ilustruje i sledeći podatak: Pri povećanju količine formalina (40 [%]-ni formaldehid) za 10 [kg] na 100 [t] repe, boja soka nakon čišćenja se poveća za 50 [IJ], pri čemu dominira obrazovanje bojnih materija sa visokom

molekulskom masom, koji su kasnije identifikovani i u samom gotovom proizvodu /Madsen i sar., 1978./.

Smanjenjem količine doziranog formalina sa 110 [kg/100 t rezanaca] na 87 [kg/100 t rezanaca] smanjuje se boja retkog soka za 113 [IJ], a boja šećera u rastvoru za 6,4 [IJ] /Shore i sar., 1984./.

2.5.2.0. Sumpor(IV)-oksid i sulfiti

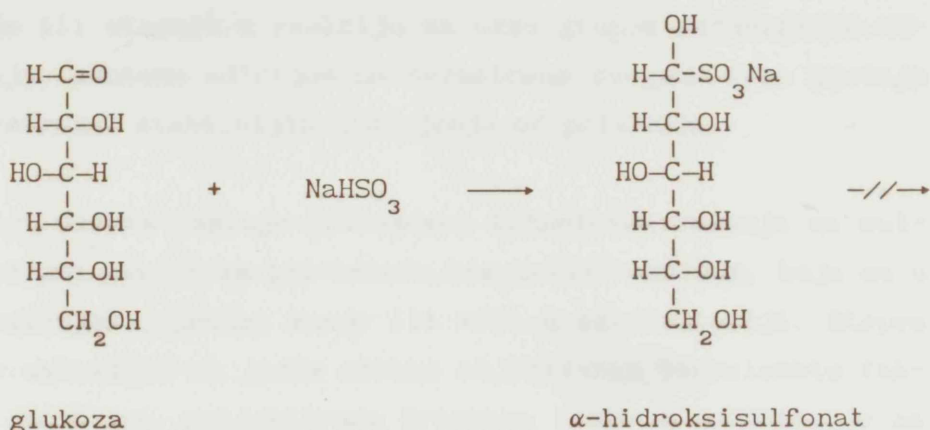
Sumpor(IV)-oksid se u tehnološkom postupku prerade šećerne repe koristi za sulfitaciju vode za ekstrakciju, retkog soka i gustog soka. Uticaj na obrazovanje bojenih materija jedna je od višestruke uloge sulfitnih jona u procesu ekstrakcije, a dopunsko čišćenje retkog, redje gustog soka, se pak primenjuje direktno sa ciljem smanjenja obojenosti ovih produkata.

Tačni mehanizam inhibicije stvaranja bojenih jedinjenja pomoću sumpor(IV)-oksida i sulfita nije poznat, ali je dokazano njihovo povoljno dejstvo u sprečavanju enzimskog i neenzimskog formiranja boje, i široko se primenjuju u prehrambenoj industriji.

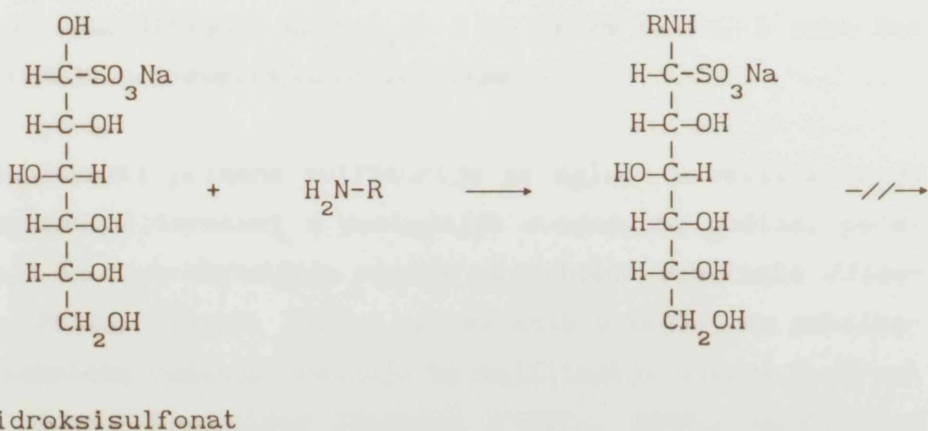
Veliki broj istraživača koji su se bavili ovom problematikom /Burton, 1963.; Bobrovnik i sar., 1971.; Bugaenko, Bulgakova, 1971.; Eskin i sar., 1971.; Semenenko i sar., 1973.; Winstrom-Olsen, 1981./ dali su sledeća, po naučnim prilazima prihvatljiva, ali i oprečna objašnjenja:

Po nekima od tih pretpostavki, uloga sumpornih jedinjenja u sprečavanju enzimskog tamnjenja se ogleda u inhibiranju aktivnosti samog enzima, po drugim pretpostavkama prvenstveno se inhibira oksidativna hidroksilacija 4-hidroksifenilalanina (tirozina) u 3,4-dihidroksifenilalanin, a po trećima sumporna jedinjenja redukuju orto-hinone.

Pri neenzimskom tamnjenju pretpostavlja se da sumpor(IV)-oksid i sulfiti blokiraju karbonilnu grupu redukujućih šećera na način kako ilustruje primer glukoze i natrijum-bisulfita, ili sprečavaju konverziju karbonilnih jedinjenja u hidrosimetilfurfurol, čime onemogućuju odigravanje prvog koraka Maillard reakcije.



Po daljim pretpostavkama hidroksisulfonat može da reaguje sa aminojedinjenjima, ali sprečava formiranje Schiff baze:



Kinetička proučavanja, upotrebom radioaktivno markirane glukoze, dovode u pitanje odigravanje reakcije između redukujućih šećera i jedinjenja sumpora, navodeći kao dokaz jednaku brzinu iščezavanja

glukoze iz reakcionog sistema i u prisustvu i u odsustvu pomenutog inhibitora.

Sve one teorije koje smatraju da sumporna jedinjenja deluju u kasnijim stepenima odigravanja Maillard reakcije teže da pobiju obrazovanje hidroksisulfonata. Po njima sumporna jedinjenja blokiraju dikarbonilne međuprodukte, esencijalne za odigravanje Strecker degradacije ili stupaju u reakciju sa okso grupom nezasićenih oksojedinjenja, odnosno adicijom na nezasićene dvogube veze postaju sklona formiranju stabilnijih jedinjenja od polaznih.

U industriji šećera postoje prihvaćena tehnološka rešenja za sulfitaciju sokova gasovitim ili tečnim sumpor(IV)-oksidom, koja su u samoj industrijskoj praksi manje ili više u eksploataciji. Stepenn primene je uslovljen sa jedne strane objektivnim tehnološkim faktorima, a sa druge, subjektivnom procenom efekata sulfitacije na kvalitet međuproizvoda u narednim fazama prerade.

U cilju dopunskog čišćenja primenjuju se i sulfiti (npr. natrijum-sulfit Na_2SO_3 , natrijum-bisulfit NaHSO_3 , natrijum-pirosulfit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, natrijum-ditionit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), i to veoma retko, i samo kao deo istraživanja u industrijskim uslovima.

Potvrda aktuelnosti primene sulfitacije se ogleda u velikom broju radova u naučnoj literaturi u poslednjih dvadesetak godina, počev od onih koji iscrpno obradjuju ranije objavljene rezultate /Jimenez, 1982.; Friml, Stengl, 1985./, preko onih u kojima su publikovana nova tehnička rešenja uređaja za sulfitaciju sokova i sirupa sa tečnim sumpor(IV)-oksidom /Zozulja i sar., 1980.; Gončarov i sar., 1980./.

Po značaju se izdvaja grupa radova u kojima se prezentiraju rezultati laboratorijskih, redje pogonskih istraživanja promena tehnolo-

loških parametara sulfitiranog produkta i traži se uzročna veza između sulfitacije i eventualno izmenjenih karakteristika među-produkata.

Značaj sulfitnih jona u obrazovanju bojenih materija je neosporan. U danskim fabrikama je naprimer konstatovano, da smanjenje sulfitacije vode za ekstrakciju direktno utiče i na boju šećera. Prekid sulfitacije povećava boju kristala na drugom stepenu kristalizacije za oko 50 [%], bez ikakve promene boje gustog soka /Madsen i sar., 1978./.

Sumpor(IV)-oksid dodat u retki sok neznatno smanjuje boju samog tretiranog produkta, ne sprečava razgradju invertnog šećera, ali obrazuje adiciona jedinjenja sa produktima njegove razgradnje i onemogućuje stvaranje bojenih materija. Šta više smanjuje (za oko 30 [%]) i količinu kiselina koje bi nastale tokom procesa razgradnje. Sumpor(IV)-oksid smanjuje pH vrednost, u meri koja zavisi od originalne alkalnosti, odn. puferovanosti soka /Vukov, 1973./.

Pri sulfitaciji retkog soka, radi sprečavanja porasta obojenosti tokom uparavanja, ustanovljeno je da se sa 200 [g] sumpor(IV)-oksida na 1 [t] retkog soka mogu dobiti snažni efekti, dok dalje povećanje količine sumpora nije od značaja za smanjenje obojenosti /Madsen i sar., 1978./.

Dobrzyczky i Ryngajllo /1990./ su utvrdili, da 30 [mg] SO_2 u obliku natrijum-sulfita dodato na 1 [kg] retkog soka eliminiše inače veliki porast obojenosti (120 [%]) tokom kasnijeg uparavanja u laboratorijskoj četvoročlanoj otparnoj stanici.

Gadziew i saradnici /1979./ su objavili rezultate rada sa natrijum-sulfitom u jednoj fabrici šećera. 0,02 [% Na_2SO_3 /repu] je davano tokom cele kampanje (95 dana) u retki sok. Kao posledica

toga dobijeni su izuzetno povoljni tehnološki parametri: smanjenje boje gustog soka i gotovog proizvoda, povećanje termostabilnosti soka na uparavanju u odnosu na pH vrednost, smanjeno je stvaranje redukujućih materija, čime se inhibira Maillard reakcija i povećava se čistoća produkata.

Za sprečavanje tamnjenja tokom skladištenja gustog soka Vaccari i saradnici /1987./ predlažu doziranje natrijum-bisulfita retkom soku u količini od 200 do 300 [g SO₂/t produkta]. Time se znatno smanjuje tamnjenje soka, a melasotvornost dodatog jedinjenja u navedenoj koncentraciji smatraju beznačajnom.

Povoljno dejstvo natrijum-sulfita je dokazano i u eksperimentima sa medjufaznim produktima kristalizacije /Kozjavkin i sar., 1981.; Kozjavkin, Odorodjko, 1980.; Odorodjko i sar., 1981./: U sirupu, dobijenom rastvaranjem kristala trećeg stepena kristalizacije 0,02-0,03 [%/produkt] Na₂SO₃ inhibira povećanje boje pri daljem termičkom tretmanu. Količine Na₂SO₃ iznad 0,03 [%/produkt] u istom sirupu kao i 0,1 [%/produkt] Na₂SO₃ u A šećerovini uzrokuju pad obojenosti, povećavaju termostabilnost u odnosu na pH vrednost, smanjuju sadržaj kalcijumovih soli i koloida, tako da kao rezultanta ovih efekata dolazi i do smanjenja viskoziteta produkata.

Kada se matični sirup A šećerovine, sa dodatim natrijum-sulfitom u količini od 0,8 [%/produkt], meša sa srednjim produktom, povoljni efekti se iskazuju efikasnijim pranjem kristala u procesu centrifugiranja, utoliko više, ukoliko su kristali srednjeg produkta krupniji. Kvocijent čistoće tako dobijenog šećera se poveća za jednu procentnu jedinicu, boja se smanji za 10 [%], sadržaj kalcijumovih soli za 15 [%], a redukujućih šećera za 30 [%] /Kozjavkin i sar., 1979./.

Pristup madjarskih istraživača je unekoliko modifikovan u odnosu

na do sada citirane autore. Oni su natrijum-pirosulfitom istovremeno tretirali retki sok u količini od 125 [g/t repe] i A šećerovinu u količini od 80 [g/t produkta]. Povoljni efekti takvog tretmana su se pokazali tokom uparavanja smanjenjem obrazovanja boje za 35 [%], smanjenjem boje A šećerovine za 15 [%] i gotovog proizvoda za 0,5 - 1,0 jedinice /Paradi, 1983.; Hangyal, Paradi, 1984./

Podatak o reverzibilnosti procesa obezbojavanja sulfitima su publikovali Kozjavkin i saradnici /1981/. Sledećom jednačinom su definisali vreme aktivnog dejstva natrijum-sulfita (τ [h]) u zavisnosti od dodate količine Na_2SO_3 (S [%]), od kvocijenta čistoće sirupa (Q [%]) i od jednog koeficijenta (K) uslovljenog sastavom nešećera:

$$\log \tau = 2,65 \log S + 43,9 \log Q + 43,9 \log K$$

Vreme aktivnog dejstva natrijum-sulfita je utoliko duže, ukoliko je produkt kome se on dodaje većeg kvocijenta čistoće.

Utvrđeno je /Kelly, Brown, 1978./, da i najbolje rafinisani šećer pri skladištenju osetno tamni nakon šest meseci. Povećanje boje je u korelaciji sa progresivnim, snažnim gubitkom sumpor(IV)-oksida, čime se karbonilne grupe oslobadjaju i mogu da stupe u reakciju sa amino grupama. Drugi istraživači /Mak i sar., 1975.; Dubourg, Devillers, 1950./ pak tvrde, da se boja uskladištenog konzumnog kristala generiše Maillard reakcijom dok se ne potroše prisutne aminokiseline, nakon čega preovladava reakcija karamelizacije.

Tačnost ovih postavki dovode u pitanje rezultati ispitivanja Shore-a i saradnika /1984./, po kojima sadržaj sumpor(IV)-oksida za pet meseci se smanji na sobnoj temperaturi samo za 8 [%]. Čak ni šećer sa izuzetno visokim sadržajem od 30 [mg SO_2 /kg] uskladišten na 50 [°C] ne izgubi više od 20 [%] sumpor(IV)-oksida.

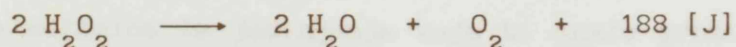
Sposobnost jedinjenja sumpora da spreče obrazovanje boje tokom kristalizacije i skladištenja je dokazana eksperimentima na dva različita uzorka belog šećera. Uzorci su dobijeni u laboratorijskim uslovima kristalizacijom iz standard sirupa uzetog u prisustvu natrijum-ditionata ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). Posmatrani su uzorci šećera sa 5 i 30 [mg SO_2 /kg]. Pri višem sadržaju ditionata je dobijen kristal sa bojom manjom za 7 [IJ]. Oba uzorka šećera su uskladištena na sobnoj temperaturi i na 50 [°C] da bi se podstaklo stvaranje boje. Boja uzoraka uskladištenih na sobnoj temperaturi je za pet meseci porasla za oko 8 [%], nezavisno od sadržaja ditionata. Značajnu razliku u tamnjenju su pokazali uzorci tek na 50 [°C]. Na ovoj temperaturi boja šećera sa 5 [mg SO_2 /kg] se poveća za 108 [%], a šećera sa 30 [mg SO_2 /kg] samo za 35 [%]. Efikasna inhibicija formiranja boje je dobijena, dakle, pri koncentraciji sumpor(IV)-oksida koja je dvostruko veća od limita po EWG normama /Shore i sar., 1984./.

2.5.3.0. Vodonik-peroksid i kiseonik

U industriji šećera se sve više koristi uduvavanje kiseonika (aeracija) za smanjenje obojenosti nekih medjufaznih produkata, i stoga raste broj naučnih radova, koji se bave izučavanjem efekata njegove primene. U istu svrhu se, u nekim pogonima, a i u nekim istraživačkim eksperimentima, koristi vodonik-peroksid, koji unosi u praksu nove stručne i istraživačke dileme.

Prednosti aplikacije vodonik-peroksida su evidentne: signifikantno smanjenje obojenosti sokova i količine kalcijumovih soli u soku nakon čišćenja, pri čemu se ne povećava količina nešećera /Madsen i sar., 1978./.

Eventualni višak vodonik-peroksida se u daljem tehnološkom procesu, pod uticajem temperature, svetla, jona alkalnih i teških metala, raspada na vodu i kiseonik /Rompp, 1960/:



Vodonik-peroksid bi mogao da posluži i kao dobra zamena za formaldehid. Nedostatak ovog jedinjenja je da oksiduje sumpor(IV)-oksid u sumpor(VI)-oksid, da je rukovanje sa njim u praksi teže, kao i srazmerno visoka cena.

Kofod-Nielsen i saradnici /1979./ su uočili, da dodatak vodonik-peroksida u ekstrakcioni sok ima za posledicu smanjenje boje retkog soka. Razlog je verovatno brza i snažna oksidacija međuprodukata reakcija enzimskog obrazovanja boje u melanine, koji se odstranjuju u karbonataciji.

Konstatovano je da do smanjenja obojenosti medjufaznih produkata tehnološkog postupka prerade šećerne repe dolazi i usled toga, što se dodavanjem vodonik-peroksida, još tokom ekstrakcije, oksiduju supstance koje bi kasnije obrazovale boju (npr. invertni šećer). Vezuje se i na nezasićena mesta nekih jedinjenja tokom Maillard reakcije prevodeći ih u međuprodukte nesposobne za obrazovanje boje */Shore i sar., 1984./*.

Tretiranjem ekstrakcionog soka u laboratorijskim uslovima sa vodonik-peroksidom do konačne koncentracije od 0,1 [%] na sok, količina polifenola se redukuje na manje od 10 [%] u odnosu na polaznu vrednost. Sledstveno tome boja retkog soka se smanji za oko 20 [%], a gustog soka za oko 25 [%]. Efikasnost ovog postupka je znatno izraženija nego efikasnost primene sumpor(IV)-oksida, ali je i cena koštanja nesrazmerno veća (60 puta) */Shore i sar., 1984.; Lipets i sar., 1986./*.

Mehanizam smanjenja boje sokova aeracijom je podudaran mehanizmu dejstva vodonik-peroksida: kiseonik oksidiše karbonilne komponente soka, čime onemogućuje njihovu reakciju sa amino grupama, podržava

obrazovanje melanina iz jedinjenja koja bi inače prošla nepromenjena kroz karbonataciju i prouzrokovala tamnjenje sokova u daljem toku tehnološkog procesa, a raspolaže i sposobnošću degradacije bojnih materija u nebojene komponente /Schiweck, 1973.; 1975./.

Treba, međutim, istaći kao posledicu oksidacije, značajan porast koncentracije organskih kiselina (prvenstveno glikolne, glutarne i mlečne kiseline) u sokovima /Korundzaja, Bobrovnik, 1982./.

Neprekidna aeracija ekstraktora u trajanju od nekoliko dana sa 26 [m³] vazduha na 100 [t] ekstrakcionog soka rezultira, opšte uzev, nižom i mnogo stabilnijom bojom svih sokova i nešto nižom boju gotovog proizvoda. Dokazano je, da ekstrakcioni i retki sok za to vreme sadrži osetno nižu koncentraciju jedinjenja visoke molekulske mase. Slični efekti se postižu i povećanjem sadržaja kiseonika u karbonatacnom gasu /Shore i sar., 1984./.

Uvodjenje vazduha (kiseonika) u sok tokom alkalisanja ima takodje slične efekte onima koji su postignuti u eksperimentima sa vodonik peroksidom. Aeracijom soka tokom procesa alkalisanja sa količinom vazduha od oko 1,0 [m³/t soka] se poboljšava termostabilnost soka za vreme uparavanja, kondenzati sekundarnih para sadrže manje amonijaka i smanjuje se boja gustog soka za 20 - 40 [%] /Zaorska, 1976./.

Crusevan i saradnici /1982./ su publikovali rezultate aeracije u tehnološkom postupku čišćenja ekstrakcionog soka. Maksimalni efekat odbojavanja, od oko 35 [%], je postignut u soku prve karbonatacije. Boja alkalisanog soka je smanjena za oko 23 [%], a retkog soka za oko 20 [%]. Autori ovih istraživanja zaključuju, da se uduvavanjem vazduha poboljšava kvalitet sokova, a kao posledica toga i gotovog proizvoda.

3.0.0.0. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1.0.0. MATERIJAL I METODE

Povećanje obojenosti usled nastajanja bojenih materija tipa melanoidina, kao i inhibicija njihovog stvaranja ispitivano je u nečistim rastvorima saharoze. Pod nečistim rastvorima se u ovom radu podrazumevaju rastvori pripremljeni od uzoraka dva medjufazna produkta procesa kristalizacije šećera u tri stepena. Zbog relativno visokog sadržaja bojenih materija i aminokiselina /Šušić i sar., 1975./ odabrani su kristali koji se dobijaju u trećem stepenu kristalizacije (C produkt). Uzorci su uzeti pre i posle pranja (afinacije) kristala u centrifugama trećeg produkta, i u daljem tekstu će nositi naziv neafinirani i afinirani C produkt. Rezultati određivanja osnovnih parametara /Milić i sar., 1992./ koji karakterišu ove medjufazne produkte procesa kristalizacije su prikazani u tabeli 3.1.

Polazni rastvori za eksperimente su pripremljeni rastvaranjem kristala odgovarajućeg C produkta u destilovanoj vodi. Nakon filtracije kroz kvalitativnu filter hartiju, u rastvorima su, po jednoobraznim metodama za laboratorijsku kontrolu tehnološkog procesa proizvodnje šećera, određeni sledeći parametri /Milić i sar., 1992./:

SM° - Sadržaj suve materije polaznog rastvora [$^{\circ}Bx$]. Određen je refraktometrom po Abbè-u (proizvodjač "Carl Zeiss" Jena)

B_{λ}° - Sadržaj bojenih materije polaznog rastvora [IJ], na talasnoj dužini λ [nm]. Određen je spektrofotometrom tipa MA 9522 (proizvodjač "Iskra" Kranj) na dve talasne dužine: 420 i 560 [nm].

pH^o - pH-vrednost polaznog rastvora. Odredjen je pH-metrom tipa MA 5740 (proizvodjač "Iskra" Kranj).

Tab.3.1. Osnovni parametri uzoraka neafinisanog i afinisanog C produkta

parametri	neafinisani C produkt u z o r c i			afinisani C produkt u z o r c i		
	I	II	III	I	II	III
sadržaj suve materije [%]	99,19	98,75	98,94	99,59	99,55	99,46
sadržaj šećera [%]	95,4	94,7	94,5	98,5	98,0	97,4
pH-vrednost	7,58	7,01	5,67	7,65	7,12	5,93
sadržaj bojenih materija [IJ]	1 754 7 452	2 238 11 410	3 928 19 606	571 2 770	976 4 672	1 398 6 886
sadržaj redukujućih materija [%/s.m.]	0,18	0,12	0,39	0,11	0,10	0,29
sadržaj pepela [%/s.m.]	0,86	0,52	1,38	0,35	0,29	0,55

Eksperimenti ispitivanja povećanja obojenosti nečistih rastvora saharoze, kao i inhibicija stvaranja bojenih materija su izvedeni u rastvorima neafinisanog i afinisanog C produkta sa različitim sadržajem suve materije. Od tih polaznih rastvora je odmerena serija uzoraka od po 100 [g] u tikvicu po Erlenmajer-u. Uzorci su zagrejani na rešou do 80 [°C] i preneti u vodeno kupatilo sa mogućnošću regulacije temperature (tačnosti ±0,2 [°C]), koje je prethodno zagrejano tako, da obezbedi održavanje radne temperature

od 80 [°C]. U serijama ispitivanja dejstva aminokiselina, natrijum-sulfita ili vodonik-peroksida, su ovi reagensi dodati u uzorke čim je postignuta željena temperatura, kada je započeto i merenje vremena reakcije, odn. tretmana - τ [min]. Nakon isteka odredjenog vremena reakcije, uzorci su ohladjeni na 20 [°C] i analizirani.

U rastvorima neafinisanog i afinisanog C produkta su nakon tretmana odredjeni sledeći parametri /Milić i sar., 1992./:

SM^i - Sadržaj suve materije rastvora nakon tretmana [°Bx]

B_{λ}^i - Sadržaj bojenih materija rastvora nakon tretmana [IJ], na talasnoj dužini λ [nm]. Promena boje rastvora - ΔB_{λ}^i [%], kao posledica tretmana je izračunata po sledećoj formuli:

$$\Delta B_{\lambda}^i = \frac{(B_{\lambda}^i - B_{\lambda}^o) 100}{B_{\lambda}^o}$$

pH^i - pH-vrednost rastvora nakon tretmana. Promena pH-vrednosti rastvora - ΔpH^i , kao posledica tretmana je izračunata po sledećoj formuli:

$$\Delta pH^i = pH^i - pH^o$$

i - broj uzoraka u jednom tretmanu koji se razlikuju po vremenu reakcije ($i=1,2,\dots,n$)

Uticaoj sadržaja aminokiselina na povećanje obojenosti nečistih rastvora saharoze je ispitivan dodavanjem aminokiselina u polazne rastvore neafinisanog i afinisanog C produkta. Aminokiseline su analitičke čistoće, proizvođača G.K.S.M. "Sojuzreaktiv" SSSR.

Eksperimenti smanjenja obojenosti nečistih rastvora saharoze natrijum-sulfitom su realizovani upotrebom natrijum-sulfita analitičke čistoće, proizvođača "Zorka" Šabac. Sadržaj natrijum-sulfita u komercijalnoj hemikaliji je određen volumetrijskom metodom /Kolt-hoff, Sandell, 1963./, koja se zasniva na oksidaciji sulfitnih u sulfatne jone rastvorom elementarnog joda:



Sulfiti se mogu oksidovati i kiseonikom iz vazduha tokom titracije, te u cilju dobijanja tačnih rezultata, natrijum-sulfit je dodavan u rastvor elementarnog joda, čija je koncentracija takva, da i nakon reakcije sa sulfitnim jonima obezbedjuje višak neizreagovanog joda. Taj višak je retitrisan rastvorom natrijum-tiosulfata. Radi dobijanja informacije o reproduktivnosti metode, analizirani su rastvori natrijum-tiosulfata različitih koncentracija. Odabrani opseg koncentracije (od 30 do 800 [mg/100g vode]) odgovara onom koji se koristi i u eksperimentima ispitivanja smanjenja obojenosti nečistih rastvora saharoze.

Na osnovu podataka koji su prikazani u tabeli 3.2. može se konstatovati, da rezultati određivanja sadržaja natrijum-sulfita u rastvorima ne zavise od polazne koncentracije jedinjenja, i da komercijalna hemikalija sadrži 93,6 [%] natrijum-sulfita. Polazna koncentracija natrijum-sulfita u rastvorima C produkta je obeležena simbolom: G_{sul}^0 [mg/100g].

S obzirom da se u sastavu C produkta nalaze jedinjenja koja redukuju elementarni jod, neophodno je eliminisati njihov uticaj na rezultate pri određivanju sadržaja sulfita. To je postignuto određivanjem utroška rastvora joda od strane prisutnih redukujućih

Tab.3.2. Sadržaj natrijum-sulfita u komercijalnoj hemikaliji
odredjen jodimetrijskom titracijom

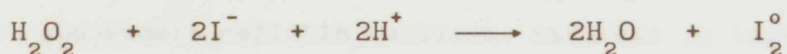
odmereno Na ₂ SO ₃ (kom. hemikal.) [mg/100 g vode]	800,0	600,0	400,0	100,0	30,0
titracijom do- bijeno Na ₂ SO ₃ [mg/100 g vode]	747,1	560,5	375,2	93,9	28,0
	749,0	558,5	373,3	93,1	28,2
	751,0	562,5	375,2	93,5	28,0
	751,0	562,5	377,2	93,1	28,1
srednja vrednost	749,5	561,0	375,2	93,4	28,1
sadržaj Na ₂ SO ₃ u komercijalnoj hemikaliji [%]	93,7	93,5	93,8	93,4	93,7

materija (slepa proba). Ukupna zapremina rastvora joda potrebna za titraciju rastvora neafinisanog i afinisanog C produkta u prisustvu sulfita je korigovana za vrednost slepe probe i čini osnovu za izračunavanje koncentracije natrijum-sulfita u uzorku nakon tretmana G_{sul}^i [mg/100g]. Udeo natrijum-sulfita u rastvorima nakon tretmana se obeležava sa δG_{sul}^i [%], a izračunata je po sledećoj formuli:

$$\delta G_{sul}^i = \frac{G_{sul}^i \cdot 100}{G_{sul}^o} \quad [\%]$$

Pri ispitivanju smanjenja obojenosti nečistih rastvora saharoze vodonik-peroksidom korišćen je analitički čist proizvod fabrike "Zorka" Šabac. Koncentracija vodonik-peroksida u komercijalnoj

hemikaliji je određena jodometrijskom metodom /Kolthoff, Sandell, 1963./ . Ova volumetrijska metoda se zasniva na redukciji vodonik-peroksida po sledećoj reakciji:



Navedenom metodom je utvrđeno, da korišćena hemikalija predstavlja 24,6 [%]-ni rastvor vodonik-peroksida.

U radu su korišćene sledeće oznake:

- τ - Vreme reakcije, odn. tretmana [min]
- SM^0 - Sadržaj suve materije polaznog rastvora [$^{\circ}\text{Bx}$]
- SM^i - Sadržaj suve materije rastvora nakon tretmana [$^{\circ}\text{Bx}$]
- pH^0 - pH-vrednost polaznog rastvora
- pH^i - pH-vrednost rastvora nakon tretmana
- ΔpH^i - Promena pH-vrednosti rastvora kao posledica tretmana
- B_{λ}^0 - Sadržaj bojenih materije polaznog rastvora [IJ], na talasnoj dužini λ [nm]
- B_{λ}^i - Sadržaj bojenih materija rastvora nakon tretmana [IJ], na talasnoj dužini λ [nm].
- $\Delta\text{B}_{\lambda}^i$ - Promena sadržaja bojenih materija kao posledica tretmana [%]
- G_{sul}^0 - Polazna koncentracija natrijum-sulfita u rastvorima [mg/100g]
- G_{sul}^i - Koncentracija natrijum-sulfita u rastvorima nakon tretmana [mg/100g]
- $\delta\text{G}_{\text{sul}}^i$ - Udeo natrijum-sulfita u rastvorima nakon tretmana [%]
- i - Broj uzoraka u jednom tretmanu koji se medjusobno razlikuju po vremenu reakcije ($i=1,2,\dots,n$)
- r - Koeficijent korelacije eksperimentalnih podataka

3.2.0.0. PRIKAZ I DISKUSIJA REZULTATA

3.2.1.0. POVEĆANJE OBOJENOSTI NEČISTIH RASTVORA SAHAROZE

Povećanje obojenosti nečistih rastvora saharoze je ispitivano na uzorcima II i III neafinisanog i afinisanog C produkta (tabela 3.1.).

3.2.1.1. Uticaj sadržaja suve materije na povećanje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta

Povećanje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta je praćeno u rastvorima sa sadržajem suve materije 60, 40, 20 i 10 [°Bx] na 80 [°C], u odredjenim vremenskim razmacima do 1620 [min]. Rastvori su pripremljeni od dva uzorka neafinisanog C produkta. Jedan uzorak je uobičajenih tehnoloških karakteristika (uzorak II), a drugi uzorak je sa povećanim sadržajem redukujućih i bojenih materija i smanjenom pH vrednošću (uzorak III).

Rezultati povećanja obojenosti rastvora neafinisanog C produkta su prikazani u tabelama 3.3., 3.4., 3.5. i 3.6. Radi veće preglednosti, u tabelama su date srednje vrednosti pojedinih parametara, koje su dobijene u četiri paralelna odredjivanja.

Podaci prikazani u tabeli 3.3. za rastvor neafinisanog C produkta od 60 [°Bx] nedvosmisleno pokazuju porast sadržaja bojenih materija u funkciji vremena kod oba uzorka i na obe talasne dužine. Porast obojenosti se ne razlikuje značajno u posmatrana dva uzorka, mada je sadržaj bojenih materija u polaznom rastvoru uzorka III za oko 75 [%] veći nego u uzorku II. U oba uzorka je intenzivnije stvaranje bojenih materija registrovanih na 560 [nm] (za oko 10 [%]) u odnosu na one koje se registruju na 420 [nm]. Stvaranje bojenih materija je najintenzivnije u početku tretmana, a sa pro-

dužavanjem dejstva temperature opada količina bojenih materija obrazovanih u jedinici vremena. Porast boje rastvora neafinisanog C produkta od 60 [°Bx] na temperaturi od 80 [°C] je u linearnoj zavisnosti od logaritma vremena reakcije i izražen je jednačinama datim u tabeli 3.3.

Tab.3.3. Povećanje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta (60 [°Bx]) na 80 [°C]

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak II	6,90	0,0	2 006	0,0	10 010	0,0
120	6,87	-0,03	2 186	+ 9,0	10 480	+ 4,7
240	6,84	-0,06	2 269	+13,1	10 731	+ 7,2
360	6,82	-0,08	2 327	+16,0	10 891	+ 8,8
1 620	6,73	-0,17	2 508	+25,0	11 512	+15,0
$\Delta B_{560} = 14,2 \log \tau - 20,5$				$r = 1,000$		
$\Delta B_{420} = 9,2 \log \tau - 14,5$				$r = 1,000$		
uzorak III	5,89	0,0	4 655	0,0	21 000	0,0
120	5,88	-0,01	5 126	+10,1	22 418	+ 6,8
240	5,87	-0,02	5 324	+14,4	22 784	+ 8,5
360	5,86	-0,03	5 493	+18,0	23 302	+11,0
660	5,83	-0,06	5 728	+23,1	23 688	+12,8
1 620	5,70	-0,19	5 945	+27,7	25 275	+20,4
$\Delta B_{560} = 16,1 \log \tau - 23,2$				$r = 0,995$		
$\Delta B_{420} = 11,9 \log \tau - 19,1$				$r = 0,971$		

Potvrdu o linearnoj zavisnosti parametara ΔB i $\log \tau$ daju koeficijenti korelacije navedeni u tabeli pored jednačina. Koeficijenti korelacije eksperimentalnih podataka su u ovim ispitivanjima veći od kritične vrednosti za prag značajnosti $\alpha = 0,01$ i za odgovarajuće stepene slobode /Hadživuković, 1973./.

Tab.3.4. Povećanje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta (40 [°Bx]) na 80 [°C]

τ [min]	pH	ΔpH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak II	6,85	0,0	2 006	0,0	10 010	0,0
120	6,84	-0,01	2 186	+15,0	10 701	+ 6,9
240	6,82	-0,03	2 445	+21,9	11 011	+10,0
360	6,77	-0,08	2 521	+25,7	11 522	+15,1
1 620	6,70	-0,25	2 668	+33,0	12 052	+20,4
$\Delta B_{560} = 15,4 \log \tau - 15,4$				$r = 0,979$		
$\Delta B_{420} = 12,1 \log \tau - 17,8$				$r = 0,975$		
uzorak III	5,71	0,0	4 114	0,0	21 330	0,0
120	5,71	-0,00	4 716	+14,6	22 900	+ 7,4
240	5,69	-0,02	4 896	+19,0	23 324	+ 9,3
360	5,68	-0,03	5 150	+25,2	23 911	+12,1
660	5,59	-0,12	5 319	+29,3	24 811	+16,3
1 620	5,47	-0,24	5 616	+36,5	26 920	+26,2
$\Delta B_{560} = 19,8 \log \tau - 26,8$				$r = 0,993$		
$\Delta B_{420} = 16,8 \log \tau - 29,7$				$r = 0,971$		

Istovremeno sa promenama u sadržaju bojenih materija, registruje se pad pH vrednosti rastvora, i to za oko 0,2 pH jedinice do kraja posmatranog intervala vremena u oba uzorka. Promena pH vrednosti u jedinici vremena raste do 360 [min], posle čega do kraja eksperimenta opada.

U tabeli 3.4. su prikazani rezultati ispitivanja promene parametara rastvora neafinisanog C produkta od 40 [°Bx] na 80 [°C]. Promena posmatranih parametara, pH vrednosti i sadržaja bojenih materija na dve talasne dužine, je sličnog toka i intenziteta u oba posmatrana uzorka. Tokom ovih ispitivanja se takodje zapaža intenzivnije stvaranje onih bojenih materija koje povećavaju boju merenu na talasnoj dužini od 560 [nm]. Povećanje boje je na 560 [nm] za oko 10 [%] iznad nivoa povećanja na 420 [nm].

Promena boje rastvora u funkciji je logaritma vremena reakcije, a može se izraziti jednačinama koji su prikazani u tabeli 3.4. Koeficijenti korelacije i u ovom slučaju ukazuju na snažnu medjuzavisnost parametara ΔB i $\log \tau$ ($\alpha = 0,05$).

Rezultati promena nastalih u rastvoru neafinisanog C šećera od 20 [°Bx] na 80 [°C] prikazani su u tabeli 3.5. Pad pH vrednosti u poredjenju sa prethodnim eksperimentima najveći je u ovom, i iznosi oko 0,5 jedinica do kraja posmatranog vremena. Paralelno sa promenama pH vrednosti odvijaju se i promene obojenosti rastvora, koje su definisane u funkciji vremena za rastvore od 20 [°Bx] jednačinama u tabeli 3.5. Koeficijenti korelacije parametara ΔB i $\log \tau$ su visoki i na pragu značajnosti $\alpha = 0,05$ potvrđuju linearnu zavisnost.

Obrazovanje bojenih materija u uzorku II neafinisanog C produkta na obe talasne dužine, i u uzorku III na 420 [nm], podleže istim zakonitostima kao i u prethodne dve serije ispitivanja. Na talas-

noj dužini od 560 [nm] u uzorku III je registrovano intenzivnije stvaranje bojnih materija u jedinici vremena, i ukupni porast boje je za oko 20 [%] veći nego u uzorku II.

Tab.3.5. Povećanje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta (20 [°Bx]) na 80 [°C]

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak II	6,80	0,0	2 006	0,0	10 010	0,0
120	6,77	-0,03	2 235	+11,4	10 801	+ 7,9
240	6,72	-0,08	2 397	+19,5	11 111	+11,0
360	6,60	-0,20	2 459	+22,6	11 321	+13,1
1 620	6,36	-0,44	2 584	+28,8	12 092	+20,8
			$\Delta B_{560} = 14,5 \log \tau - 16,5$		$r = 0,958$	
			$\Delta B_{420} = 11,5 \log \tau - 16,2$		$r = 1,000$	
uzorak III	5,70	0,0	4 487	0,0	22 133	0,0
120	5,66	-0,04	5 339	+19,0	24 650	+11,4
240	5,64	-0,06	5 810	+29,5	24 858	+12,3
360	5,56	-0,14	6 136	+36,8	25 453	+15,0
660	5,47	-0,23	6 550	+46,0	26 352	+19,1
1 620	5,30	-0,40	6 757	+50,6	27 457	+28,6
			$\Delta B_{560} = 28,8 \log \tau - 38,7$		$r = 0,976$	
			$\Delta B_{420} = 15,6 \log \tau - 23,4$		$r = 0,959$	

U tabeli 3.6. su dati rezultati povećanja obojenosti rastvora nea-

finisanog C produkta od 10 [°Bx] na 80 [°C]. Pad pH vrednosti je približno istog trenda kod oba uzorka kao i u prethodnoj seriji ispitivanja, što rezultira smanjenjem od oko 0,5 jedinica pH na kraju posmatranog vremenskog intervala.

Tab.3.6. Povećanje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta (10 [°Bx]) na 80 [°C]

τ [min]	pH	ΔpH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak II	6,90	0,0	2 006	0,0	10 010	0,0
120	6,80	-0,10	2 122	+ 5,8	10 260	+ 2,5
240	6,74	-0,16	2 190	+ 9,2	10 510	+ 5,0
360	6,66	-0,24	2 227	+11,0	10 621	+ 6,1
1 620	6,39	-0,51	2 379	+18,6	10 891	+ 8,8
$\Delta B_{560} = 11,3 \log \tau - 17,8$				$r = 1,000$		
$\Delta B_{420} = 5,4 \log \tau - 8,1$				$r = 0,984$		
uzorak III	5,84	0,0	4 607	0,0	20 804	0,0
120	5,76	-0,08	4 958	+ 7,6	21 434	+ 3,0
240	5,66	-0,18	5 167	+12,2	21 708	+ 4,3
360	5,62	-0,22	5 356	+16,3	22 142	+ 6,4
660	5,44	-0,40	5 600	+21,6	22 339	+ 7,4
1 620	5,36	-0,48	5 694	+23,6	22 791	+ 9,6
$\Delta B_{560} = 14,9 \log \tau - 22,6$				$r = 0,973$		
$\Delta B_{420} = 6,0 \log \tau - 9,4$				$r = 0,989$		

Medjuzavisnost promene obojenosti rastvora tokom eksperimenta (ΔB) i vremena reakcije (τ) je definisan jednačinama datim u tabeli 3.6.

U rastvoru uzorka II se stvara za oko 10 [%] manje onih bojenih materija koji se registruju na 560 [nm] nego u rastvoru uzorka III, dok je intenzitet obrazovanja bojenih materija koje se iskazuju kao obojenost rastvora na 420 [nm] je identičan u oba posmatrana uzorka. U ovoj seriji ispitivanja je još jednom potvrđjena zakonitost, da se u rastvorima neafinisanog C produkta stvara, pod datim eksperimentalnim uslovima, značajno više bojenih materija koje se registruju na 560 [nm] nego onih koje povećavaju obojenost rastvora na 420 [nm].

Upoređujući rezultate dobijene temperaturnim tretmanom rastvora uzorka II i uzorka III neafinisanog C šećera, zapaža se sledeće:

Promena pH vrednosti, posledica razlaganja saharoze i redukujućih šećera je u rastvorima oba uzorka identičnog toka u posmatranom intervalu vremena, bez obzira na činjenicu da je polazna vrednost uzorka II za jednu jedinicu viša nego uzorka III.

Promena sadržaja bojenih materija (ΔB) rastvora neafinisanog C produkta u zavisnosti od vremena reakcije (τ) pokorava se jednačini opšteg oblika $\Delta B = a \log \tau - b$. Obzirom da su ispitivani prirodni sistemi veoma složenog sastava, praćeni parametri nisu dovoljni čak ni za okvirno prognoziranje onih veličina koji definišu koeficijente a i b . Jednačine su, međjutim, pogodne za upoređenje rezultata dobijenih pri različitim sadržajima suve materije ispitivanih rastvora.

Ako se pretpostavi, da je sadržaj jedinjenja sa slobodnim amino grupama približno isti u oba uzorka, u uzorku III koji sadrži

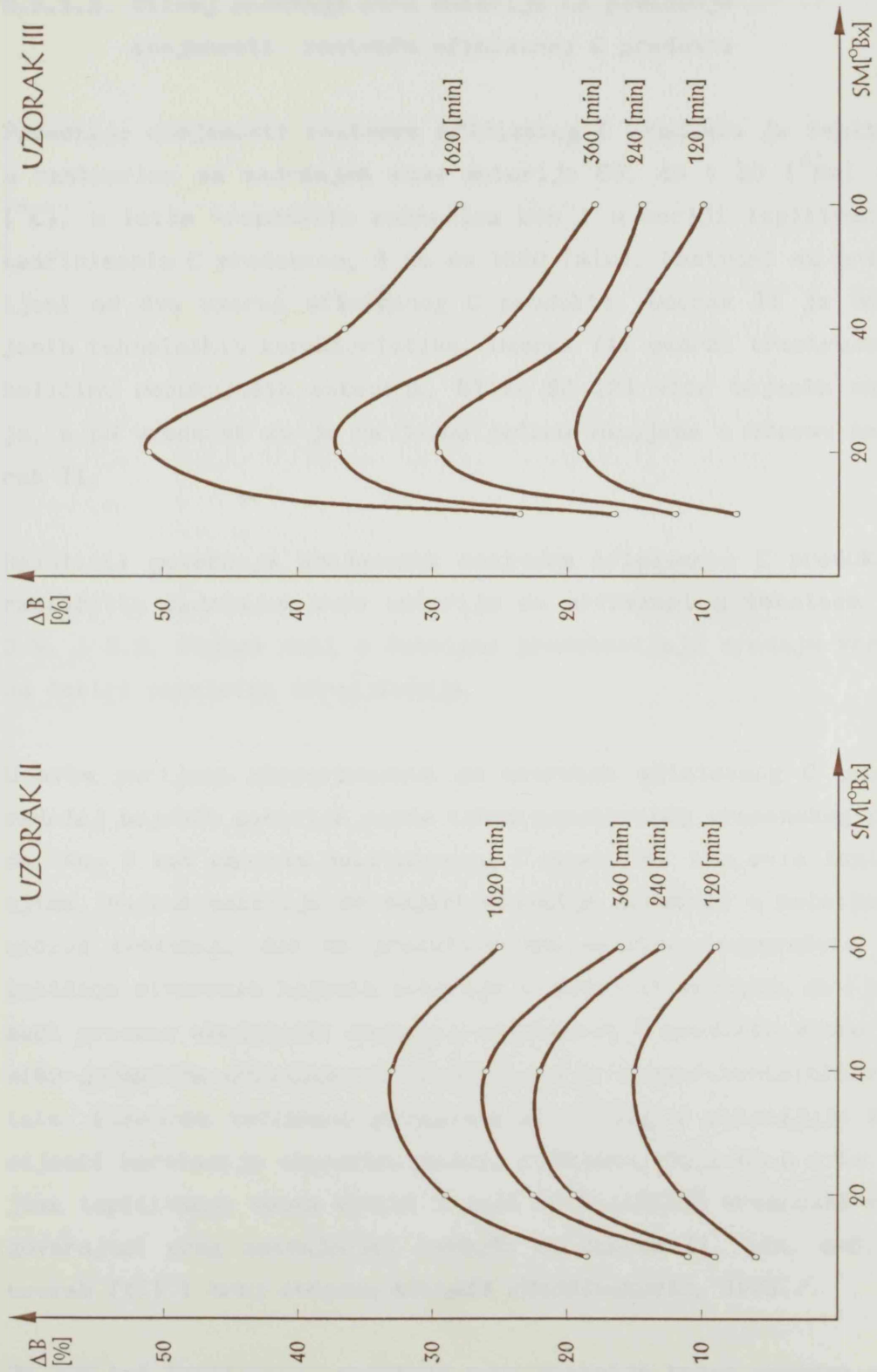
trostruko više redukujućih šećera nego uzorak II očekivalo bi se intenzivnije stvaranje melanoidina. Nasuprot tome, Maillard reakcija bi trebalo da se odvija brže u uzorku II zbog nešto povećane pH vrednosti. Ova dva uticaja se verovatno kompenzuju, te obrazovanje bojenih materija postaje približno istog intenziteta i toka u rastvorima posmatranih uzoraka neafinisanog C produkta sa sadržajem suve materije od 60, 40 i 10 [°Bx]. Jedino u rastvoru od 20 [°Bx] se u uzorku III intenzivira stvaranje bojenih materija.

U svim ispitivanim rastvorima se obrazuje veća količina (iznad 10 [%]) onih bojenih materija koje se registruju na talasnoj dužini od 560 [nm], nego onih koje povećavaju obojenost rastvora na 420 [nm].

Rezultati ispitivanja ukazuju na neosporno snažan uticaj sadržaja suve materije na popovećanje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta. Ovi nečisti rastvori se ponašaju u skladu sa literaturnim podacima koji govore o smanjenju brzine Maillard reakcije pri ekstremno visokim i niskim sadržajima vode. U uzorku II se najintenzivnije stvaraju bojene materije u rastvorima sadržaja suve materije 40 [°Bx], a u uzorku III na 20 [°Bx]. Prema nižim i višim vrednostima koncentracije suve materije opada količina nastalih bojenih materija. Ta pojava se registruje i na 560 i na 420 [nm].

Pojava obrazovanja različitih količina bojenih materija u ova dva posmatrana uzorka i činjenica da maksimum nije u oba uzorka pri istom sadržaju suve materije, govori o značajnom uticaju komponenta reakcione smeše na brzinu obrazovanja bojenih materija u prirodnim sistemima.

Karakteristične krive promene obojenosti (merene na 560 [nm]) rastvora neafinisanog C produkta u zavisnosti od sadržaja suve materije su prikazane na slici 3.1.



Sl.3.1.1. Promena obojenosti (ΔB) rastvora neafinisanog C produkta na 560 [nm] u zavisnosti od sadržaja suve materije (SM) i vremena reakcije (τ)

3.2.1.2. Uticaj sadržaja suve materije na povećanje obojenosti rastvora afinisanog C produkta

Povećanje obojenosti rastvora afinisanog C produkta je ispitivano u rastvorima sa sadržajem suve materije 60, 40 i 20 [°Bx] na 80 [°C], u istim vremenskim razmacima kao i u seriji ispitivanja sa neafinisanim C produktom, i to do 1620 [min]. Rastvori su pripremljeni od dva uzorka afinisanog C produkta. Uzorak II je uobičajenih tehnoloških karakteristika. Uzorak III sadrži trostruko veću količinu redukujućih materija, blizu 50 [%] više bojenih materija, a pH vrednost mu je za jednu jednicu smanjena u odnosu na uzorak II.

Rezultati povećanja obojenosti rastvora afinisanog C produkta sa različitim sadržajem suve materije su prikazani u tabelama 3.7., 3.8. i 3.9. Podaci dati u tabelama predstavljaju srednju vrednost od četiri paralelna odredjivanja.

U svim serijama eksperimenata sa uzorcima afinisanog C produkta sadržaj bojenih materija raste tokom posmatranog vremenskog perioda. Kao i kod uzoraka neafinisanog C produkta, i u ovim ispitivanjima, bojene materije se najintenzivnije obrazuju u početku termičkog tretmana, dok sa produžavanjem dejstva temperature opada količina stvorenih bojenih materija u jedinici vremena. Ovu zavisnost promene obojenosti rastvora afinisanog C produkta dobro definišu jednačine prikazane u tabelama pored eksperimentalnih rezultata. Linearnu zavisnost parametra ΔB od $\log \tau$ potvrđuju koeficijenti korelacije eksperimentalnih podataka, koji su u ovim serijama ispitivanja veoma visoki i veći od kritičnih vrednosti za odgovarajući prag značajnosti ($\alpha=0,05$ za uzorak II, odn. $\alpha=0,01$ za uzorak III) i broj stepena slobode /Hadživuković, 1973./.

Za sva tri ispitivana sadržaja suve materije trend promene oboje-

Tab.3.7. Povećanje obojenosti rastvora afinisanog C produkta (60 [°Bx]) na 80 [°C]

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak II	7,08	0,0	956	0,0	4 610	0,0
120	7,04	-0,04	999	+ 4,5	4 753	+ 3,1
240	6,97	-0,11	1 027	+ 7,4	4 794	+ 4,0
360	6,92	-0,16	1 063	+11,2	4 933	+ 7,0
1 620	6,70	-0,38	1 195	+25,0	5 232	+13,5
$\Delta B_{560} = 18,8 \log \tau - 36,0$				$r = 0,990$		
$\Delta B_{420} = 9,7 \log \tau - 17,8$				$r = 0,983$		
uzorak III	5,98	0,0	1 589	0,0	6 822	0,0
120	5,90	-0,08	1 673	+ 5,3	7 012	+ 2,8
240	5,86	-0,12	1 735	+ 9,2	7 078	+ 3,7
360	5,84	-0,14	1 811	+14,0	7 366	+ 7,9
660	5,76	-0,22	1 866	+17,4	7 468	+ 9,5
1 620	5,58	-0,40	2 024	+27,4	7 757	+13,7
$\Delta B_{560} = 19,5 \log \tau - 36,3$				$r = 0,991$		
$\Delta B_{420} = 10,1 \log \tau - 18,8$				$r = 0,977$		

nosti rastvora i pH vrednosti je približno isti kod oba ispitivana uzorka afinisanog C produkta. U svim eksperimentima se obrazuje veća količina (od 5 do 10 [%]) onih bojenih materija koje apsorbuju svetlost talasne dužine 560 [nm], nego onih koje apsorbuju svetlost talasne dužine 420 [nm].

U poredjenju sa neafinisanim C produktom, u uzorcima afinisanog C produkta se, pod ovim eksperimentalnim uslovima, stvara značajno manja količina bojenih materija: u rastvorima sa 60 [°Bx] ta razlika iznosi oko 5 [%], a povećava se sa razblaženjem rastvora na 40 i 20 [°Bx] do iznad 10 [%].

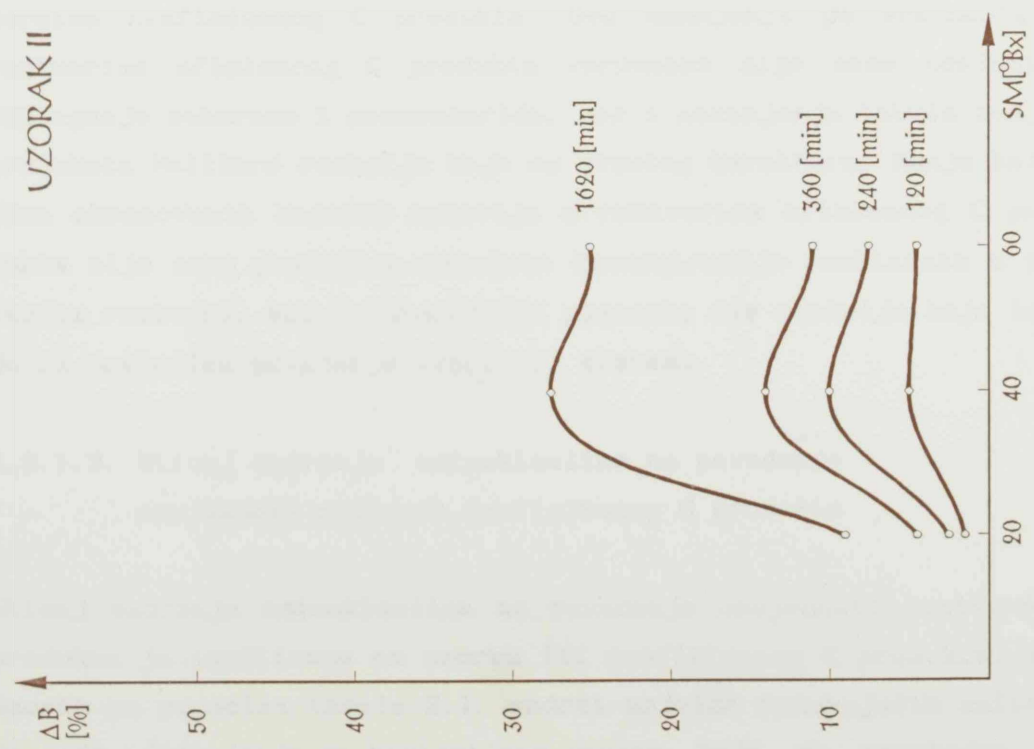
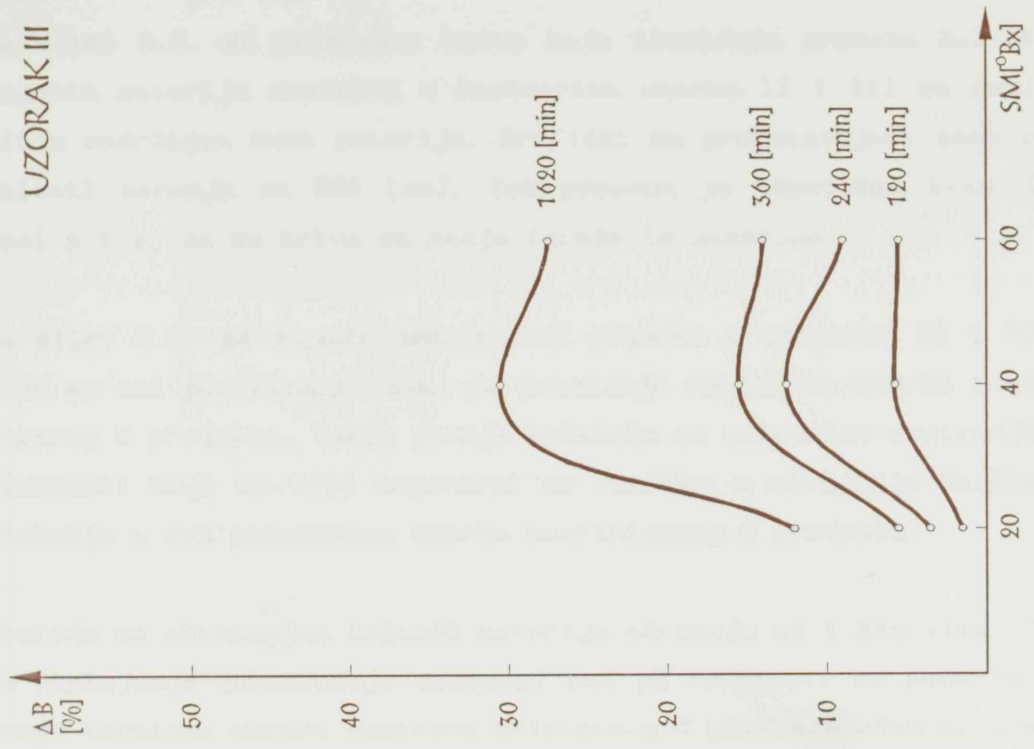
Tab.3.8. Povećanje obojenosti rastvora afinisanog C produkta (40 [°Bx]) na 80 [°C]

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak II	7,05	0,0	956	0,0	4 610	0,0
120	6,97	-0,08	1 004	+ 5,0	4 794	+ 4,0
240	6,89	-0,16	1 054	+10,2	4 910	+ 6,5
360	6,83	-0,22	1 091	+14,1	4 983	+ 8,1
1 620	6,48	-0,57	1 220	+27,6	5 348	+16,0
$\Delta B_{560} = 20,2 \log \tau - 37,4$				$r = 0,999$		
$\Delta B_{420} = 10,8 \log \tau - 18,9$				$r = 0,996$		
uzorak III	5,85	0,0	1 239	0,0	6 557	0,0
120	5,71	-0,14	1 310	+ 5,7	6 852	+ 4,8
240	5,68	-0,17	1 392	+12,3	6 951	+ 6,0
360	5,61	-0,24	1 434	+15,7	7 124	+ 8,6
660	5,42	-0,43	1 502	+21,2	7 335	+11,9
1 620	5,26	-0,59	2 616	+30,4	7 666	+16,9
$\Delta B_{560} = 21,7 \log \tau - 38,5$				$r = 0,999$		
$\Delta B_{420} = 11,4 \log \tau - 20,1$				$r = 0,989$		

Uticaoj sadržaja suve materije na obrazovanje bojenih materija je signifikantan i u rastvorima afinisanog C produkta. Obrazovanje bojenih materija je najintenzivnije u rastvorima od 40 [°Bx] i u uzorku II i u uzorku III afinisanog C produkta. Prema nižim vrednostima sadržaja suve materije naglo, a prema višim vrednostima blago opada količina nastalih bojenih materija.

Tab.3.9. Povećanje obojenosti rastvora afinisanog C produkta (20 [°Bx]) na 80 [°C]

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak II	6,99	0,0	956	0,0	4 610	0,0
120	6,74	-0,25	970	+ 1,5	4 665	+ 1,2
240	6,63	-0,36	980	+ 2,5	4 702	+ 2,0
360	6,57	-0,42	1 000	+ 4,6	4 794	+ 4,0
1 620	6,22	-0,77	1 042	+ 9,0	4 956	+ 7,5
$\Delta B_{560} = 6,9 \log \tau - 13,2$				$r = 0,990$		
$\Delta B_{420} = 5,8 \log \tau - 11,1$				$r = 0,987$		
uzorak III	6,00	0,0	1 686	0,0	6 749	0,0
120	5,74	-0,26	1 708	+ 1,3	6 820	+ 1,0
240	5,62	-0,38	1 744	+ 3,4	6 944	+ 2,9
360	5,52	-0,48	1 780	+ 5,6	7 130	+ 5,6
660	5,32	-0,68	1 804	+ 7,0	7 176	+ 6,3
1 620	5,22	-0,78	1 887	+11,9	7 523	+11,5
$\Delta B_{560} = 9,2 \log \tau - 18,3$				$r = 0,991$		
$\Delta B_{420} = 9,1 \log \tau - 18,3$				$r = 0,982$		



Sl.3.2. Promena obojenosti (ΔB) rastvora afinisanog C produkta na 560 [nm] u zavisnosti od sadržaja suve materije (SM) i vremena reakcije (τ)

Na slici 3.2. su prikazane krive koje ilustruju promenu količine bojenih materija nastalih u rastvorima uzorka II i III sa različitim sadržajem suve materije. Grafički su predstavljeni samo rezultati merenja na 560 [nm]. Tok promena je identičan i na 420 [nm] s tim, da su krive sa manje izraženim maksimum.

Na slici 3.2. se zapaža podudarnost promena u uzorcima II i III, mada su oni poreklom iz dva, po ponašanju različita uzorka neafinisanog C produkta. Tokom pranja kristala su verovatno odstranjeni reaktanti koji su bili odgovorni za razlike u odvijanju Maillard reakcije u dva posmatrana uzorka neafinisanog C produkta.

Uporedo sa stvaranjem bojenih materija obrazuju se i kiseline, čije nastajanje dokumentuje dosledni pad pH vrednosti od početka do kraja termičke obrade rastvora afinisanog C produkta. Pad pH vrednosti tokom eksperimenta se ne razlikuje u uzorcima II i III afinisanog C produkta, i mnogo je izraženiji nego u odgovarajućim uzorcima neafinisanog C produkta. Ovo smanjenje pH vrednosti u rastvorima afinisanog C produkta verovatno nije samo posledica razlaganja saharoze i monosaharida, već i nastajanja takvih međuprodukata Maillard reakcije koje su kiselog karaktera. Manja količina obrazovanih bojenih materija u rastvorima afinisanog C produkta nije samo posledica smanjene koncentracije reaktanata u polaznom rastvoru, već i interakcije pomenute dve reakcije koje imaju za posledicu povećanje kiselosti sistema.

3.2.1.3. Uticaj sadržaja aminokiselina na povećanje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta

Uticaj sadržaja aminokiselina na povećanje obojenosti rastvora C produkta je ispitivano na uzorku III neafinisanog C produkta. Taj uzorak po podacima tabele 3.1. sadrži najviše redukujućih materija, odn. jedinjenja sa karbonilnom grupom koja su neophodna za

odigravanje Maillard reakcije. Rastvoru uzorka III neafinisanog C produkta od 40 [°Bx] je dodavana identična količina (0,2 [%/s.m.]) različitih aminokiselina: lizin, fenil-alanin, glutaminska kiselina, asparaginska kiselina i cistein. Originalna pH vrednost ovog uzorka neafinisanog C produkta se kreće oko 6,0. U cilju uvida u tok promena na višim vrednostima pH, radjeni su eksperimenti i nakon korekcije pH vrednosti uzorka III na 9,0 koncentrovanim rastvorom natrijum-hidroksida (uzorak IIIk).

Promene parametara rastvora neafinisanog C produkta (III i IIIk) u prisustvu aminokiselina su praćene u vremenskom intervalu do 1620 [min] na 80 [°C]. Rezultati su dati u tabelama 3.10., 3.11., 3.12., 3.13., 3.14. i 3.15.

U ovim ispitivanjima u prisustvu aminokiselina, analogno rezultatima dobijenim u prethodnim ispitivanjima, promena boje rastvora u zavisnosti od vremena reakcije se može definisati jednačinama opšteg oblika: $\Delta B = a \log \tau - b$. Potvrdu o dobrom slaganju eksperimentalnih podataka sa ovom jednačinom pružaju koeficijenti korelacije, koji su u svim slučajevima viši od kritičnih vrednosti za odgovarajući prag značajnosti ($\alpha=0,01$ za uzorak III, odn. $\alpha=0,05$ za uzorak IIIk) i broj stepena slobode. Odgovarajuće jednačine zavisnosti ΔB od $\log \tau$ su date u tabelama zajedno sa rezultatima eksperimenata.

Količina bojenih materija koje su obrazovane u pojedinim vremenskim intervalima je očekivano veća u eksperimentima uz dodatak aminokiselina, nego u samom rastvoru neafinisanog C produkta. Jedini izuzetak je rastvor u koji je dodat cistein. U rastvorima uzorka III i IIIk jedino prisustvo cisteina (tab. 3.14.) ne menja intenzitet i trend stvaranje bojenih materija utvrđen u rastvorima neafinisanog C produkta bez dodatka aminokiselina.

Tab.3.10. Povećanje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta (40 [°Bx]) na 80 [°C] u prisustvu 0,2 [%/s.m.] lizina

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak III	5,87	0,0	3 958	0,0	19 378	0,0
120	5,75	-0,12	4 620	+16,7	21 366	+10,2
240	5,73	-0,14	4 909	+24,0	22 294	+15,0
360	5,72	-0,15	5 162	+30,4	23 132	+19,4
660	5,66	-0,21	5 490	+38,7	24 802	+28,0
1 620	5,56	-0,31	5 822	+47,9	26 335	+35,9
			$\Delta B_{560} = 6,9 \log \tau - 13,2$		$r = 0,990$	
			$\Delta B_{420} = 5,8 \log \tau - 11,1$		$r = 0,987$	
uzorak III _k	9,00	0,0	3 950	0,0	19 686	0,0
120	7,93	-1,07	5 092	+28,9	24 883	+26,4
240	7,60	-1,40	5 558	+40,7	27 009	+37,2
360	7,38	-1,62	5 913	+49,7	27 639	+40,4
1 620	6,77	-2,23	6 750	+70,9	32 108	+63,1
			$\Delta B_{560} = 9,2 \log \tau - 18,3$		$r = 0,991$	
			$\Delta B_{420} = 9,1 \log \tau - 18,3$		$r = 0,982$	

Brzina stvaranja bojnih materija (količina obrazovanih bojnih materija u jedinici vremena) je približno ista u prisustvu glutaminske i asparaginske kiseline kao i u rastvorima neafinisanog C produkta u intervalu vremena od 120 do 1620 [min]. Dodatak lizina i fenil-alanina (tab. 3.10. i 3.11.) pak pomera brzinu stvaranja

bojenih materija ka višim vrednostima. Nakon 1620 [min] u uzorku III je porast boje, uz dodatak lizina i fenil-alanina, veći za oko 10 [%] negu u rastvoru neafinisanog C produkta bez naknadnog dodatka pomenutih aminokiselina.

Tab.3.11. Povećanje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta (40 [°Bx]) na 80 [°C] u prisustvu 0,2 [%/s.m.] fenil-alanina

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak III	5,90	0,0	3 809	0,0	19 349	0,0
120	5,77	-0,13	4 594	+20,6	22 251	+15,0
240	5,75	-0,15	4 856	+27,5	24 031	+24,2
360	5,72	-0,18	4 971	+30,5	24 728	+27,8
660	5,69	-0,21	5 188	+36,2	25 541	+32,0
1 620	5,56	-0,34	5 534	+45,3	26 431	+36,6
			$\Delta B_{560} = 6,9 \log \tau - 13,2$		$r = 0,990$	
			$\Delta B_{420} = 5,8 \log \tau - 11,1$		$r = 0,987$	
uzorak III _k	9,00	0,0	4 069	0,0	19 686	0,0
120	8,25	-0,75	5 294	+30,1	24 332	+23,6
240	7,91	-1,09	5 619	+38,1	26 419	+34,2
360	7,80	-1,20	5 981	+47,0	27 186	+38,1
1 620	7,72	-1,28	6 600	+62,2	30 690	+55,9
			$\Delta B_{560} = 9,2 \log \tau - 18,3$		$r = 0,991$	
			$\Delta B_{420} = 9,1 \log \tau - 18,3$		$r = 0,982$	

U ovim eksperimentima se takodje više obrazuje (od 5 do 10 [%]) onih bojenih materija koje povećavaju obojenost rastvora na 560 [nm] nego onih, čije prisustvo u rastvoru povećava apsorpciju svetlosti talasne dužine 420 [nm].

Tab.3.12. Povećanje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta (40 [°Bx]) na 80 [°C] u prisustvu 0,2 [%/s.m.] glutaminske kiseline

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak III	5,77	0,0	3 988	0,0	19 786	0,0
120	5,32	-0,45	4 714	+18,2	22 239	+12,4
240	5,29	-0,48	5 053	+26,7	23 842	+20,5
360	5,28	-0,49	5 184	+30,0	24 693	+24,8
660	5,27	-0,50	5 384	+35,0	26 177	+32,3
1 620	5,22	-0,55	5 583	+40,0	26 889	+35,9
$\Delta B_{560} = 6,9 \log \tau - 13,2$			$r = 0,990$			
$\Delta B_{420} = 5,8 \log \tau - 11,1$			$r = 0,987$			
uzorak III _k	9,00	0,0	3 892	0,0	19 434	0,0
120	6,70	-2,30	4 877	+25,3	22 660	+16,6
240	6,58	-2,42	5 165	+32,7	24 351	+25,3
360	6,06	-2,94	5 398	+38,7	24 739	+27,3
1 620	5,95	-3,05	5 780	+48,5	26 683	+37,3
$\Delta B_{560} = 9,2 \log \tau - 18,3$			$r = 0,991$			
$\Delta B_{420} = 9,1 \log \tau - 18,3$			$r = 0,982$			

Tab.3.13. Povećanje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta (40 [°Bx]) na 80 [°C] u prisustvu 0,2 [%/s.m.] asparaginske kiseline

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak III	5,76	0,0	3 825	0,0	20 027	0,0
120	5,28	-0,48	4 441	+16,1	22 170	+10,7
240	5,27	-0,49	4 862	+27,1	23 932	+19,5
360	5,26	-0,50	4 984	+30,3	24 112	+20,4
660	5,25	-0,51	5 133	+34,2	25 234	+26,0
1 620	5,23	-0,53	5 374	+40,5	25 895	+29,3
			$\Delta B_{560} = 6,9 \log \tau - 13,2$		$r = 0,990$	
			$\Delta B_{420} = 5,8 \log \tau - 11,1$		$r = 0,987$	
uzorak III _k	9,00	0,0	4 069	0,0	19 686	0,0
120	7,01	-1,99	4 987	+22,6	23 643	+20,1
240	6,74	-2,26	5 318	+30,7	24 174	+22,8
360	6,64	-2,36	5 465	+34,3	24 706	+25,5
1 620	6,55	-2,45	5 880	+44,5	26 241	+33,3
			$\Delta B_{560} = 9,2 \log \tau - 18,3$		$r = 0,991$	
			$\Delta B_{420} = 9,1 \log \tau - 18,3$		$r = 0,982$	

U rastvorima neafinisanog C produkta čija je pH vrednost dovedena pre dodatka aminokiselina na pH = 9,0 je pojačano stvaranje bojenih materija tipa melanoidina.

Tab.3.14. Povećanje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta (40 [°Bx]) na 80 [°C] u prisustvu 0,2 [%s.m.] cisteina

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak III	5,75	0,0	4 148	0,0	20 170	0,0
120	5,25	-0,50	4 584	+10,5	21 683	+ 7,5
240	5,24	-0,51	4 940	+19,1	22 288	+10,5
360	5,22	-0,53	5 052	+21,8	22 691	+12,5
660	5,20	-0,55	5 181	+24,9	23 639	+17,2
1 620	5,18	-0,57	5 334	+28,6	24 305	+20,5
			$\Delta B_{560} = 6,9 \log \tau - 13,2$		$r = 0,990$	
			$\Delta B_{420} = 5,8 \log \tau - 11,1$		$r = 0,987$	
uzorak III _k	9,00	0,0	4 069	0,0	19 686	0,0
120	6,84	-2,16	4 867	+19,6	21 635	+ 9,9
240	6,64	-2,36	5 078	+24,8	22 442	+14,0
360	6,58	-2,42	5 159	+26,8	23 052	+17,1
1 620	6,49	-2,51	5 355	+31,6	23 978	+21,8
			$\Delta B_{560} = 9,2 \log \tau - 18,3$		$r = 0,991$	
			$\Delta B_{420} = 9,1 \log \tau - 18,3$		$r = 0,982$	

Najveći porast obojenosti je registrovan u onoj reakcionoj sredini kojoj je dodat lizin. U njoj se do kraja posmatranog vremenskog perioda stvori oko 35 [%] više bojenih materija nego u rastvoru neafinisanog C produkta bez dodatka lizina.

Reakcije razgradnje saharoze i redukujućih šećera i reakcije obrazovanja bojenih materija imaju za posledicu smanjenje pH vrednosti sredine. U rastvoru neafinisanog C produkta originalne pH vrednosti (uzorak III) pad pH vrednosti ne prelazi granice registrovane u eksperimentima bez dodatka aminokiselina (oko 0,5 pH jedinice).

Korekcija pH vrednost rastvora na pH = 9,0 natrijum-hidroksidom pruža optimalnije uslove za odigravanje Maillard reakcije. U ovom složenom reakcionom sistemu se time stvara preduslov i za odigravanje drugih reakcija, koje zajedno sa nekim intermedijarnim produktima reakcije obrazovanja melanoidina mogu snažno da povećavaju kiselost rastvora neafinisanog C produkta. U uzorcima III_k je pad pH vrednosti verovatno iz tih razloga mnogo izraženiji, posebno pri aplikaciji aminokiselina kiselog karaktera, kada doseže vrednost i do 3 pH jedinice.

Promena obojenosti rastvora neafinisanog C produkta (40 [°Bx]) na 560 [nm] nakon 1620 [min] dodatkom aminokiselina je prikazana na slici 3.3. Na slici 3.4. je prikazana ista promena na 420 [nm].

3.2.2.0. SMANJENJE OBOJENOSTI NEČISTIH RASTVORA SAHAROZE DELOVANJEM NATRIJUM-SULFITA

Smanjenje obojenosti nečistih rastvora saharoze je ispitivano na uzorcima neafinisanog i afinisanog C produkta sa različitim sadržajem suve materije, a pri dodatku tri različite koncentracije natrijum-sulfita, na temperaturi od 80 [°C]. Efekti su praćeni u odredjenim vremenskim intervalima, u periodu od 360 [min].



Sl.3.3. Promena obojenosti (ΔB) rastvora neafinisanog C produkta (40 [°Bx]) na 560 [nm] u prisustvu aminokiselina nakon 1620 [min]



Sl.3.4. Promena obojenosti (ΔB) rastvora neafinisanog C produkta (40 [°Bx]) na 420 [nm] u prisustvu aminokiselina nakon 1620 [min]

3.2.2.1. Uticaj sadržaja suve materije rastvora neafinisanog C produkta na smanjenje obojenosti delovanjem natrijum-sulfita

Uticaj sadržaja suve materije rastvora neafinisanog C produkta na smanjenje obojenosti natrijum-sulfitom je ispitivano na rastvorima sadržaja suve materije 20, 40 i 60 [°Bx] i sa koncentracijama natrijum-sulfita: 0,075, 0,100 i 1,000 [%/s.m.].

Rezultati u tabelama predstavljaju sredju vrednost od četiri paralelna odredjivanja.

Tab.3.15. Smanjenje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta (20 [°Bx]) dodatkom 0,075 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak II	6,67	0,0	2 275	0,0	11 413	0,0
15	7,46	+0,79	2 066	- 9,2	10 643	-6,8
30	7,48	+0,81	1 966	-13,6	10 546	-7,6
60	7,62	+0,95	2 007	-11,8	10 623	-6,9
120	7,42	+0,75	1 948	-14,4	10 525	-7,8
180	7,40	+0,73	1 928	-15,2	10 489	-8,1
240	7,14	+0,47	1 967	-13,5	10 306	-9,7
300	7,29	+0,62	1 870	-17,8	10 409	-8,8
360	7,14	+0,47	1 908	-16,1	10 340	-9,4

Promena parametara rastvora neafinisanog C produkta (pripremljenog od uzorka II) od 20, 40 i 60 [°Bx] dodatkom 0,075 [%/s.m.] natrijum-sulfita je prikazana u tabelama 3.15, 3.16. i 3.17.

Tab.3.16. Smanjenje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta (40 [°Bx]) dodatkom 0,075 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak II	6,77	0,0	2 391	0,0	12 127	0,0
15	7,49	+0,72	2 121	-11,3	11 221	-7,5
30	7,49	+0,72	2 085	-12,8	11 213	-7,5
60	7,49	+0,72	2 066	-13,6	11 115	-8,4
120	7,52	+0,75	2 026	-15,3	11 056	-8,8
180	7,51	+0,74	2 026	-15,3	11 076	-8,7
240	7,33	+0,56	2 046	-14,4	11 036	-9,0
300	7,45	+0,68	2 066	-13,6	11 056	-8,8
360	7,38	+0,61	2 048	-14,4	11 306	-6,8

Dodatkom 0,075 [%/s.m.] natrijum-sulfita u rastvorima neafinisanog C produkta dolazi do povećanja pH vrednosti u proseku za oko 0,7 pH jedinica, bez obzira na sadžaj suve materije polaznog rastvora. Porast ovog parametra je očekivana posledica aplikacije soli baznog karaktera. Promena pH vrednosti u pojedinim vremenskim intervalima, medjutim, nije identična u svim serijama ispitivanja. U razblaženijim rastvorima (20 i 40 [°Bx]) se registruje nešto veća baznost odmah nakon 15 [min] nego u rastvoru od 60 [°Bx]. Ova pojava je verovatno posledica boljeg rastvaranja natrijum-sulfita u rastvorima niže koncentracije suve materije.

Potvrdu o prihvatljivost ove postavke daju i rezultati promene obojenosti rastvora. Pad obojenosti u rastvorima sa nižom koncentracijom suve materije brže dostiže nivo vrednosti uzročno vezane sa dodatkom određene koncentracije natrijum-sulfita.

Tab.3.17. Smanjenje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta (60 [°Bx]) dodatkom 0,075 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak II	6,75	0,0	2 400	0,0	11 794	0,0
15	7,39	+0,64	2 164	- 9,8	10 980	- 6,9
30	7,42	+0,66	2 144	-10,7	10 968	- 7,0
60	7,46	+0,71	2 079	-13,4	10 697	- 9,3
120	7,50	+0,75	2 065	-14,0	10 662	- 9,6
180	7,52	+0,77	2 039	-15,0	10 862	- 7,9
240	7,50	+0,75	1 966	-18,1	10 792	- 8,5
300	7,47	+0,72	1 920	-20,0	10 626	- 9,9
360	7,48	+0,73	1 949	-18,8	10 544	-10,6

Tab.3.18. Smanjenje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta (20 [°Bx]) dodatkom 0,100 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak I	7,16	0,0	1 767	0,0	7 497	0,0
15	8,12	+0,96	1 361	-23,0	6 455	-13,9
30	8,12	+0,96	1 424	-19,4	6 537	-12,8
60	8,13	+0,97	1 468	-16,9	6 732	-10,2
120	8,12	+0,96	1 462	-17,3	6 374	-15,0
180	8,14	+0,98	1 385	-21,6	6 650	-11,3
240	7,98	+0,82	1 314	-25,6	6 485	-13,5
300	7,94	+0,78	1 332	-24,6	6 590	-12,1
360	7,96	+0,80	1 410	-20,2	6 365	-15,1

Za uporedjenje efekta dodatka 0,075 [%/s.m.] natrijum-sulfita rastvorima neafinisanog C produkta odabrane su srednje vrednosti promene boje (ΔB) u rastvorima sa različitim sadržajem suve materije. Analizom varijanse /Hadživuković, 1973./ je utvrđeno, da na pragu značajnosti od $\alpha = 0,01$ ne postoji statistički značajna razlika između srednjih vrednosti promene obojenosti u rastvorima od 20, 40 i 60 [$^{\circ}$ Bx].

Natrijum-sulfit u koncentraciji od 0,075 [%/s.m.] smanji obojenost rastvora neafinisanog C produkta za oko 14 [%] kada se ona određuje na 560 [nm], odn. za oko 8 [%] na 420 [nm].

Promene parametara rastvora neafinisanog C produkta (pripremljenog od uzorka I) od 20, 40 i 60 [$^{\circ}$ Bx], dodatkom 0,100 [%/s.m.] natrijum-sulfita su prikazane u tabelama 3.18, 3.19. i 3.20.

Tab.3.19. Smanjenje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta (40 [$^{\circ}$ Bx]) dodatkom 0,100 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak I	7,32	0,0	1 767	0,0	7 497	0,0
15	8,31	+0,99	1 421	-19,6	6 516	-13,1
30	8,30	+0,98	1 477	-16,4	6 615	-11,8
60	8,31	+0,99	1 470	-16,8	6 646	-11,4
120	8,30	+0,98	1 453	-17,8	6 564	-12,4
180	8,41	+1,00	1 372	-22,4	6 467	-13,7
240	8,14	+0,82	1 357	-23,2	6 515	-13,1
300	8,16	+0,84	1 319	-25,4	6 340	-15,4
360	8,22	+0,90	1 410	-20,2	6 729	-10,2

Rezultati ovih ispitivanja sa 0,100 [%/s.m.] natrijum-sulfita potvrđuju one zakonitosti koje su proizašle iz rezultata prethodnih ispitivanja sa dodavanjem 0,075 [%/s.m.] natrijum-sulfita. Povećana koncentracija natrijum-sulfita ima za posledicu i veću promenu pH vrednosti u rastvorima. Porast pH vrednosti u proseku iznosi oko 0,9 pH jedinica i ne razlikuje se značajnije u rastvorima sa različitim sadržajem suve materije.

Tab.3.20. Smanjenje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta (60 [°Bx]) dodatkom 0,100 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak I	7,24	0,0	1 722	0,0	7 794	0,0
15	7,99	+0,75	1 536	-10,8	7 022	- 9,9
30	7,96	+0,72	1 496	-13,1	6 976	-10,5
60	8,02	+0,78	1 452	-15,7	6 890	-11,6
120	8,15	+0,91	1 412	-18,0	6 906	-11,4
180	8,06	+0,82	1 378	-20,0	6 921	-11,2
240	8,04	+0,80	1 412	-18,0	7 030	- 9,8
300	7,99	+0,75	1 342	-22,1	6 944	-10,9
360	8,07	+0,83	1 273	-26,1	6 960	-10,7

Smanjenje obojenosti, kao posledica prevodjenja bojnih materija u manje obojene ili neobojene oblike dodavanjem ove koncentracije natrijum-sulfita, iznosi na 560 [nm] u proseku oko 20 [%], a na 420 [nm] oko 12 [%]. Efekti smanjenja obojenosti dobijeni u rastvorima neafinisanog C produkta od 20, 40 i 60 [°Bx], ni u ovoj seriji ispitivanja ne pokazuju statistički signifikantnu razliku na pragu značajnosti $\alpha = 0,01$.

Rastvor neafinisanog C produkta od 20, 40 i 60 [°Bx] za treću seriju ispitivanja je pripremljen od uzorka I neafinisanog C produkta. Rezultati dobijeni dodatkom 1,000 [%/s.m.] natrijum-sulfita su prikazani u tabelama 3.21, 3.22. i 3.23.

Tab.3.21. Smanjenje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta (20 [°Bx]) dodatkom 1,000 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak I	7,05	0,0	1 714	0,0	7 321	0,0
15	8,48	+1,43	1 275	-25,6	6 358	-12,8
30	8,47	+1,42	1 283	-25,1	6 435	-12,1
60	8,45	+1,40	1 222	-28,7	6 314	-13,8
120	8,54	+1,49	1 197	-30,2	6 341	-13,4
180	8,48	+1,43	1 194	-30,3	6 295	-14,0
240	8,42	+1,37	1 178	-31,3	6 191	-15,4
300	8,45	+1,40	1 169	-31,8	6 172	-15,7
360	8,33	+1,28	1 157	-32,5	6 062	-17,2

Statističkim metodama su upoređeni i ovi rezultati dobijeni u rastvorima neafinisanog C produkta nakon dodatka 1,000 [%/s.m.] natrijum-sulfita. Na pragu značajnosti od $\alpha = 0,01$ ne postoji zavisnost ni promene pH vrednosti, ni promene obojenosti rastvora od sadržaja suve materije. Smanjenje sadržaja bojnih materija se u proseku kreće oko vrednosti 28 [%] kada se određuje na 560 [nm], odn. oko vrednosti 14 [%] na 420 [nm]. Natrijum-sulfit u koncentraciji od 1,000 [%/s.m.] povećava pH vrednost rastvora u proseku za 1,4 jedinice.

Tab.3.22. Smanjenje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta (40 [°Bx]) dodatkom 1,000 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak I	7,03	0,0	1 767	0,0	7 495	0,0
15	8,34	+1,31	1 476	-16,7	6 836	- 8,8
30	8,28	+1,25	1 382	-21,8	6 731	-10,2
60	8,42	+1,39	1 311	-25,8	6 626	-11,6
120	8,55	+1,52	1 230	-30,4	6 446	-14,0
180	8,46	+1,43	1 248	-29,4	6 461	-13,8
240	8,44	+1,41	1 239	-29,9	6 348	-15,3
300	8,45	+1,42	1 241	-29,8	6 401	-14,6
360	8,48	+1,45	1 195	-32,4	6 236	-16,8

Tab.3.23. Smanjenje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta (60 [°Bx]) dodatkom 1,000 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak I	6,69	0,0	1 740	0,0	7 501	0,0
15	7,72	+1,03	1 516	-12,9	7 051	- 6,0
30	7,59	+0,90	1 352	-22,3	6 706	-10,6
60	7,91	+1,22	1 298	-25,4	6 533	-12,9
120	8,11	+1,42	1 241	-28,7	6 466	-13,8
180	8,14	+1,45	1 228	-29,4	6 196	-17,4
240	8,14	+1,45	1 263	-27,4	6 316	-15,8
300	8,16	+1,47	1 112	-36,1	6 293	-16,1
360	8,17	+1,48	1 140	-34,5	6 151	-18,0

3.2.2.2. Uticaj sadržaja suve materije rastvora
afinisanog C produkta na smanjenje o-
bojenosti delovanjem natrijum-sulfita

Uticaj sadržaja suve materije rastvora afinisanog C produkta na smanjenje obojenosti delovanjem natrijum-sulfita je ispitivan na rastvorima sa istim sadržajem suve materije i sa istim koncentracijama natrijum-sulfita kao i u prethodnim serijama, koji su realizovani na rastvorima neafinisanog C produkta. Promena parametara je praćena u odredjenim intervalima vremena do 360 [min] na 80 [°C].

Smanjenje obojenosti rastvora afinisanog C produkta (pripremljenih od uzorka II) sa sadržajem suve materije 20, 40 i 60 [°Bx] pri dodatku 0,075 [%/s.m.] natrijum-sulfita je prikazano u tabelama 3.24., 3.25. i 3.26.

Tab.3.24. Smanjenje obojenosti rastvora afinisanog C produkta
(20 [°Bx]) dodatkom 0,075 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak II	6,83	0,0	964	0,0	4 639	0,0
15	7,70	+0,87	840	-12,9	4 314	- 7,0
30	7,63	+0,80	856	-11,2	4 268	- 8,0
60	7,68	+0,85	801	-16,9	4 245	- 8,5
120	7,60	+0,77	830	-13,9	4 217	- 9,1
180	7,49	+0,66	820	-14,9	4 180	- 9,9
240	7,45	+0,62	790	-18,0	4 138	-10,8
300	7,48	+0,65	774	-19,7	4 147	-10,6
360	7,23	+0,56	772	-19,9	4 138	-10,8

Tab.3.25. Smanjenje obojenosti rastvora afinisanog C produkta
(40 [°Bx]) dodatkom 0,075 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak II	7,00	0,0	945	0,0	4 592	0,0
15	7,72	+0,72	829	-12,3	4 271	- 7,0
30	7,80	+0,80	791	-16,3	4 263	- 7,2
60	7,70	+0,70	800	-15,4	4 195	- 8,6
120	7,72	+0,72	781	-17,4	4 243	- 7,6
180	7,70	+0,70	765	-19,0	4 062	-11,2
240	7,67	+0,67	778	-17,7	4 205	- 8,4
300	7,65	+0,65	772	-18,3	4 089	-10,9
360	7,56	+0,56	778	-17,7	4 058	-11,6

Tab.3.26. Smanjenje obojenosti rastvora afinisanog C produkta
(60 [°Bx]) dodatkom 0,075 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak II	6,89	0,0	991	0,0	4 657	0,0
15	7,48	+0,59	924	- 6,8	4 331	-7,0
30	7,48	+0,59	878	-11,4	4 321	-7,2
60	7,57	+0,68	859	-13,3	4 284	-8,0
120	7,64	+0,75	849	-14,3	4 266	-8,4
180	7,67	+0,78	849	-14,3	4 263	-8,5
240	7,65	+0,76	830	-16,2	4 199	-9,8
300	7,74	+0,85	798	-19,5	4 215	-9,5
360	7,64	+0,75	798	-19,5	4 196	-9,9

Promena pH vrednosti ne pokazuje značajnije razlike u rastvorima afinisanog C produkta u funkciji sadržaja suve materije polaznog rastvora. Dodatkom 0,075 [%/s.m.] natrijum-sulfita pH vrednost rastvora se poveća u proseku za 0,7 jedinica. Ovo povećanje je identično sa povećanjem pH vrednosti rastvora neafinisanog C produkta pri dodatku iste koncentracije sulfita.

Promena obojenosti (ΔB) je i u ovim ispitivanjima registrovana u osam tačaka u intervalu vremena do 360 [min]. Taj pokazatelj se tokom posmatranog vremena ne menja znatnije, te su njegove srednje vrednosti uzete za osnovu uporedjenja: Smanjenje boje u rastvoru afinisanog C produkta od 20 [°Bx] iznosi 15,9 [%], u rastvoru od 40 [°Bx] 16,8 [%], a u rastvoru od 60 [°Bx] 14,4 [%] na 560 [nm]. Kada se boja odredjuje na 420 [nm] smanjenje obojenosti u rastvoru od 20 [°Bx] postiže nivo od 9,3 [%], u rastvoru 40 [°Bx] 9,1 [%], a u rastvoru sa 60 [°Bx] 8,5 [%]. Uporedjenjem ovih podataka statističkim metodama, utvrđeno je da na pragu značajnosti od $\alpha = 0,01$ ne postoji signifikantna razlika u efektima smanjenja obojenosti postignutim u rastvorima različitog sadržaja suve materije. Shodno tome, ona količina bojenih materija koja se dodatkom 0,075 [%/s.m.] natrijum-sulfita prevede u manje obojene ili neobojene oblike, može izraziti kao smanjenje boje rastvora na 560 [nm] u visini od oko 16 [%], odn. na 420 [nm] od oko 9 [%].

Tabele 3.27., 3.28. i 3.29. sadrže rezultate ispitivanja smanjenja obojenosti rastvora afinisanog C produkta od 20, 40 i 60 [°Bx]. Rastvori su pripremljeni od uzorka I afinisanog C produkta, kojima je dodat 0,100 [%/s.m.] natrijum-sulfita.

Veća koncentracija natrijum-sulfita u rastvoru afinisanog C produkta izaziva izraženije promene, ali se one temelje na istovetnim zakonitostima koje su već markirane u tumačenjima rezultata prethodnih eksperimenata.

Tab.3.27. Smanjenje obojenosti rastvora afinisanog C produkta
(20 [°Bx]) dodatkom 0,100 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak I	7,13	0,0	671	0,0	2 822	0,0
15	8,05	+0,92	579	-13,7	2 500	-11,4
30	8,00	+0,87	581	-13,4	2 483	-12,0
60	8,06	+0,93	577	-14,0	2 495	-11,6
120	7,91	+0,78	529	-21,2	2 503	-11,3
180	8,06	+0,93	515	-23,2	2 435	-13,7
240	7,80	+0,67	542	-19,2	2 481	-12,1
300	7,83	+0,70	533	-20,5	2 492	-11,7
360	7,89	+0,76	544	-18,9	2 461	-12,8

Tab.3.28. Smanjenje obojenosti rastvora afinisanog C produkta
(40 [°Bx]) dodatkom 0,100 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak I	7,30	0,0	653	0,0	2 715	0,0
15	8,19	+0,89	563	-13,9	2 578	- 5,0
30	8,20	+0,90	550	-15,8	2 442	-10,0
60	8,23	+0,93	540	-17,3	2 442	-10,0
120	8,26	+0,96	536	-17,9	2 442	-10,0
180	8,19	+0,89	557	-14,7	2 354	-13,3
240	8,17	+0,87	513	-21,4	2 438	-10,2
300	8,16	+0,86	534	-18,2	2 377	-12,4
360	8,14	+0,84	523	-20,0	2 332	-14,1

Tab.3.29. Smanjenje obojenosti rastvora afinisanog C produkta (60 [°Bx]) dodatkom 0,100 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak I	6,82	0,0	585	0,0	2 807	0,0
15	7,63	+0,81	518	-11,5	2 644	- 5,8
30	7,59	+0,77	497	-15,0	2 532	- 9,8
60	7,75	+0,93	482	-17,6	2 523	-10,1
120	7,73	+0,91	487	-16,7	2 498	-11,0
180	7,72	+0,90	484	-17,2	2 543	- 9,4
240	7,70	+0,88	474	-19,0	2 532	- 9,8
300	7,76	+0,94	467	-20,1	2 560	- 8,8
360	7,68	+0,86	455	-22,2	2 487	-11,4

Povećanje pH vrednosti rastvora nakon dodatka 0,100 [%/s.m.] se kreće oko prosečne vrednosti od oko 0,9 jedinica pH, a ne razlikuje se za rastvore sa različitim sadržajem suve materije, niti odsupa od vrednosti koja je utvrđena u rastvorima neafinisanog C produkta.

Smanjene obojenosti rastvora afinisanog C produkta pri dodatku 0,100 [%/s.m.] natrijum-sulfita u rastvoru od 20 [°Bx] iznosi u proseku 18,0 [%], u rastvorima od 40 i 60 [°Bx] 17,4 [%] na 560 [nm]. Na 420 [nm] boja rastvora od 20 [°Bx] se u odnosu na polaznu vrednost smanji za 12,1 [%], kod rastvora od 40 [°Bx] za 10,6 [%], a kod rastvora od 60 [°Bx] za 9,5 [%]. Ove promene obojenosti (ΔB) se po rezultatima statističke analize medjusobno ne razlikuju značajno ($\alpha = 0,01$) za rastvore sa različitim sadržajem suve materije. Prosečna vrednost ΔB na 560 [nm] (17,6 [%]) je pak značajno veća od prosečne vrednosti na 420 [nm] (10,7 [%]).

Tab. 3.30. Smanjenje obojenosti rastvora afinisanog C produkta
(20 [°Bx]) dodatkom 1,000 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak I	7,22	0,0	616	0,0	2 525	0,0
15	8,58	+1,36	459	-25,5	2 211	-12,4
30	8,56	+1,34	454	-26,3	2 211	-12,4
60	8,58	+1,36	449	-27,1	2 192	-13,2
120	8,58	+1,36	414	-32,8	2 238	-11,4
180	8,52	+1,30	430	-30,2	2 154	-14,7
240	8,55	+1,33	425	-31,0	2 147	-15,0
300	8,47	+1,25	400	-35,1	2 126	-15,8
360	8,47	+1,25	406	-34,1	2 116	-16,2

Tab. 3.31. Smanjenje obojenosti rastvora afinisanog C produkta
(40 [°Bx]) dodatkom 1,000 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak I	7,29	0,0	653	0,0	2 715	0,0
15	8,58	+1,29	499	-23,6	2 473	- 8,9
30	8,60	+1,31	475	-27,3	2 426	-10,6
60	8,63	+1,34	465	-28,8	2 354	-13,3
120	8,63	+1,34	474	-27,4	2 418	-10,9
180	8,66	+1,37	460	-29,6	2 354	-13,3
240	8,68	+1,39	448	-31,4	2 318	-14,6
300	8,71	+1,42	445	-31,8	2 325	-14,4
360	8,64	+1,35	436	-33,2	2 287	-15,8

Tab.3.32. Smanjenje obojenosti rastvora afinisanog C produkta (60 [°Bx]) dodatkom 1,000 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak I	7,20	0,0	591	0,0	2 657	0,0
15	8,11	+0,91	500	-15,4	2 466	- 7,2
30	8,25	+1,05	450	-23,8	2 296	-13,6
60	8,41	+1,21	418	-29,2	2 298	-13,5
120	8,63	+1,43	431	-27,1	2 320	-12,7
180	8,65	+1,45	423	-28,4	2 205	-17,0
240	8,64	+1,44	416	-29,7	2 259	-15,0
300	8,62	+1,42	409	-30,8	2 267	-14,7
360	8,64	+1,44	398	-32,7	2 264	-14,8

U tabelama 3.30., 3.31. i 3.32. su prikazani rezultati ispitivanja smanjenja obojenosti rastvora afinisanog C produkta (pripremljenih od uzorka I) sadžaja suve materije 20, 40 i 60 [°Bx], sa dodatkom 1,000 [%/s.m.] natrijum-sulfita.

Posmatrajući rezultate određivanja pH vrednosti rastvora afinisanog C produkta može se videti, da povećanje koncentracije natrijum-sulfita na 1,000 [%/s.m.] ima za posledicu povećanje baznosti ispitivanih rastvora u proseku za 1,3 pH jedinice nezavisno od promene sadržaja suve materije polaznih rastvora.

Prosečne vrednosti smanjenja obojenosti rastvora usled dodatka 1,000 [%/s.m.] natrijum-sulfita analogno rezultatima prethodnih serija ispitivanja ne pokazuju zavisnost od sadržaja suve materije polaznog rastvora. Smanjenje boje rastvora na 560 [nm] pri ovoj

koncentraciji natrijum-sulfita iznosi u proseku 28,8 [%]. Na 420 [nm] je ta vrednost mnogo manja i iznosi 13,4 [%].

Rezultati ovih ispitivanja sa rastvorima neafinisanog i afinisanog C produkta dosledno potvrđuju postulat, da ni promena pH vrednosti ni promena obojenosti rastvora ne zavisi od polazne koncentracije suve materije rastvora. Ovi parametri se značajno menjaju samo u zavisnosti od koncentracije natrijum-sulfita u rastvoru.

Kada se razmatranjem obuhvate svi rezultati izloženi u ovom poglavlju može se zaključiti, da se rastvori neafinisanog i afinisanog C produkta ponašaju na isti način. Pod istim eksperimentalnim uslovima nema značajne razlike u smanjenju boje rastvora neafinisanog i afinisanog C produkta. Nivo smanjenja boje ovih rastvora dejstvom natrijum-sulfita je verovatno uslovljen definisanjem stanja ravnoteže reakcije sulfita sa bojenim materijama. Povećana koncentracija natrijum-sulfita sve više pomera ravnotežu ka obrazovanju manje obojenih ili neobojenih oblika.

Natrijum-sulfit uočljivo intenzivnije deluje na one bojene materije čije prisustvo definiše boju rastvora na talasnoj dužini do 560 [nm], nego na one koje povećavaju apsorpciju svetlost talasne dužine od 420 [nm].

3.2.2.3. Promena koncentracije natrijum-sulfita tokom smanjivanja obojenosti rastvora neafinisanog C produkta

Promena koncentracije natrijum-sulfita je praćena tokom smanjivanja obojenosti rastvora neafinisanog C produkta (uzorak II) od 40 [°Bx] na 80 [°C]. U rastvore je dodato 0,100, 0,500, 1,000 i 2,000 [%/s.m.] natrijum-sulfita. Parametri su registrovani u odredjenim intervalima u vremenu do 1620 [min]. Rezultati ispitivanja predstavljaju srednje vrednosti od dva paralelna odredjivanja i pri-

kazani su u tabelama 3.33., 3.34., 3.35. i 3.36.

Koncentracija natrijum-sulfita se, u ovim rastvorima neafinisanog C produkta, smanjuje u funkciji vremena. Udeo natrijum-sulfita koja preostaje u rastvorima nakon tretmana (δG_{sul}), u linearnoj je korelaciji sa vremenom reakcije (τ). Jednačine i koeficijenti korelacije koje definišu medjuzavisnost ova dva parametra su dati u tablicama, zajedno sa rezultatima odredjivanja drugih pokazatelja. Visoke vrednosti koeficijenata korelacije, na pragu značajnosti od $\alpha = 0,01$ /Hadživuković, 1973./, su potvrda za opravdanost iskazivanja promene koncentracije sulfita u rastvoru u zavisnosti od vremena reakcije pomoću linearnih funkcija. Uporedjenjem koeficijenata pravca ovih jednačina se može zaključiti, da se koncentracija natrijum-sulfita smanji u jedinici vremena utoliko više, ukoliko je manja njegova polazna koncentracija u rastvoru. Zavisnost udela natrijum-sulfita preostalog nakon tretmana u rastvoru neafinisanog C produkta od vremena reakcije je prikazana na slici 3.5. za različite polazne koncentracije natrijum-sulfita.

Natrijum-sulfit se u početku posmatranog vremenskog perioda verovatno više troši u reakcijama sa bojenim materijama i prekursorima bojenih materija, a kasnije izlazi iz sistema oksidujući se u sulfate. Udeo ove dve reakcije u ukupnom smanjenju koncentracije natrijum-sulfita se raspoloživim analitičkim metodama ne može utvrditi. Iz tih razloga nije nadjena ekzaktna zavisnost izmedju smanjenja koncentracije natrijum-sulfita i promene obojenosti rastvora neafinisanog C produkta.

Na kraju posmatranog vremenskog perioda od 1620 [min] u rastvoru neafinisanog C produkta u koji je dodat 0,100 [%/s.m.] natrijum-sulfita ostane još oko 25 [%] sulfita u slobodnom stanju. Pri polaznoj koncentraciji od 0,500 [%/s.m.] na kraju eksperimenta se u rastvoru nalazi još oko 50 [%] natrijum-sulfita, pri $G_{sul}^0 = 1,000$

Tab.3.33. Promena sadržaja natrijum-sulfita tokom smanjivanja obojenosti rastvora neafinisanog C produkta (40 [°Bx]) dodatkom 0,100 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]	G_{sul} [mg/100g]	δG_{sul} [%]
uzorak II	6,49	0,0	2 534	0,0	13 301	0,0	40,00	0,0
15	7,36	+0,87	2 160	-14,8	12 068	- 9,3	32,60	81,50
180	7,34	+0,85	2 058	-28,8	11 718	-11,9	29,80	74,50
360	7,31	+0,82	2 007	-20,8	11 585	-12,9	23,10	57,80
660	7,10	+0,61	2 007	-20,8	11 718	-11,9	22,20	55,50
1620	6,82	+0,33	2 025	-20,1	11 745	-11,7	9,85	24,60
$\delta G_{sul} = 77,993 - 0,034 \tau$							$r = - 0,977$	

Tab.3.34. Promena sadržaja natrijum-sulfita tokom smanjivanja obojenosti rastvora neafinisanog C produkta (40 [°Bx]) dodatkom 0,500 [%/s.m.] natrijum-sulfita

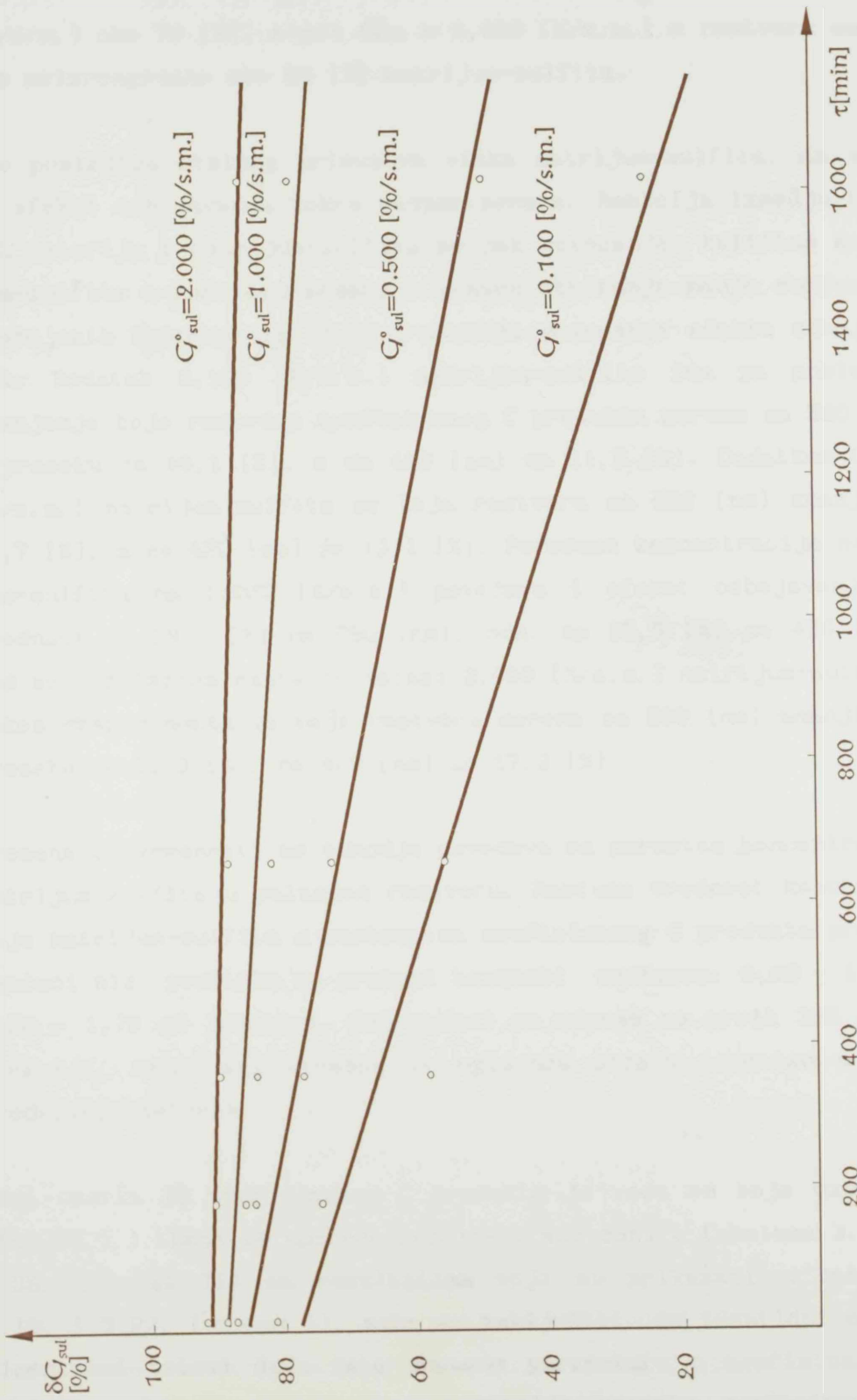
τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]	G_{sul} [mg/100g]	δG_{sul} [%]
uzorak II	6,52	0,0	2 428	0,0	13 288	0,0	200,00	0,0
15	7,75	+1,23	2 044	-15,8	12 079	- 9,1	178,50	89,20
180	7,80	+1,28	1 724	-29,0	11 454	-13,8	172,50	86,20
360	7,74	+1,22	1 826	-24,8	11 455	-13,8	153,90	77,00
660	7,74	+1,22	1 707	-29,7	11 321	-14,8	144,80	72,40
1620	7,72	+1,20	1 838	-24,3	11 406	-14,2	98,00	49,00
$\delta G_{sul} = 88,878 - 0,025 \tau$							$r = - 0,994$	

Tab.3.35. Promena sadržaja natrijum-sulfita tokom smanjivanja obojenosti rastvora neafinisanog C produkta (40 [°Bx]) dodatkom 1,000 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]	G_{sul} [mg/100g]	δG_{sul} [%]
uzorak II	6,64	0,0	2 605	0,0	13 989	0,0	400,00	0,0
15	7,98	+1,34	2 262	-13,2	12 674	- 9,4	350,00	87,50
180	8,07	+1,43	1 902	-27,0	11 982	-14,3	338,40	84,60
360	8,00	+1,36	1 818	-30,2	11 512	-17,7	325,20	83,80
660	7,98	+1,34	1 688	-35,2	11 470	-18,0	326,00	81,50
1620	7,91	+1,27	1 614	-38,0	11 428	-18,3	311,60	77,90
$\delta G_{sul} = 86,142 - 0,005 \tau$				$r = - 0,961$				

Tab.3.36. Promena sadržaja natrijum-sulfita tokom smanjivanja obojenosti rastvora neafinisanog C produkta (40 [°Bx]) dodatkom 2,000 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]	G_{sul} [mg/100g]	δG_{sul} [%]
uzorak II	6,43	0,0	2 006	0,0	10 010	0,0	800,00	0,0
15	8,20	+1,77	1 437	-28,4	8 572	-14,4	736,00	92,00
180	8,25	+1,82	1 352	-32,6	8 341	-16,7	724,00	90,50
360	8,19	+1,76	1 348	-32,8	8 115	-18,9	715,20	89,40
660	8,08	+1,65	1 304	-35,0	8 168	-18,4	705,60	88,20
1620	8,03	+1,60	1 258	-37,3	8 208	-18,0	682,80	85,35
$\delta G_{sul} = 91,280 - 0,004 \tau$				$r = - 0,975$				



Sl.3.5. Promena udela natrijum-sulfita (δC_{sul}) u rastvoru neafinisanog C produkta (40 [°Bx]) u zavisnosti od vremena reakcije (τ)

[%/s.m.] oko 78 [%], a pri $G_{\text{sul}}^{\circ} = 2,000$ [%/s.m.] u rastvoru ostane još neizreagovano oko 85 [%] natrijum-sulfita.

Kao posledica stalnog prisustva viška natrijum-sulfita, ne menja se efekat odbojavanja tokom eksperimenata. Reakcija između bojenih materija i natrijum-sulfita se pak povećanjem količine natrijum-sulfita u rastvoru pomera u pravcu stvaranja manje obojenih i neobojenih komponenata, o čemu svedoči povećanje efekta odbojavanja: Dodatak 0,100 [%/s.m.] natrijum-sulfita ima za posledicu smanjenje boje rastvora neafinisanog C produkta mereno na 560 [nm] u proseku za 19,1 [%], a na 420 [nm] za 11,5 [%]. Dodatkom 0,500 [%/s.m.] natrijum-sulfita se boja rastvora na 560 [nm] smanji za 24,7 [%], a na 420 [nm] za 13,1 [%]. Povećana koncentracija natrijum-sulfita na 1,000 [%/s.m.] povećava i efekat odbojavanja na vrednost od 28,7 [%] na 560 [nm], odn. na 15,5 [%] na 420 [nm]. Kad se u polaznom rastvoru nalazi 2,000 [%/s.m.] natrijum-sulfita, tokom eksperimenta se boja rastvora merena na 560 [nm] smanjila u proseku za 33,3 [%], na 420 [nm] za 17,3 [%].

Promena pH vrednosti se takodje povećava sa porastom koncentracije natrijum-sulfita u polaznom rastvoru. Rastuću vrednost koncentracije natrijum-sulfita u rastvorima neafinisanog C produkta prati i rastući niz podataka o promeni baznosti rastvora: 0,85 - 1,24 - 1,38 - 1,78 pH jedinica. Ovi podaci se odnose na prvih 360 [min] reakcije, nakon kog vremena se uglavnom uočava izvestan pad pH vrednosti rastvora.

Boja uzorka II neafinisanog C produkta je veće od boje uzorka I (tab. 3.1.). Kada se uporede rezultati sadržani u tabelama 3.33. i 3.35. (uzorak II) sa rezultatima koji su prikazani u tabelama 3.19. i 3.22. (uzorak I), može se zaključiti, da identični eksperimentalni uslovi daju iste promene parametara u neafinisanom C produktu. Izvesna kolebanja pokazatelja uzoraka neafinisanog C

produkta koji potiču iz istog tehnološkog procesa nisu od uticaja na efekte koje su praćene tokom ovih ispitivanja.

3.2.2.4. Promena koncentracije natrijum-sulfita tokom smanjivanja obojenosti rastvora afinisanog C produkta

Promena koncentracije natrijum-sulfita je praćena i tokom realizacije eksperimenata sa afinisanim C produktom (uzorak II) u rastvorima od 40 [°Bx] na 80 [°C]. Ispitivane koncentracije natrijum-sulfita i u ovim ispitivanjima su 0,100, 0,500, 1,000 i 2,000 [%/s.m.]. Rezultati odredjivanja pojedinih parametra, u intervalu vremena do 1620 [min], su prikazani u tabelama 3.37., 3.38., 3.39. i 3.40. Vrednosti u tabelama predstavljaju srednje vrednosti od dva paralelna odredjivanja.

Udeo natrijum-sulfita, koja preostaje nakon tretmana (δG_{sul}) u rastvorima afinisanog C produkta, linearno se smanjuje sa produžavanjem vremena reakcije (τ). Jednačine koje definišu tok promene i koeficijenti korelacije su prikazani u tabelama zajedno sa eksperimentalnim rezultatima. Visoke vrednosti koeficijenata korelacije govore o jaćini pretpostavljene linearne medjuzavisnost ova dva parametra na pragu znaćajnosti od $\alpha = 0,01$. Na slici 3.6. je data promena udela natrijum-sulfita u rastvoru afinisanog C produkta u zavisnosti od vremena reakcije. Koeficijenti pravaca linearnih regresija ukazuju na to, da je smanjenje koncentracije natrijum-sulfita u jedinici vremena utoliko izraćenije, ukoliko je manja njegova polazna koncentracija u rastvoru.

Promena udela natrijum-sulfita u rastvorima afinisanog C produkta se ne razlikuje znaćajno od promena u rastvorima neafinisanog C produkta. Na kraju posmatranog vremenskog perioda od 1620 [min] u rastvoru afinisanog C produkta u koji je dodat 0,100 [%/s.m.] natrijum-sulfita ostane još oko 27 [%] sulfita u slobodnom stanju.

Tab.3.37. Promena sadržaja natrijum-sulfita tokom smanjivanja obojenosti rastvora afinisanog C produkta (40 [°Bx]) dodatkom 0,100 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]	G_{sul} [mg/100g]	δG_{sul} [%]
uzorak II	6,72	0,0	974	0,0	4 836	0,0	40,00	0,0
15	7,61	+0,89	848	-12,9	4 546	- 6,0	31,35	78,35
180	7,58	+0,86	820	-15,8	4 135	-14,5	28,50	71,20
360	7,56	+0,84	816	-16,2	4 348	-10,1	24,00	60,00
660	7,26	+0,54	766	-21,4	4 149	-14,2	22,05	55,10
1620	7,20	+0,46	735	-24,5	4 241	-12,3	10,85	27,15
$\delta G_{sul} = 75,745 - 0,031 \tau$ $r = - 0,989$								

Tab.3.38. Promena sadržaja natrijum-sulfita tokom smanjivanja obojenosti rastvora afinisanog C produkta (40 [°Bx]) dodatkom 0,500 [%/s.m.] natrijum-sulfita

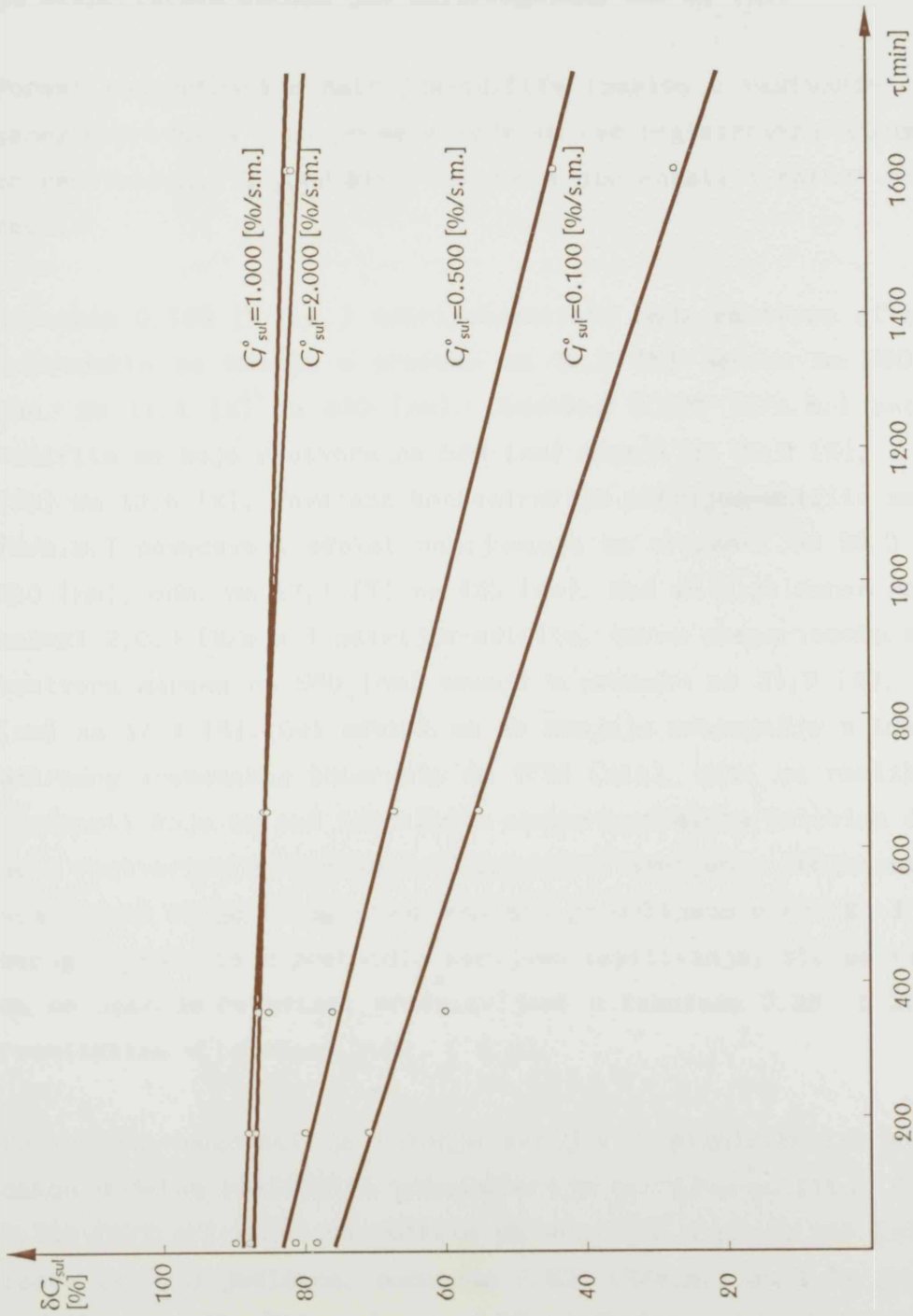
τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]	G_{sul} [mg/100g]	δG_{sul} [%]
uzorak II	6,80	0,0	588	0,0	2 945	0,0	200,00	0,0
15	8,06	+1,26	463	-21,3	2 753	- 6,5	163,60	81,75
180	8,10	+1,30	429	-27,0	2 521	-14,4	160,30	80,25
360	8,08	+1,28	388	-34,0	2 424	-17,7	151,20	75,60
660	8,04	+1,24	412	-29,9	2 510	-14,8	134,60	67,30
1620	7,78	+0,98	418	-28,9	2 508	-14,8	88,00	44,00
$\delta G_{sul} = 83,559 - 0,024 \tau$ $r = - 0,998$								

Tab.3.39. Promena sadržaja natrijum-sulfita tokom smanjivanja obojenosti rastvora afinisanog C produkta (40 [°Bx]) dodatkom 1,000 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]	G_{sul} [mg/100g]	δG_{sul} [%]
uzorak II	6,95	0,0	501	0,0	3 060	0,0	400,00	0,0
15	8,35	+1,40	403	-19,6	2 627	-14,3	359,30	89,80
180	8,31	+1,36	353	-29,5	2 481	-18,9	352,80	88,20
360	8,31	+1,36	332	-33,7	2 537	-17,1	346,60	86,65
660	8,30	+1,35	354	-29,3	2 479	-19,0	340,80	85,20
1620	8,14	+1,19	328	-34,5	2 466	-19,4	325,20	81,30
$\delta G_{sul} = 89,077 - 0,005 \tau$ $r = - 0,982$								

Tab.3.40. Promena sadržaja natrijum-sulfita tokom smanjivanja obojenosti rastvora afinisanog C produkta (40 [°Bx]) dodatkom 2,000 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]	G_{sul} [mg/100g]	δG_{sul} [%]
uzorak II	6,91	0,0	507	0,0	2 828	0,0	800,00	0,0
15	8,50	+1,59	412	-18,7	2 427	-14,2	705,60	88,20
180	8,43	+1,52	349	-31,2	2 367	-16,3	696,00	87,00
360	8,44	+1,53	329	-35,1	2 311	-18,3	684,00	85,00
660	8,44	+1,53	329	-35,1	2 311	-18,3	679,20	84,90
1620	8,38	+1,47	322	-36,5	2 305	-18,5	650,00	81,25
$\delta G_{sul} = 87,552 - 0,004 \tau$ $r = - 0,967$								



Sl.3.6. Promena udela natrijum-sulfita (δC_{sulf}) u rastvoru afinisanog C produkta (40 [°Bx]) u zavisnosti od vremena reakcije (τ)

Pri polaznoj koncentraciji od 0,500 [%/s.m.] na kraju eksperimenta se u rastvoru nalazi još 54 [%] natrijum-sulfita. Pri polaznim koncentracijama natrijum-sulfita od 1,000 i 2,000 [%/s.m.] na kraju eksperimenta ostane još neizreagovano oko 81 [%].

Porast koncentracije natrijum-sulfita izaziva u rastvorima afinisanog C produkta iste promene koje su već registrovane u rastvorima neafinisanog C produkta: smanjenje obojenosti i porast pH vrednosti.

Dodatkom 0,100 [%/s.m.] natrijum-sulfita boja rastvora afinisanog C produkta se smanji u proseku za 18,2 [%] mereno na 560 [nm], odn. za 11,4 [%] na 420 [nm]. Dodatkom 0,500 [%/s.m.] natrijum-sulfita se boja rastvora na 560 [nm] smanji za 28,2 [%], a na 420 [nm] za 13,6 [%]. Povećana koncentracija natrijum-sulfita na 1,000 [%/s.m.] povećava i efekat odbojavanja na vrednost od 29,3 [%] na 560 [nm], odn. na 17,7 [%] na 420 [nm]. Kad se u polaznom rastvoru nalazi 2,000 [%/s.m.] natrijum-sulfita, tokom eksperimenta se boja rastvora merena na 560 [nm] smanji u proseku za 31,3 [%], na 420 [nm] za 17,1 [%]. Ovi efekti se ne menjaju značajnije u toku posmatranog vremenskog intervala do 1620 [min], niti se razlikuju od vrednosti koje su pod identičnim eksperimentalnim uslovima dobijene u rastvorima neafinisanog C produkta. Smanjenje obojenosti u ovom uzorku II je istog nivoa kao što je dobijeno u uzorku I afinisanog C produkta u prethodim serijama ispitivanja, što se vidi kada se uporede rezultati predstavljeni u tabelama 3.28. i 3.31. sa rezultatima u tabelama 3.37. i 3.39.

Porast pH vrednosti je takodje merljiv i signifikantno različit nakon dodatka različitih koncentracija natrijum-sulfita. Dodatkom 0,100 [%/s.m.] natrijum-sulfita pH vrednost u prvih 360 [min] poraste za 0,89 jedinica, dodatkom 0,500 [%/s.m.] za 1,18 jedinica, dodatkom 1,000 [%/s.m.] za 1,37 jedinica, dok dodatak 2,000

[%/s.m.] natrijum-sulfita povećava pH vrednost rastvora za 1,55 jedinica. Nakon 360 [min] registruje se blagi pad pH vrednosti u poredjenju sa ovim prosečnim vrednostima.

Promene parametara koji su praćeni u ovim rastvorima uzorka II ne razlikuju se od promena registrovanih u uzorku I afinisanog C produkta.

3.2.2.5. Uticaj koncentracije natrijum-sulfita na smanjenje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta

Uticaj koncentracije natrijum-sulfita na smanjenje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta će se razmatrati na osnovu rezultata koji su već diskutovani u prethodnim poglavljima i rezultata ispitivanja koji su predstavljeni u ovom poglavlju. Iz prethodnih poglavlja su ovde obuhvaćeni oni rezultati koji su dobijeni u rastvorima neafinisanog C produkta od 40 [°Bx] na 80 [°C] dodatkom različitih koncentracija natrijum-sulfita: 0,075 [%/s.m.] (tab. 3.16.); 0,100 [%/s.m.] (tab. 3.19. i 3.33.); 0,500 [%/s.m.] (tab. 3.34.); 1,000 [%/s.m.] (tab. 3.22. i 3.35.); i 2,000 [%/s.m.] (tab. 3.36.).

Radi utvrdjivanja reproduktivnosti rezultata, u ovoj seriji su ponovljena ispitivanja sa 0,100 i 0,075 [%/s.m.] natrijum-sulfita (tab. 3.41 i 3.42.), a realizovana su i nova sa manjim koncentracijama natrijum-sulfita: 0,050 (tab. 3.43.) 0,025 (tab. 3.44.) i 0,010 [%/s.m.] (tab. 3.45.).

S obzirom da je u ranijim ispitivanjima već utvrdjeno, da se parametri nakon 15 [min] reakcionog vremena ne menjaju bitnije, u ovim serijama ispitivanja su pokazatelji praćeni u odredjenim vremenskim razmacima do 180 [min].

Promena obojenosti i pH vrednosti rastvora i u ovim ispitivanjima ostaje konstantna (u granicama eksperimentalne pogreške) tokom posmatranog vremenskog perioda. Iz tih razloga je opravdano korišćenje srednjih vrednosti ovih parametara za okarakterisanje promena na jednom numeričkom vrednošću.

Nakon dodatka 0,075 i 0,100 [%/s.m.] natrijum sulfita u rastvore neafinisanog C produkta su dobijeni rezultati koji ne odstupaju od onih koji su utvrđeni pri ranijim ispitivanjima sa istim koncentracijama natrijum-sulfita.

Primenom nižih koncentracija natrijum sulfita su još jednom potvrđena dosadašnja opažanja izneta u prethodnim poglavljima. Kao posledica smanjenja koncentracije natrijum-sulfita smanjuje se i ona količina bojenih materija koja se prevodi u nebojene ili manje obojene oblike: Dodatkom 0,050 [%/s.m.] natrijum-sulfita bo-

Tab.3.41. Smanjenje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta (40 [°Bx]) dodatkom 0,100 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak II	6,60	0,0	1 962	0,0	10 138	0,0
15	7,43	+0,83	1 648	-16,0	8 992	-11,3
30	7,42	+0,82	1 640	-16,4	8 942	-11,8
60	7,43	+0,83	1 634	-16,7	8 881	-12,4
120	7,43	+0,83	1 615	-17,7	8 840	-12,8
180	7,48	+0,88	1 540	-21,5	8 709	-14,1

Tab.3.42. Smanjenje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta (40 [°Bx]) dodatkom 0,075 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak II	6,71	0,0	2 046	0,0	10 227	0,0
15	7,48	+0,77	1 803	-11,9	9 373	- 8,4
30	7,49	+0,78	1 793	-12,4	9 342	- 8,4
60	7,50	+0,79	1 785	-12,8	9 221	- 9,8
120	7,54	+0,83	1 768	-13,6	9 185	-10,2
180	7,51	+0,80	1 720	-15,9	9 083	-11,2

Tab.3.43. Smanjenje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta (40 [°Bx]) dodatkom 0,050 [%/s.m.] natrijum-sulfita

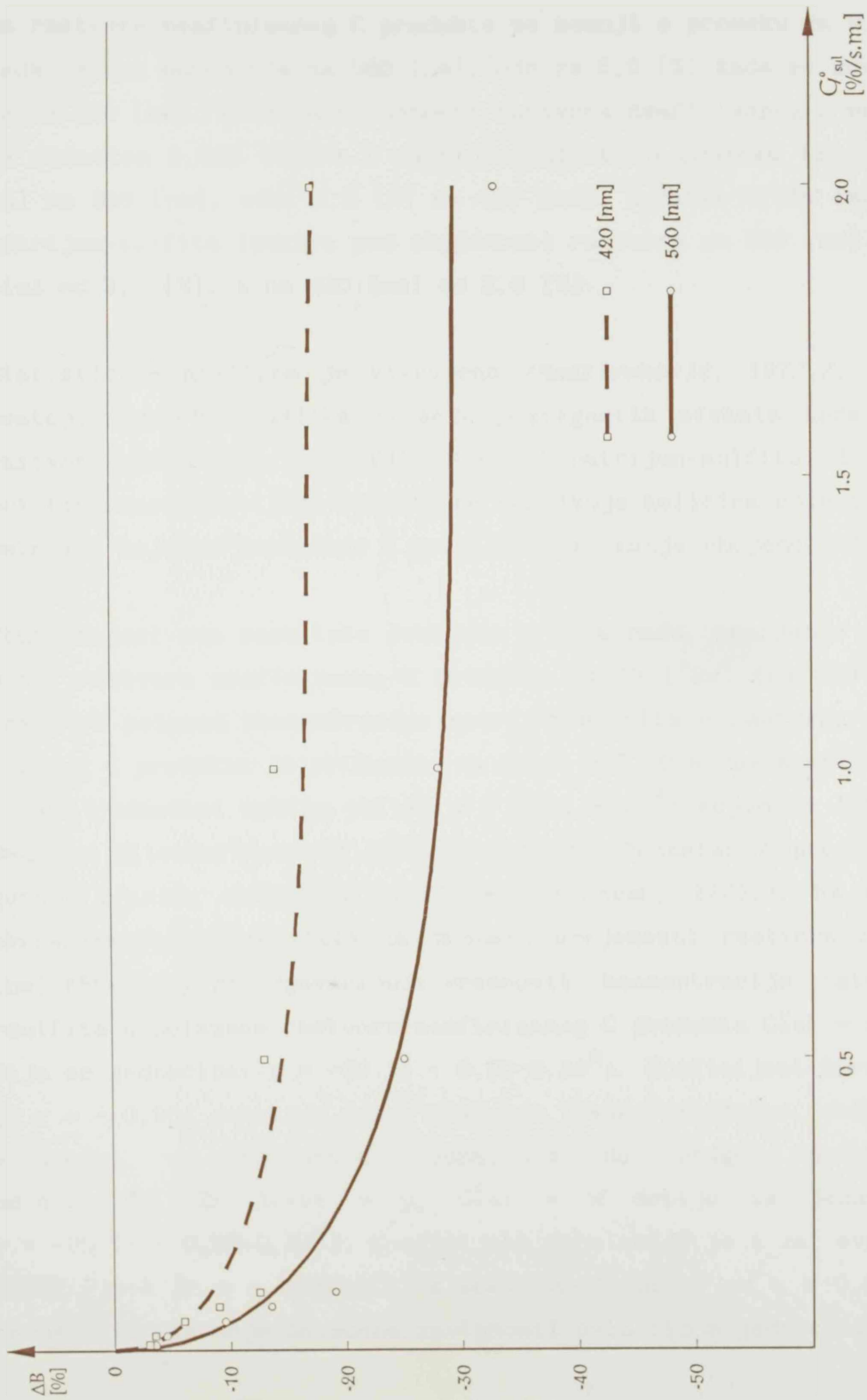
τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak II	6,80	0,0	2 027	0,0	10 072	0,0
15	7,38	+0,58	1 866	- 7,9	9 519	-5,5
30	7,40	+0,60	1 856	- 8,4	9 501	-5,7
60	7,44	+0,64	1 849	- 8,8	9 489	-5,8
120	7,40	+0,60	1 819	-10,3	9 455	-6,1
180	7,45	+0,65	1 792	-11,6	9 376	-6,9

Tab.3.44. Smanjenje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta (40 [°Bx]) dodatkom 0,025 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak II	6,71	0,0	1 879	0,0	9 587	0,0
15	7,08	+0,37	1 797	-4,4	9 282	-3,2
30	7,11	+0,40	1 792	-4,6	9 286	-3,3
60	7,12	+0,41	1 791	-4,7	9 254	-3,5
120	7,13	+0,42	1 787	-4,9	9 244	-3,6
180	7,13	+0,42	1 784	-5,0	9 236	-3,7

Tab.3.45. Smanjenje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta (40 [°Bx]) dodatkom 0,010 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak II	6,67	0,0	1 972	0,0	10 213	0,0
15	6,92	+0,25	1 908	-3,2	9 934	-2,7
30	6,97	+0,30	1 897	-3,8	9 968	-2,4
60	6,93	+0,26	1 898	-3,8	9 867	-3,4
120	6,83	+0,16	1 909	-3,2	9 928	-2,8
180	6,73	+0,06	1 921	-2,6	9 948	-2,6



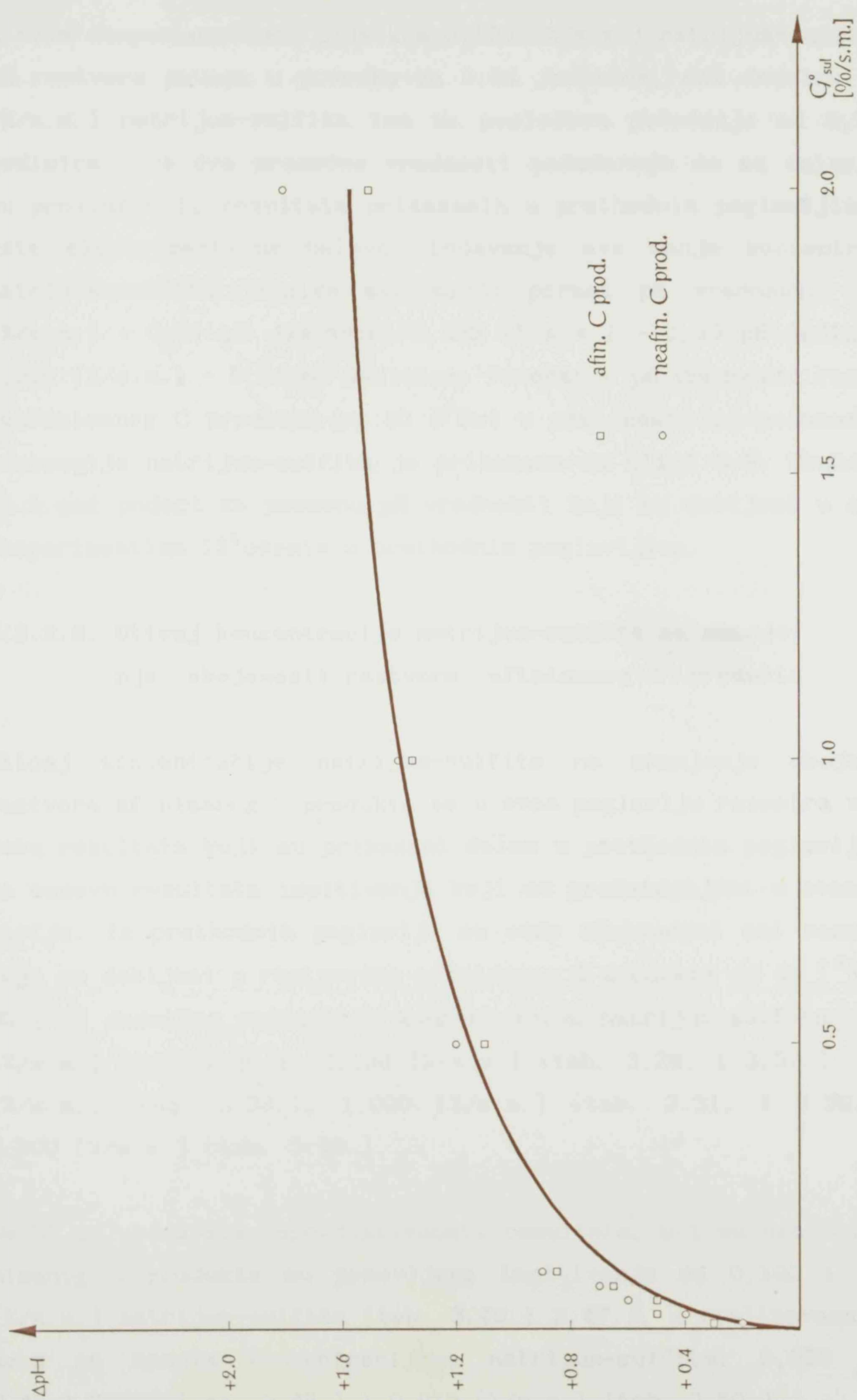
Sl.3.7. Promena obojenosti (ΔB) rastvora neafinisanog C produkta (40 [°Bx]) u zavisnosti od polazne koncentracije natrijum-sulfita (G_{sul}^0)

ja rastvora neafinisanog C produkta se smanji u proseku za 9,4 [%] kada se ona odredjuje na 560 [nm], odn za 6,0 [%] kada se odredjuje na 420 [nm]. Promena obojenosti rastvora neafinisanog C produkta dodatkom 0,025 [%/s.m.] natrijum-sulfita u proseku iznosi 4,7 [%] na 560 [nm], odn. 3,5 [%] na 420 [nm]. Dodatak 0,010 [%/s.m.] natrijum-sulfita izaziva pad obojenosti rastvora na 560 [nm] u visini od 3,3 [%], a na 420 [nm] od 2,8 [%].

Statističkom analizom je utvrđeno /Hadživuković, 1973./, da ne postoji značajna razlika između postignutih efekata kada se u rastvor doda 0,025 ili 0,010 [%/s.m.] natrijum-sulfita, i da se pri tim koncentracijama sulfita ne razlikuje količina onih bojenih materija koje su prevedene u nebojene ili manje obojene oblike.

Obuhvatajući sve rezultate dobijene u ovom radu, smanjenje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta od 40 [°Bx] (na 560 i 420 [nm]) od polazne koncentracije natrijum-sulfita u rastvoru neafinisanog C produkta je prikazano na slici 3.7. Ova zavisnost se pokorava jednačini opšteg oblika $y = A (1 - ab^x)$ kojom je iskazana Baule - Mitscherlich-ova kriva zasićenja. Parametar A predstavlja gornju granicu vrednosti kojoj teži y /Svab, 1973./. Na osnovu eksperimentalnih podataka za promenu obojenosti rastvora na 560 [nm] $\Delta B_{560} = y$ za odgovarajuće vrednosti koncentracije natrijum-sulfita u polaznom rastvoru neafinisanog C produkta $G_{sul}^0 = x$, dobija se jednačina: $y = -30 (1 - 0,70 \cdot 0,10^x)$. Koeficijent korelacije $r = -0,961$ dokazuje dobro slaganje eksperimentalno dobijenih vrednosti sa navedenom jednačinom na pragu značajnosti od $\alpha = 0,01$. Za $\Delta B_{420} = y$, $G_{sul}^0 = x$ dobija se jednačina: $y = -20 (1 - 0,65 \cdot 0,44^x)$. Koeficijent korelacije je i za ove podatke visok ($r = -0,921$) i na pragu značajnosti od $\alpha = 0,01$ opravdava izražavanje navedene zavisnosti ovim tipom jednačina.

Povećanje pH vrednosti zbog dodatka alkalne soli je registrovano i



Sl.3.8. Povećanje pH vrednosti (ΔpH) rastvora neafinisanog i afinisanog C produkta (40 [°Bx]) u zavisnosti od polazne koncentracije natrijum-sulfita (C_{sul})

u ovim eksperimentima. Dodatkom 0,100 [%/s.m.] natrijum-sulfita se pH rastvora poveća u proseku za 0,84 jedinice, dok dodatak 0,075 [%/s.m.] natrijum-sulfita ima za posledicu povećanje od 0,79 pH jedinica. Ove dve prosečne vrednosti podudaraju se sa onima koje su proizašle iz rezultata prikazanih u prethodnim poglavljima, za iste eksperimentalne uslove. Dodavanje sve manje koncentracije natrijum-sulfita izaziva sve manji porast pH vrednosti: 0,050 [%/s.m.] - 0,61 pH jedinice, 0,025 [%/s.m.] - 0,40 pH jedinica i 0,010 [%/s.m.] - 0,21 pH jedinice. Povećanje pH vrednosti rastvora neafinisanog C produkta od 40 [°Bx] u zavisnosti od polazne koncentracije natrijum-sulfita je prikazano na slici 3.8. Obuhvaćeni su i oni podaci za promenu pH vrednosti koji su dobijeni u eksperimentima izloženim u prethodnim poglavljima.

3.2.2.6. Uticaj koncentracije natrijum-sulfita na smanjenje obojenosti rastvora afinisanog C produkta

Uticaj koncentracije natrijum-sulfita na smanjenje obojenosti rastvora afinisanog C produkta se u ovom poglavlju razmatra na osnovu rezultata koji su prikazani delom u prethodnim poglavljima i na osnovu rezultata ispitivanja koji su predstavljeni u ovom poglavlju. Iz prethodnih poglavlja su ovde obuhvaćeni oni rezultati koji su dobijeni u rastvorima afinisanog C produkta od 40 [°Bx] na 80 [°C] dodatkom različitih koncentracija natrijum-sulfita: 0,075 [%/s.m.] (tab. 3.25.); 0,100 [%/s.m.] (tab. 3.28. i 3.37.); 0,500 [%/s.m.] (tab. 3.38.); 1,000 [%/s.m.] (tab. 3.31. i 3.39.); i 2,000 [%/s.m.] (tab. 3.40.).

Da bi se utvrdjila reproduktivnosti rezultata, u i sa uzorkom afinisanog C produkta su ponovljena ispitivanja sa 0,100 i 0,075 [%/s.m.] natrijum-sulfita (tab. 3.46 i 3.47.), a realizovana su i nova sa manjim koncentracijama natrijum-sulfita: 0,050 (tab. 3.48.) 0,025 (tab. 3.49.) i 0,010 [%/s.m.] (tab. 3.50.).

Parametri rastvora afinisanog C produkta se ne menjaju bitnije nakon isteka 15 [min] reakcionog vremena, kako je već utvrđeno u ranijim ispitivanjima, te su u ovim serijama pokazatelji praćeni u odredjenim vremenskim razmacima samo do 180 [min].

Promena obojenosti i pH vrednosti rastvora i u ovim ispitivanjima ostaje konstantna (u granicama eksperimentalne pogreške) tokom posmatranog vremenskog perioda. Iz tih razloga su vrednosti dobijene u pojedinim vremenskim razmacima uzete kao ponavljanje i izračunata je njihova srednja vrednost. Dobijene srednje vrednosti parametara se koriste za uporedjenje efekata aplikacije različitih koncentracija natrijum-sulfita.

Dodatak 0,075 i 0,100 [%/s.m.] natrijum-sulfita u rastvorima afinisanog C produkta izaziva promene koje ne odstupaju od onih koje su utvrđene pri ranijim ispitivanjima sa istim koncentracijama natrijum-sulfita.

Tab.3.46. Smanjenje obojenosti rastvora afinisanog C produkta (40 [°Bx]) dodatkom 0,100 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak I	7,02	0,0	554	0,0	2 761	0,0
15	7,81	+0,79	479	-13,5	2 584	- 6,4
30	7,85	+0,83	470	-15,2	2 399	-13,1
60	7,91	+0,89	462	-16,6	2 366	-14,3
120	7,84	+0,82	457	-17,5	2 336	-15,4
180	7,84	+0,82	454	-18,0	2 319	-16,0

Tab.3.47. Smanjenje obojenosti rastvora afinisanog C produkta (40 [°Bx]) dodatkom 0,075 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak I	7,12	0,0	554	0,0	2 791	0,0
15	7,78	+0,66	478	-13,7	2 568	- 8,0
30	7,80	+0,68	466	-15,9	2 552	- 8,6
60	7,80	+0,68	463	-16,4	2 510	-10,1
120	7,78	+0,66	456	-17,7	2 458	-11,9
180	7,78	+0,66	460	-17,0	2 480	-11,1

Tab.3.48. Smanjenje obojenosti rastvora afinisanog C produkta (40 [°Bx]) dodatkom 0,050 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak I	7,00	0,0	519	0,0	2 741	0,0
15	7,52	+0,52	441	-15,0	2 552	-6,9
30	7,53	+0,53	430	-17,1	2 498	-8,9
60	7,52	+0,52	429	-17,3	2 492	-9,1
120	7,52	+0,52	427	-17,7	2 494	-9,0
180	7,52	+0,52	428	-17,5	2 495	-9,0

Tab.3.49. Smanjenje obojenosti rastvora afinisanog C produkta (40 [°Bx]) dodatkom 0,025 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak I	7,21	0,0	521	0,0	2 695	0,0
15	7,70	+0,49	468	-10,2	2 552	-5,3
30	7,70	+0,49	466	-10,6	2 552	-5,3
60	7,68	+0,47	454	-12,8	2 496	-7,4
120	7,69	+0,48	450	-13,6	2 478	-8,0
180	7,69	+0,48	448	-14,0	2 494	-7,4

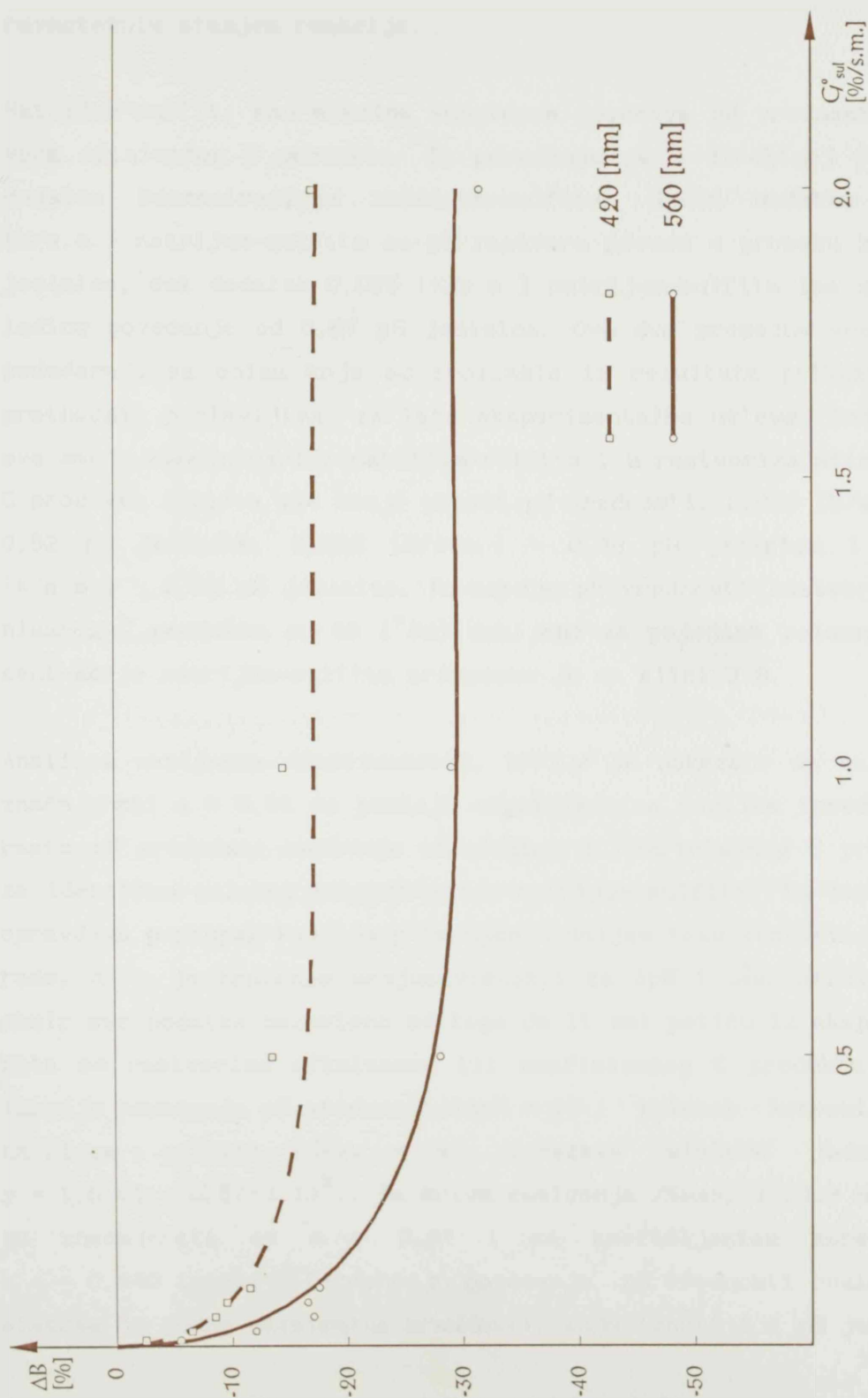
Tab.3.50. Smanjenje obojenosti rastvora afinisanog C produkta (40 [°Bx]) dodatkom 0,010 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak I	6,81	0,0	514	0,0	2 649	0,0
15	7,13	+0,32	494	-3,9	2 596	-2,0
30	7,12	+0,31	484	-5,8	2 575	-2,7
60	7,12	+0,31	485	-5,6	2 577	-2,7
120	7,12	+0,31	483	-6,0	2 578	-2,7
180	7,12	+0,31	484	-5,8	2 574	-2,8

Smanjenje koncentracije natrijum-sulfita ima za posledicu smanjenje one količine bojenih materija koja se prevodi u nebojene ili manje obojene oblike: Dodatkom 0,050 [%/s.m.] natrijum-sulfita boja rastvora afinisanog C produkta opadne u proseku za 16,9 [%] kada se ona odredjuje na 560 [nm], odn za 8,5 [%] kada se odredjuje na 420 [nm]. Promena obojenosti rastvora afinisanog C produkta dodatkom 0,025 [%/s.m.] natrijum-sulfita u proseku iznosi 12,2 [%] na 560 [nm], odn. 6,7 [%] na 420 [nm]. Dodatak 0,010 [%/s.m.] natrijum-sulfita izaziva pad obojenosti rastvora na 560 [nm] u visini od 5,4 [%], a na 420 [nm] od 2,6 [%].

Na slici 3.9. je prikazano smanjenje obojenosti rastvora afinisanog C produkta od 40 [°Bx] (na 560 i 420 [nm]) u zavisnosti od polazne koncentracije natrijum-sulfita. Uzimajući u obzir sve rezultate dobijene u uvom radu, za pojedine ispitivane koncentracije natrijum-sulfita ($G_{sul}^0 = x$) izračunata je promena obojenosti na 560 [nm] ($\Delta B_{560} = y$). Dobijeni podaci pokoravaju se jednačini Baule - Mitscherlich-ove krive zasićenja /Svab, 1973./ kada je ona sledećeg oblika: $y = -30 (1 - 0,60 \cdot 0,03^x)$. Koeficijent korelacije $r = -0,976$ dokazuje dobro slaganje eksperimentalno dobijenih vrednosti sa navedenom jednačinom na pragu značajnosti od $\alpha = 0,01$. Za $\Delta B_{420} = y$, $G_{sul}^0 = x$ dobija se jednačina: $y = -20 (1 - 0,60 \cdot 0,47^x)$. Koeficijent korelacije je i za ove podatke visok ($r = -0,929$) i na pragu značajnosti od $\alpha = 0,01$ opravdava izražavanje navedene zavisnosti ovim tipom jednačina.

Uporedjenjem ovih jednačina sa adekvatnim izrazima za neafinisan C produkt se jasno vidi, da efekat smanjenja obojenosti i u jednom i u drugom slučaju teži maksimalnoj vrednosti od -30 [%] na 560 [nm], odn. vrednosti od -20 [%] na 420 [nm]. Obojenost afinisanog C produkta pri nižim koncentracijama (do 0,5 [%/s.m.]) natrijum-sulfita brže opada nego obojenost neafinisanog C produkta, da bi do kraja eksperimenta postigla iste granične vrednosti definisane



Sl.3.9. Promena obojenosti (ΔB) rastvora afinisanog C produkta (40 [°Bx]) u zavisnosti od polazne koncentracije natrijum-sulfita (G_{sul}^0)

ravnotežnim stanjem reakcije.

Natrijum-sulfit, kao alkalna supstanca povećava pH vrednost rastvora afinisanog C produkta. To povećanje je u direktnoj vezi sa dodatom koncentracijom natrijum-sulfita. Nakon dodatka 0,100 [%/s.m.] natrijum-sulfita se pH rastvora poveća u proseku za 0,83 jedinice, dok dodatak 0,075 [%/s.m.] natrijum-sulfita ima za posledicu povećanje od 0,67 pH jedinica. Ove dve prosečne vrednosti podudaraju sa onima koje su proizašle iz rezultata prikazanih u prethodnim poglavljima, za iste eksperimentalne uslove. Dodavanje sve manje koncentracije natrijum-sulfita i u rastvorima afinisanog C produkta izaziva sve manji porast pH vrednosti: 0,050 [%/s.m.] - 0,52 pH jedinice, 0,025 [%/s.m.] - 0,48 pH jedinica i 0,010 [%/s.m.] - 0,31 pH jedinice. Povećanje pH vrednosti rastvora afinisanog C produkta od 40 [°Bx] dobijeno za pojedine polazne koncentracije natrijum-sulfita prikazano je na slici 3.8.

Analizom varijanse /Hadživuković, 1973./ je dokazano da na pragu značajnosti $\alpha = 0,01$ ne postoji signifikantna razlika između porasta pH vrednosti rastvora afinisanog i neafinisanog C produkta za identičnu polaznu koncentraciju natrijum-sulfita. Ta činjenica opravdava postupak koji je primenjen u daljem toku statističke obrade, a to je traženje medjuzavisnosti za ΔpH i G_{sul}^0 uzimajući u obzir sve podatke nezavisno od toga da li oni potiču iz eksperimenata sa rastvorima afinisanog ili neafinisanog C produkta. Vežu između povećanja pH vrednosti ($\Delta pH = y$) i polazne koncentracije natrijum - sulfita ($G_{sul}^0 = x$) izražava sledeća jednačina: $y = 1,6 (1 - 0,67 \cdot 0,19^x)$. Ta kriva zasićenja /Svab, 1973./ na pragu značajnosti od $\alpha = 0,01$ i sa koeficijentom korelacije $r = - 0,940$ izražava tendenciju povećanja pH vrednosti reakcionog sistema do jedne maksimalne vrednosti, koja iznosi 1,6 pH jedinica.

3.2.3.0. SMANJENJE OBOJENOSTI NEČISTIH RASTVORA SAHAROZE DELOVANJEM VODONIK-PEROKSIDA

Smanjenje obojenosti nečistih rastvora saharoze vodonik-peroksidom je ispitivano na rastvorima neafinisanog i afinisanog C produkta od 40 [°Bx] na 80 [°C]. Koncentracije vodonik-peroksida su odabrane proporcionalno koncentracijama natrijum-sulfita primenjenih u prethodnim ispitivanjima. Vodonik-peroksidom sadržanim u odabranim koncentracijama od 0,536; 0,268; 0,134 i 0,013 [%/s.m.] bi se teorijski mogle oksidisati one količine natrijum-sulfita koje se nalaze u rastvorima koncentracije 2,000; 1,000; 0,500; 0,050 i 0,007 [%/s.m.].

Rezultati prikazani u tabelama ovog poglavlja predstavljaju srednju vrednost od dva paralelna odredjivanja.

3.2.3.1. Uticaj koncentracije vodonik-peroksida na smanjenje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta

Uticaj dodatih koncentracija vodonik-peroksida na smanjenje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta je ispitivano na uzorku III. Efekti izazvani delovanjem vodonik-peroksida su praćeni u odredjenim vremenskim intervalima do 180 [min]. Rezultati ispitivanja su prikazani u tabelama 3.51., 3.52., 3.53. i 3.54.

Dodatak vodonik-peroksida u koncentraciji od 0,536 [%/s.m.] (tab. 3.51.) smanjuje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta. U vremenu do 60 [min] raste količina onih bojenih materija koje su oksidacijom prevedene u manje obojene ili neobojene oblike. Nakon 60 [min] promena boje rastvora dostiže maksimalnu vrednost od 68,8 [%] na 560 [nm] i 46,2 [%] na 420 [nm]. Daljim temperaturnim tretmanom pad obojenosti rastvora postaje sve manja, i na kraju posmatranog intervala vremena od 180 [min] iznosi 39,9 [%] na

Tab.3.51. Smanjenje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta (40 [°Bx]) dodatkom 0,536 [%/s.m.] vodonik-peroksida

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak III	5,61	0,0	3 903	0,0	17 962	0,0
15	5,26	-0,35	2 300	-41,1	13 430	-25,2
30	4,96	-0,65	1 652	-57,7	10 562	-41,2
60	4,75	-0,86	1 225	-68,6	9 664	-46,2
120	4,12	-1,49	1 717	-56,0	14 316	-20,3
180	3,81	-1,80	2 345	-39,9	15 625	-13,0

Tab.3.52. Smanjenje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta (40 [°Bx]) dodatkom 0,268 [%/s.m.] vodonik-peroksida

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak III	5,63	0,0	3 023	0,0	17 573	0,0
15	5,34	-0,29	2 004	-33,7	14 479	-17,6
30	5,03	-0,60	1 421	-53,0	12 804	-27,1
60	4,83	-0,80	1 139	-62,3	11 165	-36,5
120	4,75	-0,88	1 679	-44,4	14 791	-15,8
180	4,74	-0,89	2 084	-31,1	16 016	- 8,9
240	4,74	-0,89	2 215	-26,7	16 928	- 3,7
300	4,81	-0,92	2 837	- 6,1	17 599	0,0

560 [nm], odn. 13,0 [%] na 420 [nm].

Utica j vodonik-peroksida se manifestuje i padom pH vrednosti rastvora. Kiseli karakter samog reaktanta uzrokuje smanjenje pH vrednosti, time se stvara preduslov za odigravanje drugih hemijskih reakcija čiji produkti takodje mogu biti kiseline. Nakon 180 [min] u rastvoru afinisanog C produkta se pri ovoj koncentraciji vodonik-peroksida registruje pad pH vrednosti za 1,8 pH jedinica.

Na osnovu rezultata dobijenih delovanjem vodonik-peroksida u koncentraciji od 0,536 [%/s.m.] se pretpostavlja, da se celokupna količina vodonik-peroksida utroši u reakciji sa bojenim materijama u odredjenom periodu vremena. Nakon tog vremena se u rastvoru odigravaju reakcije uslovljene visokom temperaturom, što se manifestuje ponovnim obrazovanjem bojenih materija. U cilju utvrdjivanja toka promene parametara u sledećoj seriji ispitivanja (sa 0,268 [%/s.m.] vodonik-peroksida) je vreme reakcije produženo na 300 [min] (tab. 3.52.).

Dodatkom 0,268 [%/s.m.] vodonik-peroksida se maksimalno smanjenje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta takodje postiže nakon 60 [min] i iznosi 62,3 [%] na 560 [nm], i 36,5 [%] na 420 [nm]. U narednim probama, sa dužim vremenom termostatiranja, dolazi do smanjenja obrazovanja leuko oblika bojenih materija. Nakon 180 [min] obojenost je na 560 [nm] manja od polazne za 31,1 [%], a na 420 [nm] za 8,9 [%]. Po isteku vremena od 300 [min] pad obojenosti iznosi 6,1 [%] na 560 [nm], a na 420 [nm] nema promene boje u odnosu na polazni rastvor afinisanog C produkta.

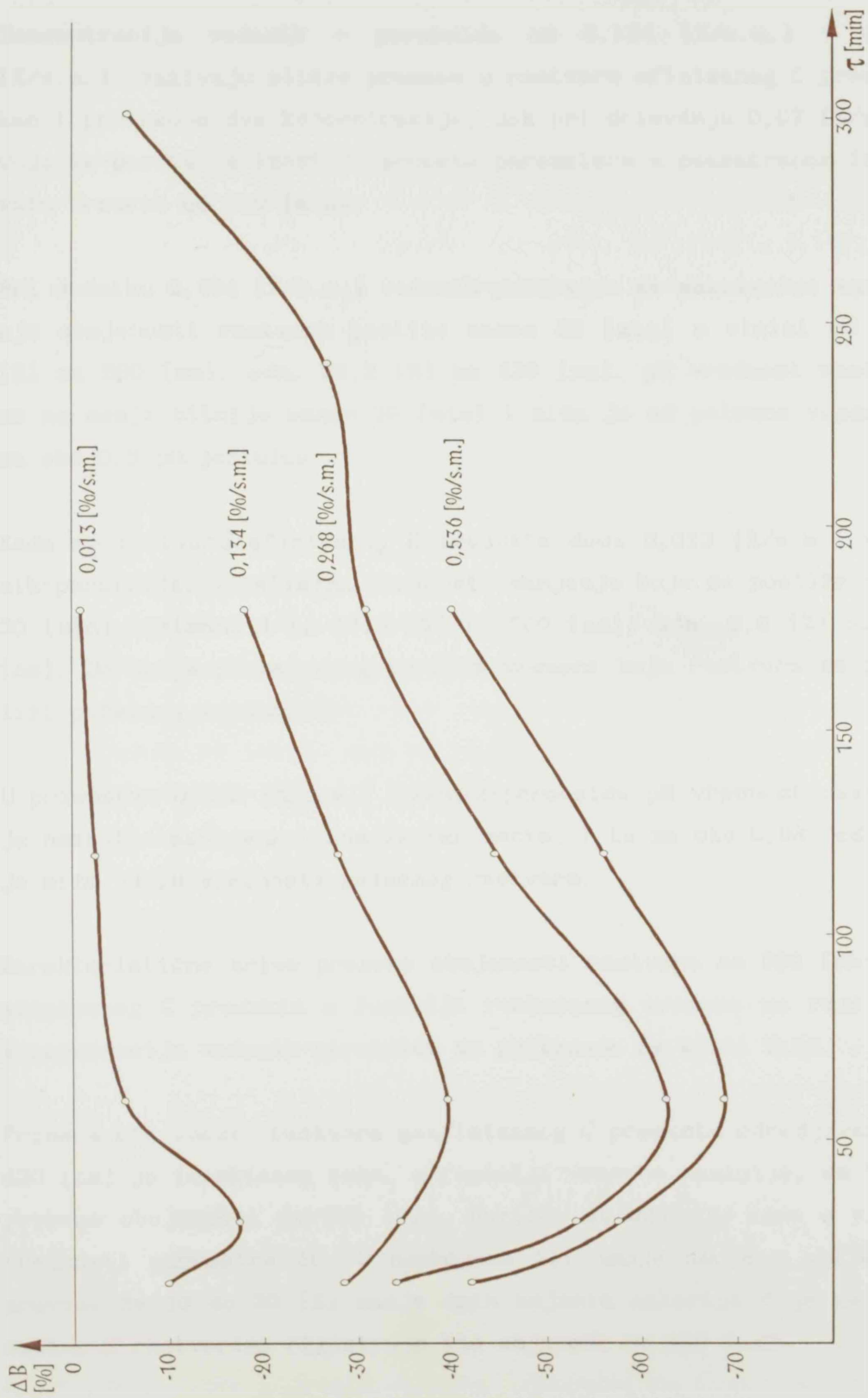
pH vrednost rastvora opada u funkciji vremena reakcije do 60 [min]. Nakon toga se, do kraja 300 [min], promena pH zadržava na vrednosti od oko 0,9 pH jedinica.

Tab.3.53. Smanjenje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta (40 [°Bx]) dodatkom 0,134 [%/s.m.] vodonik-peroksida

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak III	5,58	0,0	3 679	0,0	19 459	0,0
15	5,39	-0,19	2 627	-28,6	16 638	-14,5
30	5,10	-0,48	2 407	-34,6	16 164	-16,9
60	5,04	-0,54	2 227	-39,5	14 740	-24,2
120	5,00	-0,58	2 658	-27,8	17 253	-11,3
180	4,98	-0,60	3 009	-18,2	18 127	- 6,8

Tab.3.54. Smanjenje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta (40 [°Bx]) dodatkom 0,013 [%/s.m.] vodonik-peroksida

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak III	5,62	0,0	3 288	0,0	18 230	0,0
15	5,55	-0,07	2 968	- 9,7	17 829	-2,2
30	5,54	-0,08	2 712	-17,5	17 155	-5,6
60	5,54	-0,08	3 116	- 5,2	17 755	-2,6
120	5,54	-0,08	3 205	- 2,5	18 143	-0,5
180	5,55	-0,07	3 250	- 1,1	18 161	-0,4



Sl.3.10. Promena obojenosti (ΔB) rastvora neafinisanog C produkta (40 °Bx] na 560 [nm] u zavisnosti od vremena reakcije (τ) za različite koncentracije vodonik-peroksida

Koncentracije vodonik - peroksida od 0,134 [%/s.m.] i 0,013 [%/s.m.] izazivaju slične promene u rastvoru afinisanog C produkta kao i prethodne dve koncentracije, dok pri delovanju 0,07 [%/s.m.] vodonik-peroksida izostaju promene parametara u posmatranom intervalu vremena od 300 [min].

Pri dodatku 0,134 [%/s.m.] vodonik-peroksida se maksimalno smanjenje obojenosti rastvora postiže nakon 60 [min] u visini od 39,5 [%] na 560 [nm], odn. 24,2 [%] na 420 [nm]. pH vrednost rastvora se ne menja bitnije nakon 30 [min] i niža je od polazne vrednosti za oko 0,5 pH jedinice.

Kada se rastvoru afinisanog C produkta doda 0,013 [%/s.m.] vodonik-peroksida, maksimalna vrednost smanjenja boje se postiže nakon 30 [min] tretmana i to 17,5 [%] na 560 [nm], odn. 5,6 [%] na 420 [nm]. Do kraja posmatranog perioda vremena boja rastvora se približi početnoj vrednosti.

U prisustvu 0,013 [%/s.m.] vodonik-peroksida pH vrednost rastvora je neznatno smanjena tokom eksperimenta, i to za oko 0,08 jedinica je niža od pH vrednosti polaznog rastvora.

Karakteristične krive promena obojenosti rastvora na 560 [nm] neafinisanog C produkta u funkciji reakcionog vremena za različite koncentracije vodonik-peroksida su prikazane na slici 3.10.

Promena obojenosti rastvora neafinisanog C produkta određivana na 420 [nm] je identičnog toka, u funkciji vremena reakcije, sa tokom promene obojenosti na 560 [nm]. Razlike se očituju samo u visini vrednosti parametra ΔB . U neobojene ili manje obojene oblike se prevede za 10 do 20 [%] manje onih bojenih materija čije se prisustvo u rastvorima registruje kao obojenost na 420 [nm]

3.2.3.2. Uticaj koncentracije vodonik-peroksida na smanjenje obojenosti rastvora afinisanog C produkta

Uzorak III afinisanog C produkta je korišćen za ispitivanje uticaja koncentracije vodonik-peroksida na smanjenje obojenosti. Promene parametara rastvora afinisanog C produkta su praćene u odredjenim vremenskim intervalima do 180 [min], a prikazane su u tabelama 3.55., 3.56., 3.57. i 3.58.

Oksidacija bojenih materija afinisanog C produkta vodonik-peroksidom se pokorava istim onim zakonitostima koje su utvrđene pri radu sa rastvorima neafinisanog C produkta. Povećavanjem koncentracije vodonik-peroksida u rastvoru raste i količina bojenih materija prevedenih u nebojena i manje obojena jedinjenja. Reakcija oksidacije prekursora bojenih materija i samih bojenih materija koji se nalaze u ispitivanim rastvorima nije momentalna, te se maksimalno smanjenje obojenosti i u rastvorima afinisanog C produkta postiže nakon 60 [min], sem za najmanju ispitivanu koncentraciju vodonik-peroksida od 0,013 [%/s.m.] pri kojoj se maksimum registruje na 30 [min] vremena reakcije. Numeričke vrednosti ovih maksimuma su sledeće: Dodatkom 0,536 [%/s.m.] vodonik-peroksida u rastvor afinisanog C produkta postiže se ΔB_{560} od 74,2 [%] i ΔB_{420} od 52,1 [%]. Sa 0,268 [%/s.m.] vodonik-peroksida se boja na 560 [nm] smanji najviše 66,2 [%], a na 420 [nm] za 45,1 [%]. Koncentracija vodonik-peroksida od 0,134 [%/s.m.] otkloni 53,8 [%] boje na 560 [nm] i 32,3 [%] na 420 [nm]. Kada se koncentracija vodonik-peroksida smanji na 0,013 [%/s.m.], smanji se i njegov efekat i za ΔB_{560} se dobije maksimalno 21,6 [%], a za ΔB_{420} 10,1 [%]. Eksperimenti sa 0,007 [%/s.m.] vodonik-peroksida nisu dali nikakve efekte u smislu smanjenja obojenosti rastvora.

Neizreagovani vodonik-peroksid se posle izvesnog vremena, pod dejstvom temperature i drugih faktora, raspadne na kiseonik i vodu,

Tab.3.55. Smanjenje obojenosti rastvora afinisanog C produkta (40 [°Bx]) dodatkom 0,536 [%/s.m.] vodonik-peroksida

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak III	5,79	0,0	1 384	0,0	7 035	0,0
15	5,16	-0,63	616	-55,5	4 664	-33,7
30	4,72	-1,07	444	-67,9	4 092	-41,8
60	4,22	-1,57	357	-74,2	3 369	-52,1
120	3,64	-2,15	468	-66,2	4 531	-35,6
180	3,64	-2,15	726	-47,5	5 885	-16,3

Tab.3.56. Smanjenje obojenosti rastvora afinisanog C produkta (40 [°Bx]) dodatkom 0,268 [%/s.m.] vodonik-peroksida

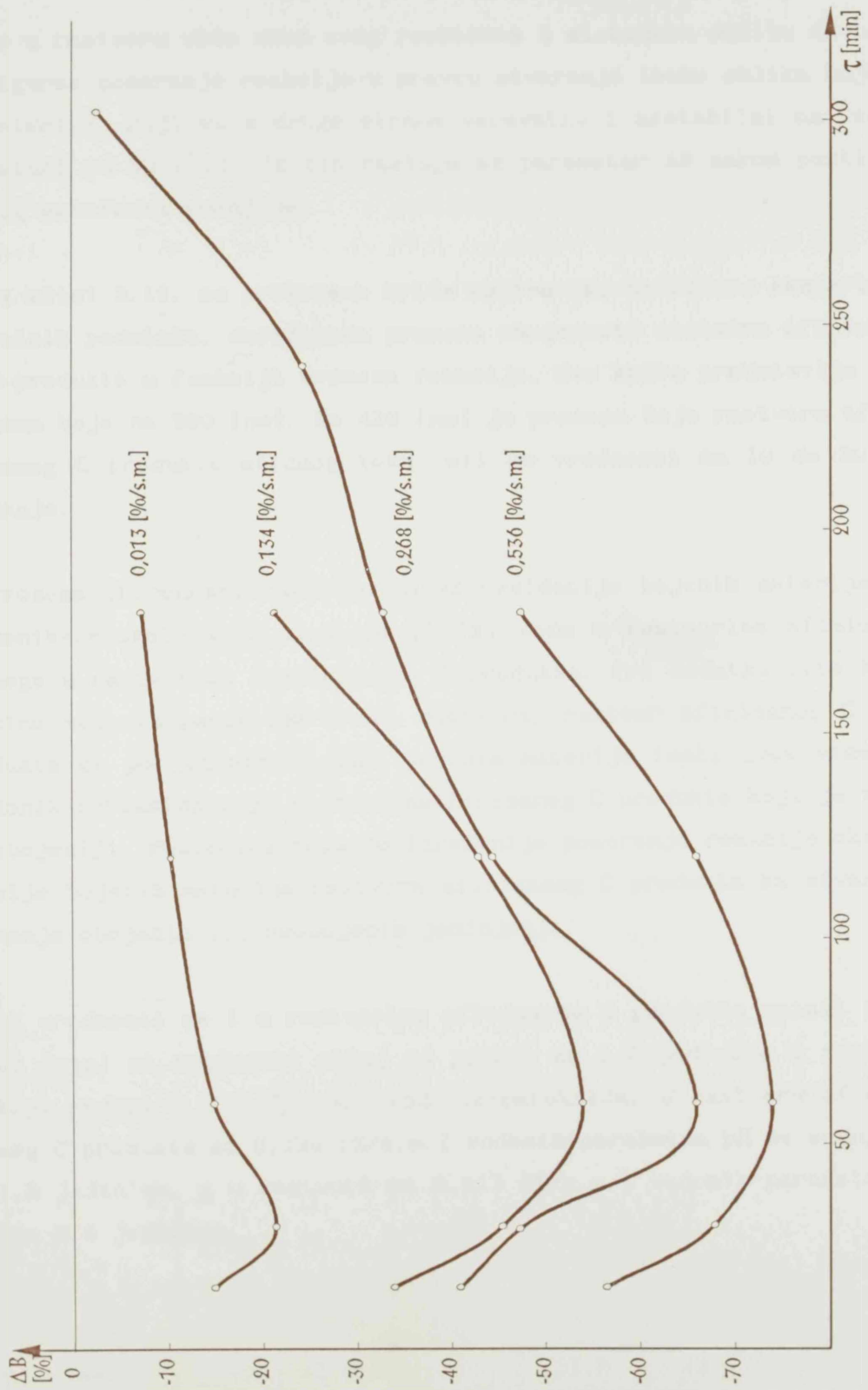
τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak III	5,89	0,0	1 271	0,0	7 109	0,0
15	5,42	-0,47	760	-40,2	5 340	-24,9
30	4,98	-0,91	669	-47,4	4 583	-35,5
60	4,55	-1,31	430	-66,2	3 900	-45,1
120	4,34	-1,55	704	-44,6	5 582	-21,5
180	4,18	-1,71	854	-32,8	6 195	-12,8
240	4,12	-1,77	961	-24,4	6 906	- 2,9
300	4,08	-1,81	1 232	- 3,1	7 102	- 0,1

Tab.3.57. Smanjenje obojenosti rastvora afinisanog C produkta (40 [°Bx]) dodatkom 0,134 [%/s.m.] vodonik-peroksida

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak III	6,08	0,0	1 506	0,0	7 172	0,0
15	5,68	-0,40	978	-35,0	5 661	-21,1
30	5,25	-0,83	823	-45,4	5 156	-28,1
60	4,89	-1,19	696	-53,8	4 854	-32,3
120	4,82	-1,26	860	-42,9	5 799	-19,1
180	4,79	-1,29	1 182	-21,5	6 636	- 7,5

Tab.3.58. Smanjenje obojenosti rastvora afinisanog C produkta (40 [°Bx]) dodatkom 0,013 [%/s.m.] vodonik-peroksida

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak III	5,82	0,0	1 446	0,0	7 214	0,0
15	5,65	-0,17	1 227	-15,1	6 588	- 8,7
30	5,48	-0,34	1 134	-21,6	6 488	-10,1
60	5,45	-0,37	1 230	-14,9	6 604	- 8,4
120	5,44	-0,38	1 295	-10,4	7 092	- 1,7
180	5,43	-0,39	1 340	- 7,3	7 188	- 0,4



Sl.3.11. Promena obojenosti (ΔB) rastvora afinisanog C produkta (40 [°Bx]) na 560 [nm] u zavisnosti od vremena reakcije (τ) za različite koncentracije vodonik-peroksida

te u rastvoru više nema ovog reaktanta u slobodnom obliku da bi osigurao pomeranje reakcije u pravcu stvaranje leuko oblika bojnih materija, koji su s druge strane verovatno i nestabilni na temperaturi od 80 [°C]. Iz tih razloga se parametar ΔB nakon postignutog maksimuma smanjuje.

Na slici 3.11. su prikazane krive kojima je, na osnovu eksperimentalnih podataka, definisana promena obojenosti rastvora afinisanog C produkta u funkciji vremena reakcije. Ove krive predstavljaju promenu boje na 560 [nm]. Na 420 [nm] je promena boje rastvora afinisanog C produkta sličnog toka, ali su vrednosti za 10 do 20 [%] manje.

Promena obojenosti rastvora usled oksidacije bojnih materija vodonik-peroksidom je za 6 do 10 [%] veća u rastvorima afinisanog nego u rastvorima neafinisanog C produkta. Pri dodatku iste količine vodonik-peroksida u oba rastvora, rastvor afinisanog C produkta će po jediničnoj masi bojnih materija imati uvek više vodonik-peroksida nego rastvor neafinisanog C produkta koji je mnogo obojeniji. Posledica toga je izraženije pomeranje reakcije oksidacije bojnih materija rastvora afinisanog C produkta ka stvaranju manje obojenih ili neobojenih jedinjenja.

pH vrednosti se i u rastvorima afinisanog C produkta ustali nakon 60 [min] na vrednosti nižoj od polaze za 1,7 jedinica u rastvoru koji sadrži 0,268 [%/s.m.] vodonik-peroksida. U rastvoru afinisanog C produkta sa 0,134 [%/s.m.] vodonik-peroksida pH se smanji za 1,2 jedinicu, a u rastvoru sa 0,013 [%/s.m.] vodonik-peroksida za oko 0,4 jedinice.

3.2.4.0. SMANJENJE OBOJENOSTI NEČISTIH RASTVORA SAHAROZE UZASTOPNOM PRIMENOM VODONIK-PEROKSIDA I NATRIJUM-SULFITA

Ova ispitivanja su izvedena sa uzorcima III neafinisanog i afinisanog C produkta. Kao i u prethodnim serijama, pripremljeni su rastvori od 40 [°Bx]. Na 80 [°C] je dodat vodonik-peroksid u koncentraciji od 0,268 [%/s.m.]. Promena parametara je odredjen nakon 60 [min]. Istovremeno sa uzimanjem uzorka za analizu, posle 60 [min] je u preostale probe dodat 1,000 [%/s.m.] natrijum-sulfita. U odredjenim vremenskim razmacima su uzimane probe za analizu, i to nakon 120, 180, 240 i 300 [min] računato od momenta dodatka vodonik-peroksida.

Rezultati ispitivanja su prikazani u tabelama br. 3.59. i 3.60. i predstavljaju srednju vrednost od dva paralelna odredjivanja.

Tab.3.59. Smanjenje obojenosti rastvora neafinisanog C produkta uzastopnim dodavanjem 0,268 [%/s.m.] vodonik-peroksida 1,000 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak III	6,01	0,0	3 105	0,0	17 139	0,0
60	5,21	-0,80	1 329	-57,2	10 678	-37,7
120	7,46	+1,45	1 397	-55,0	13 437	-21,6
180	7,42	+1,41	1 869	-39,8	13 694	-20,1
240	7,41	+1,40	1 844	-40,6	13 728	-19,9
300	7,41	+1,40	1 959	-36,9	14 037	-18,1

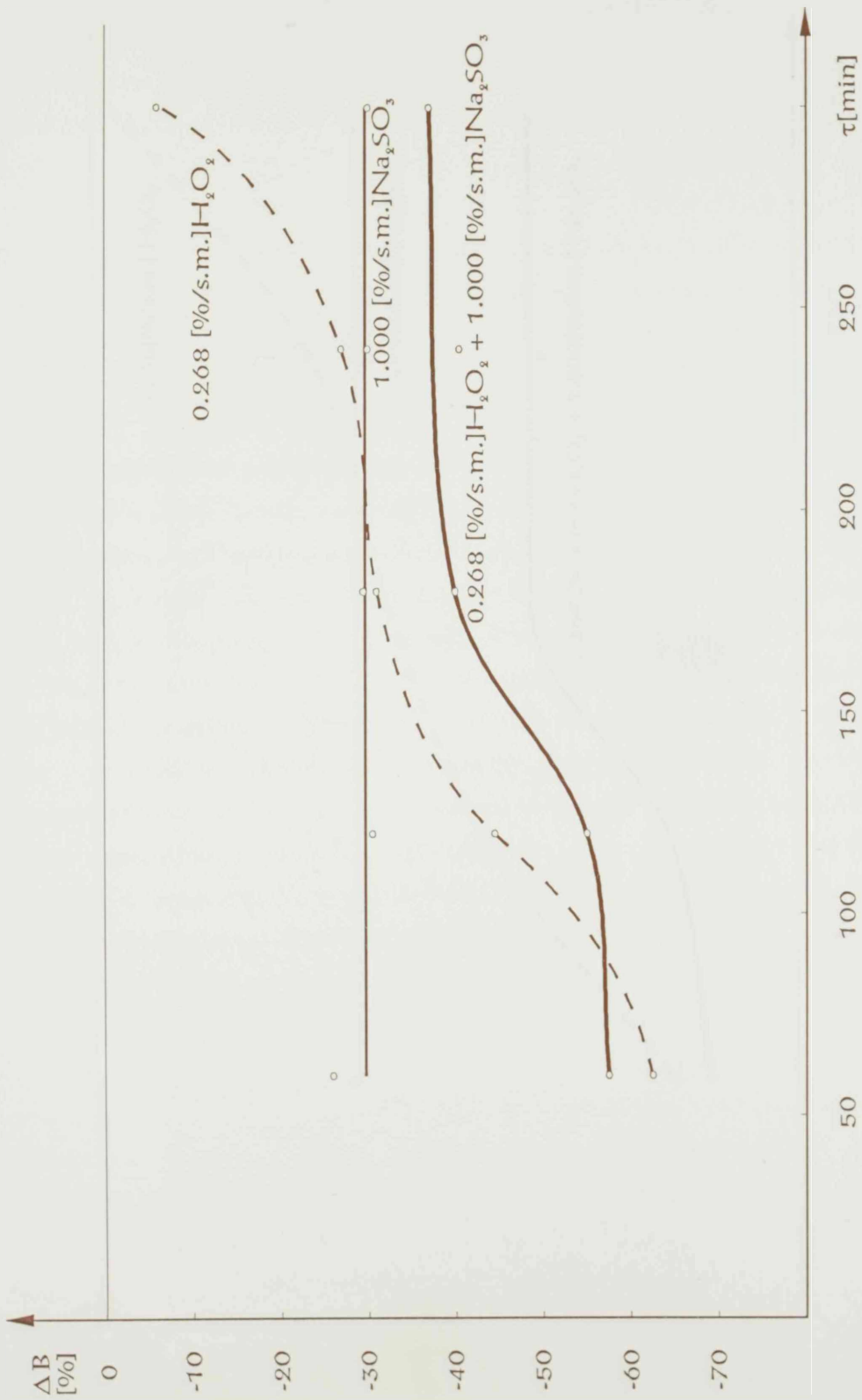
Tab.3.60. Smanjenje obojenosti rastvora afinisanog C produkta uzastopnim dodavanjem 0,268 [%/s.m.] vodonik-peroksida 1,000 [%/s.m.] natrijum-sulfita

τ [min]	pH	Δ pH	B_{560} [IJ]	ΔB_{560} [%]	B_{420} [IJ]	ΔB_{420} [%]
uzorak III	6,06	0,0	1 060	0,0	6 432	0,0
60	4,66	-1,40	318	-70,0	3 552	-44,8
120	7,30	+1,24	367	-65,4	4 238	-34,1
180	7,24	+1,18	522	-50,8	4 558	-29,1
240	7,24	+1,18	522	-50,8	4 576	-28,9
300	7,10	+1,04	561	-47,1	4 578	-28,8

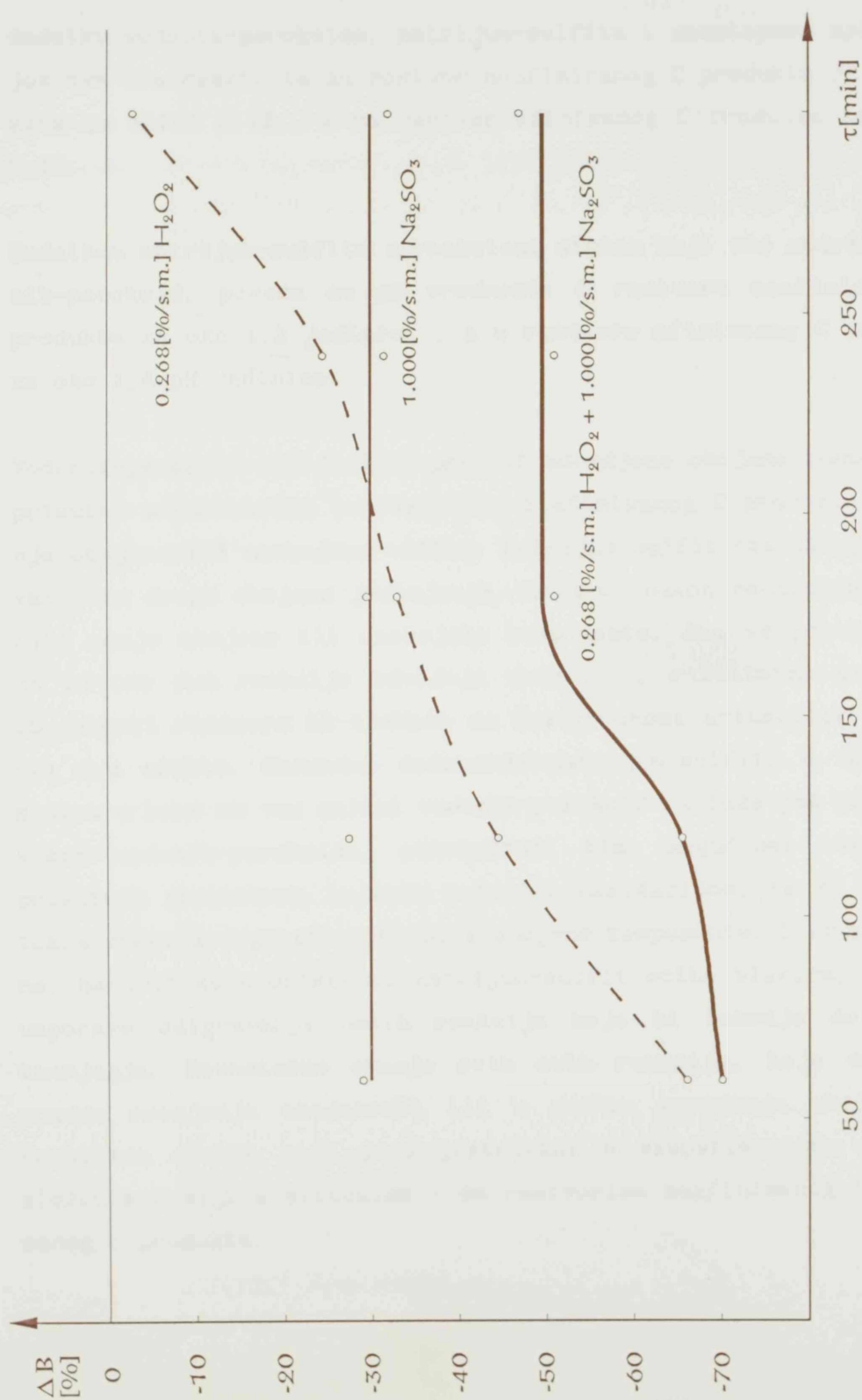
Nakon isteka 60 [min] reakcionog vremena pri dodatku vodonik-peroksida, i u rastvoru neafinisanog i u rastvoru afinisanog C produkta su registrovane iste promene kao i pri ranijim ispitivanjima pod identičnim eksperimentalnim uslovima.

Dodatkom natrijum-sulfita se modifikuje dalji tok stvaranja manje obojenih ili neobojenih komponenti u rastvorima neafinisanog i afinisanog C produkta na sličan način. U odnosu na maksimalnu vrednost postignuto sa vodonik-peroksidom, parametar ΔB se najpre nešto smanji, potom se ustali na jednoj karakterističnoj vrednosti: Na oko 40 [%] u rastvoru neafinisanog C produkta, odn. na oko 50 [%] u rastvoru afinisanog C produkta, kada se odredjuje na 560 [nm]. Merenjem na 420 [nm] za ΔB se dobije vrednost od oko 20 [%] za neafinisanu, odn. oko 30 [%] za afinisanu C produkt.

Promena obojenosti na 560 [nm] u funkciji vremena reakcije pri



Sl.3.12. Promena obojenosti (ΔB) rastvora neafinisanog C produkta (40 [°Bx]) na 560 [nm] u zavisnosti od vremena reakcije (τ) pri dodatku vodonik-peroksida, natrijum-sulfita i uzastopnim dodavanjem vodonik-peroksida i natrijum-sulfita



Sl.3.13. Promena obojenosti (ΔB) rastvora afinisanog C produkta (40 [°Bx]) na 560 [nm] u zavisnosti od vremena reakcije (τ) pri dodatku vodonik-peroksida, natrijum-sulfita, natrijum-sulfita i uzastopnim dodavanjem vodonik-peroksida i natrijum-sulfita

dodatku vodonik-peroksida, natrijum-sulfita i uzastopnom aplikacijom ova dva reaktanta za rastvor neafinisanog C produkta je prikazana na slici 3.12., a za rastvor afinisanog C produkta na slici 3.13.

Dodatkom natrijum-sulfita u reakcioni sistem koji već sadrži vodonik-peroksid, povećava se pH vrednost: U rastvoru neafinisanog C produkta za oko 1,2 jedinice, a u rastvoru afinisanog C produkta za oko 1,4 pH jedinice.

Vodonik-peroksid oksidacijom prevodi odredjene obojene komponente, prisutne u rastvorima neafinisanog i afinisanog C produkta, u manje obojene ili neobojene oblike. Natrijum-sulfit pak deluje verovatno na druga obojena jedinjenja, koja će nakon redukcije formirati manje obojene ili neobojene komponente. Ako se pretpostavi, da se ove dve reakcije odvijaju nezavisno, rezultatno smanjenje obojenosti rastvora bi trebalo da ima vrednost aritmetičkog zbira ova dva efekta. Naknadno dodavanje natrijum-sulfita u reakcioni sistem u kome se već nalazi vodonik-peroksid razlaže još postojeći višak vodonik-peroksida, eliminišući time mogućnost blokiranja prisutnih prekursora bojnih materija oksidacijom, te se iz njih tokom vremena mogu stvoriti nove obojene komponente. S druge strane, baznost koju osigurava natrijum-sulfit očito blokira, ili bar usporava odigravanje nekih reakcija koje bi takodje dovele do tamnjenja. Ravnotežno stanje svih ovih reakcija, koje deluju u pravcu smanjenja obojenosti ili u pravcu povećanja obojenosti, rezultira efektima koji su registrovani u eksperimentima sa ovim složenim hemijskim sistemima - sa rastvorima neafinisanog i afinisanog C produkta.

4.0.0.0. ZAKLJUCCI

Reakcije nastajanja melanoidina i inhibicija njihovog stvaranja u nečistim rastvorima saharoze je ispitivana na uzorcima neafinisanog i afinisanog C produkta na 80 [°C]. Na osnovu dobijenih rezultata se zaključuje sledeće:

Obrazovanje bojenih materija tipa melanoidina u rastvorima neafinisanog i afinisanog C produkta je u početku najintenzivnije. Produženjem dejstva temperature opada količina bojenih materija nastalih u jedinici vremena. Promena sadržaja bojenih materija (ΔB) u funkciji vremena reakcije (τ) pokorava se jednačini $\Delta B = a \log \tau - b$. Koeficijenti a i b zavise od vrste i koncentracije jedinjenja u polaznom rastvoru.

Brzina odigravanja Maillard reakcije zavisi od sadržaja vode u reakcionom sistemu. Stvaranje melanoidina je najintenzivnije u rastvorima neafinisanog C produkta sa sadržajem suve materije od 20 do 40 [°Bx], a u rastvorima afinisanog C produkta od oko 40 [°Bx].

U rastvorima neafinisanog i afinisanog C produkta, na 80 [°C] se obrazuje za oko 10 [%] više bojenih materija koje se registruju na talasnoj dužini od 560 [nm] nego onih koje povećavaju boju rastvora merenu na 420 [nm].

Kao posledica razlaganja monosaharida i nastajanja međuprodukata Maillard reakcije kiselog karaktera, tokom temperaturnog tretmana u trajanju od 1620 [min] pH vrednost rastvora neafinisanog i afinisanog C produkta se smanji u proseku za oko 0,5 pH jedinica.

Dodavanje aminokiselina u rastvore neafinisanog C produkta

ima za posledicu intenzivnije stvaranje melanoidina. Red reaktivnosti ispitivanih aminokiselina je sledeći: lizin > fenil-alanin > glutaminska kiselina = asparaginska kiselina. Prisustvo cisteina ne daje signifikantne promene u obrazovanju boje.

Povećanjem pH vrednosti rastvora neafinisanog C produkta raste i sklonost aminokiselina ka obrazovanju boje, i to utoliko više ukoliko je reaktivnost pojedine aminokiseline veća.

Natrijum-sulfit onemogućuje Maillard reakciju, a bojene materije rastvora neafinisanog i afinisanog C produkta prevodi u manje obojene ili neobojene oblike.

Povećanjem koncentracije natrijum-sulfita smanjuje se boja rastvora neafinisanog i afinisanog C produkta. Promena boje rastvora (ΔB) u zavisnosti od polazne koncentracije natrijum-sulfita (G_{sul}^0) je definisana jednačinama Baule - Mitscherlich-ove krive zasićenja $\Delta B = A (1 - a \cdot b^{G_{sul}^0})$. Parametar A predstavlja gornju granicu smanjenja obojenosti koja se može postići delovanjem natrijum-sulfita, ne razlikuje se za rastvore neafinisanog i afinisanog C produkta, a iznosi 30 [%] na 560 [nm], odn. 20 [%] na 420 [nm]. Numeričke vrednosti koeficijenta a i b govore o sličnom toku promene obojenosti rastvora neafinisanog i afinisanog C produkta u funkciji koncentracije natrijum-sulfita.

Maksimalno smanjenje obojenosti rastvora neafinisanog i afinisanog C produkta, kao posledica delovanja određene koncentracije natrijum-sulfita, se postiže 15 [min] nakon dodatka natrijum-sulfita, i ostaje nepromenjeno u vremenu od 1620 minuta.

Porast pH vrednosti se ne razlikuje značajno u rastvorima neafinisanog i afinisanog C produkta za identičnu polaznu koncentraciju natrijum-sulfita, a posledica je baznog karaktera natrijum-sulfita. Vezu izmedju povećanja pH vrednosti rastvora (ΔpH) i polazne koncentracije natrijum-sulfita (G_{su1}^0) definiše jednačina $\Delta\text{pH} = 1,6 (1 - 0,67 \cdot 0,19^{G_{\text{su1}}^0})$ izražavajući tendenciju povećanja pH vrednosti za 1,6 pH jedinica.

Promena pH vrednosti i obojenosti rastvora delovanjem natrijum-sulfita ne zavisi od sadržaja suve materije rastvora neafinisanog i afinisanog C produkta u ispitivanom opsegu od 20 do 60 [°Bx], pri identičnoj koncentraciji natrijum-sulfita izraženoj na suhu materiju.

Tok promene koncentracije slobodnog natrijum-sulfita se ne razlikuje značajno u rastvorima neafinisanog i afinisanog C produkta. Reakcijom sa bojenim materijama, prekursorima bojenih materija i kiseonikom iz vazduha, koncentracija natrijum-sulfita u rastvoru neafinisanog i afinisanog C produkta se linearno smanjuje u funkciji vremena. Koncentracija natrijum-sulfita u jedinici vremena se smanji utoliko više ukoliko je manja njegova polazna koncentracija u rastvoru.

Vodonik-peroksid oksiduje melanoidine, koji čine osnovnu boju rastvora neafinisanog i afinisanog C produkta, u manje obojena ili neobojena jedinjenja. Povećanjem koncentracije vodonik-peroksida raste količina bojenih materija prevedenih u leuko oblike.

Reakcija oksidacije bojenih materija je usmerena ka stvaranju leuko oblika sve dok u sistemu postoji slobodni vodonik-peroksid. U odsustvu slobodnog vodonik-peroksida dominira reakcija stvaranja obojenih jedinjenja.

Vreme potrebno za oksidaciju bojenih materija, kao i vreme reverzije boje je proporcionalno količini bojenih materija koje učestvuju u ovim reakcijama.

Smanjenje obojenosti rastvora neafinisanog i afinisanog C produkta je signifikantno veće pri uzastopnom delovanju oksidacionog (H_2O_2) i redukcionog (Na_2SO_3) sredstva od smanjenja obojenosti postignutog pojedinačnim delovanjem oksidacionog ili redukcionog sredstva. Efekti uzajamnog delovanja se ne menjaju u ispitivanom vremenu.

Smanjenje obojenosti rastvora neafinisanog i afinisanog C produkta je delom posledica trajne razgradnje specifične strukture melanoidina čime se nepovratno gubi njihova obojenost, a delom je posledica modifikacije hromoforih grupa u labilne oblike, koji se relativno lako restrukturiraju u prvobitno stanje.

5.0.0.0. LITERATURA

- Ambler, J.A. (1929): *Ind. Eng. Chem.* **21**, 47.
- Andres, H; Puchler, B.; Prey, V. (1978): *Zuckerind.* **28**, 753.
- Anet, E.F.L.J. (1962): *Austr. J. Chem.* **15**, 503.
- Baldwin, E. (1966): *Dinamička biokemija*, Školska knjiga, Zagreb.
- Bara, K. (1985): *Cukoripar* **38**, 76., 145.
- Bardwell, D.J.; Delaney, H.R.; Hawkins, D.T. (1981):
Sugar Ind. Technol. **40**, 208.
- Binkley, W.W. (1960): *Int. Sugar J.* **62**, 36.
- Bobrovnik, L.D.; Ruso, R.; Fajardo, R. (1971): *Sah. prom.* **45**, 31.
- Braverman, J.B.S. (1963): *Introduction to the Biochemistry of
Foods*, Elsevier, New York.
- Browne, C.A.; Zerban, F.W. (1948): *Physical and Chemical Methods
of Sugar Analysis*, John Wiley & Sons, New York.
- Bugaenko, I.F.; Bulgakova, I.P.; Pavlov, I.I. (1969):
Sah. prom. **43**, 6.
- Bugaenko, I.F.; Slovgorodskaja, I.P.; Lapkin, A.I. (1971):
Sah. prom. **45**, 15.
- Bugaenko, I.F.; Bulgakova, I.P. (1971): *Sah. prom.* **45**, 25.
- Bugaenko, I.F.; Mukhamed, M. (1972): *Sah. prom.* **46**, 33.
- Bugaenko, I.F.; Lapkin, A.I. (1979): *Pišč. tehn.* **1**, 20.
- Bugaenko, I.F.; Sklijar, E.P. (1987): *Sah. prom.* **61**, 19.
- Burton, H.S.; McWeeny, D.J. (1963): *Nature* **199**, 659.
- Carruthers, A.; Dutton, J.V.; Oldfield, J.F.T.:
(1963): 12. Zasedanje CITS, Pariz.
- Crusevan, A.; Costache, A.; Stroia, A. (1982): *Ind. Chim.
Aliment.* **14**, 87.
- Danehy, J.P.; Pigman, W.W. (1951): *Adv. in Food Res.* **3**, 241.
- Dobrzyczky, J.; Ryngajllo, L. (1990): *Zuckerind.* **115**, 677.
- Doss, K.S.G.; Grosh, S.K. (1949): *Proc. Sug. Technol.
Assoc.* **18**, 26.
- Dubourg, J.; Devillers, P. (1950): *Sucr. Franc.* **101**, 163.

- Dworschak, E. (1973): *Élelmezési ipar* 27, 193.
- Eskin, N.A.M.; Henderson, H.M.; Townsend, R.J. (1971):
Biochemistry of Foods, Academic Press, New York & London.
- Frantisek, J.; Miloslav, S.; Karel, C. (1972): *Listy Cukrov.* 88, 81.
- Friml, M.; Stengl, R. (1985): *Listy Cukrov.* 101, 193.
- Gadziev, L.T.; Rizantseva, L.I.; Sapronov, A.R.; Ivanova, L.T. (1979): *Sah. prom.* 53, 5.
- Gončarov, J.G.; Kolesnikov, B.F.; Pavlov, P.P.; Maksjutov, V.A.; Momont, L.M. (1980): *Sah. prom.* 54, 25.
- Grimett, M.R. (1965): *Rev. Pure Appl Chem.* 15, 101.
- Gross, D. (1967): 13. Zasedanje CITS, Falsterbo.
- Hadživuković, S. (1973): *Statistički metodi*, Radnički univerzitet "Radivoj Čirpanov", Novi Sad
- Hangyál, K.; Parádi, L. (1984): *Cukoripar* 37, 15.
- Harin, S.E.; Kolčeva, R.A.; Sapronov, A.R. (1971):
Pišč. tehn. 3, 161.
- Havlova, E. (1987): *Listy Cukrov.* 103, 241.
- Helemskij, M.Z.; Pelc, M.L.; Sapožnikova, I.R. (1971):
Sah. prom. 45, 46.
- Henry, J.; Lazar, O.; Pieck, R. (1963): 12. Zasedanje CITS, Pariz.
- Holtermann, A. (1966): *Stärke* 16, 319.
- Honig, P. (1963): *Principles of Sugar Technology*, Elsevier, Amsterdam.
- Ibragimov, M.T.; Sapronov, A.R.; Slavjanskij, A.A.; Čerikov, S.T.; Šabdanbekov, U.Š. (1987): *Sah. prom.* 61, 30.
- Ivanov, S.Z. (1976): *Pišč. tehn.* 2, 17.
- Janacek, O. (1939): *Zuckerind.* 47, 647.
- Jimenez, C. (1982): *Int. Sugar J.* 85, 370.
- Karácsony, D.; Rajki, A. (1953): *Élelmezési Ipar*, 7, 368.
- Kelly, F.H.C.; Brown, D.W. (1978) : *Sugar Technol. Rev.* 6, 1.
- Kofod-Nielsen, W.; Madsen, R.F.; Winstrom-Olsen, B. (1979):
La Sucr. Belge 99, 3.

- Kolesnikov, V.A.; Maksjutov, V.A. (1970): Sah. prom. **44**, 16.
- Kolthoff, I.M.; Sandell, E.B. (1963): Anorganska kvantitativna analiza, Naučna knjiga, Beograd
- Kort, M.J. (1970): Adv Carb. Chem. and Biochem. **25**, 311.
- Korundzaja, Bobrovnik (1982): Sah. prom. **56**, 34.
- Kozjavkin, A.P.; Odorodjko, N.I.; Klimenko, V.I. (1979): Pišč. prom. **25**, 38.
- Kozjavkin, A.P.; Odorodjko, N.I. (1980): Pišč. prom. **26**, 39.
- Kozjavkin, A.P.; Odorodjko, N.I.; Bobrovnik, L.D. (1981): Sah. prom. **55**, 21.
- Körmendy, I. (1966): Élelmezési Ipar **20**, 193.
- Kubadinow, N. (1974): Zucker **27**, 72.
- Labuza, T.P.; Tannenbaum, S.R.; Karel, M. (1970): Food Technol. **24**, 543.
- Ledon, A.C.; Lananeta, P. (1950): Bol. ofic. technicos, azucar. **8**, 547.
- Leščenko, V.M.; Pankin, L.I.; Saprnov, A.R.; Leščenko, A.M. (1987): Sah. prom. **61**, 14.
- Lipets, A.A.; Oleinik, I.A. (1972): Pišč. tehn. **6**, 119.
- Lipets, A.A.; Moroz, O.V.; Mogila, G.F. (1986): KTIPP no.3664160/28-13.
- Ludwig, E. (1979): Nahrung **23**, 425.
- Madsen, R.F.; Nielsen, W.K.; Winstrom-Olsen, B.; Nielsen, T.E. (1978): Sugar Technol. Rev. **6**, 49.
- Mak, F.K.; Kelly, F.H.C.; Gunaseelan, K. (1975): Int. Sugar J. **77**, 195
- Markuse, Z. (1960): Acta Chim. Hung. **23**, 247.
- Milić, B.Lj. (1975): Nastajanje melanoidina u prehrambenim proizvodima, Magistarski rad, Beograd.
- Milić, B.Lj. (1978): Kinetika i mehanizam reakcija između aldoza i aminokiselina, Doktorska disertacija, Beograd.
- Milić, B.Lj.; Piletić, V.M. (1984): Food Chem. **13**, 1.
- Milić, B.Lj. (1987): Analyst **112**, 783.

- Milić, M.; Karadžić, V.; Obradović, S. i saradnici (1992):
Metode za laboratorijsku kontrolu procesa proizvodnje
fabrika šećera, Jugošećer, Novi Sad
- Mirošnikova, Z.P.; Chikin, G.A.; Toblina, N.M. (1970):
Sah. prom. **44**, 10.
- Motai, H. (1973): Agr. Biol. Chem. **37**, 1679.
- Nikolić, B. (1965): Biohemija, Naučna knjiga, Beograd.
- Odorodjko, N.I.; Kozjavkin, A.P.; Bobrovnik, L.D. (1981):
Pišč. prom. **27**, 22.
- Örsi, F. (1969): Nahrung **13**, 53.
- Örsi, F. (1980): Chem. Eng. **24**, 35.
- Örsi, F. (1981): Cukoripar **34**, 131.
- Parádi, L. (1982): Cukoripar **35**, 135
- Perschak, F. (1975): Zucker **28**, 357.
- Parádi, L. (1982): Cukoripar **35**, 135.
- Parádi, L. (1983): Cukoripar **36**, 30.
- Perov, S.; Gyura, J.; Dokmanović, N. (1987): Ind. šećera **31**, 40.
- Petrov, S. (1980): Tehnologija šećera I, Tehnološki fakultet,
Novi Sad.
- Pick, R. (1963): 12. Zasedanje CITS, Pariz.
- Prey, V.; Hammer, E.; Braunsteiner, W. (1963):
Z. Zuckerind. **13**, 88.
- Prey, V. (1970): Listy Cukrov. **86**, 266.
- Prey, V.; Andres, H. (1971): Z. Zuckerind. **21**, 267.
- Prey, V.; Andres, H.; Braunsteiner, W.; Holle, H. (1971):
Z. Zuckerind. **21**, 323.
- Prey, V.; Andres, H. (1973): Z. Zuckerind. **23**, 373.
- Prey, V.; Holle, H. (1974): Z. Zuckerind. **24**, 113.
- Prey, V.; Andres, H.; Gusbeth, H. (1976): Z. Zuckerind.
26, 453., 592., 660.
- Prey, V.; Andres, H.; Gusbeth, H. (1977): Z. Zuckerind. **27**, 84.
- Rathje, W.; Delavier, H.J.; Gelen, H. (1966): Zuckerind. **16**, 368.
- Reinefeld, E.; Mussawi-Barab, M.M. (1963): Zucker **16**, 322.
-

- Reinefeld, E.; Bliesener, K.M.; Palm, M.; Müller, J. (1971):
Zucker 24, 420.
- Reinefeld, E.; Schneider, F.; Westphal, K.; Tesch, K.;
Knackstedt, H.G. (1973): Zucker, 26, 581.
- Reinefeld, E.; Bliesener, K.M.; Reinefeld, A.;
Rexilius, L. (1975): Zucker 28, 472.
- Reinefeld, E.; Bliesener, K.M.; Reinefeld, A. (1976):
Zucker 29, 287.
- Reinefeld, E.; Bliesener, K.M.; Kunz, M. (1978):
Zuckerind. 28, 20.
- Reiss, O. (1930): Z. Zuckerind. 55, 515.
- Römpf, H. (1960): Vegyészeti lexikon II, Műszaki Könyvkiadó,
Budapest.
- Ruiter, A. (1973): Lebensmittel Wiss. u Technol. 6, 142.
- Saber-Guda, M.; Bugaenko, I.F.; Saprionov, A.R. (1979):
Sah. prom. 53, 43.
- Saprionov, A.R. (1963): Pišč. tehn. 1, 33.
- Saprionov, A.R. (1966): Sah. prom. 40, 10.
- Saprionov, A.R.; Harin, S.E.; Paršina, T.A. (1969):
Sah. prom. 43, 24
- Saprionov, A.R.; Kolčeva, R.A. (1975): Krasjaščije veščestva i ih
vlijenie na kačestvo sahara, Piščevaja promišlenost, Moskva.
- Schiweck, H. (1973): Zucker 26, 412.
- Schiweck, H. (1975): Zucker 28, 670.
- Schiweck, H.; Büsching, L. (1974): Zucker 27, 122.
- Schneider, F.; Reinefeld, E.; Schliephake, D.; Siadat, M.; Müller,
J.; Westphal, K. (1967): Zucker 20, 543.
- Schneider, F. (1968): Technologie des Zuckers, M. & H. Schaper,
Hannover.
- Schönberg, A.; Moubascher, R (1952): Chem. Rev. 50, 261.
- Semenenko, V.Z.; Golovnjak, J.D.; Anikoev, J.V. (1973):
Sah. prom. 47, 18.
- Shore, M.; Broughton, N.W.; Dutton, J.V.; Sissons, A. (1984):
-

- Sugar Technol. Rev. 12, 1.
- Shumaker, J.B.; Buchanan, J.H. (1932): Iowa State J. Sci. 6, 367.
- Smirnov, V.A.; Geispits, K.A. (1956): Biokimija 21, 633.
- Sörös, K., Gyura, J. (1988): Zbornik radova Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, 19, 75.
- Spengler, O.; Landt, E.; Ost, J. (1932): Z. Ver. Dtsch. Zuckerind. 82, 885.
- Spengler, O.; Bötger, S.; Seeliger, B. (1936): Z. Ver. Wirtsch. Zuckerind. 86, 193.
- Sugisawa, H.; Edo, H. (1964): Chem. Ind. 892.
- Šušić, S.; Guralj, E. (1965): Osnovi tehnologije šećera, Naučna Knjiga, Beograd.
- Šušić, S.; Petrov, S.; Petrov, Lj.; Gyura, J. (1975): Ind. šećera 19, 11.
- Sváb, J. (1973): Biometriai módszerek a kutatásban, Mezőgazdasági Kiadó, Budapest
- Tobolina, N.M.; Čikin, G.A.; Mirosnikova, Z.P. (1971): Sah. prom. 45, 13.
- Turban, T.I.; Golovnjak, J.D.; Mščuk, R.C.; Ševcoc, L.D.; Bobrovnik, L.D. (1987): Sah. prom. 61, 29.
- Vaccari, G.; Sgualdino, G.; Vignali, A. (1987): Ind. Alimant. Agr. 104, 1177.
- Vukov, K. (1963): Cukroipari Kutatóintézet Közleményei 8, 7.
- Vukov, K. (1964): Cukroipari Kutatóintézet Közleményei 9, 1.
- Vukov, K. (1965): Zucker 18, 200.
- Vukov, K. (1966): Cukoripar 19, 101.
- Vukov, K. (1973): Cukoripar 26, 23.
- Vukov, K. (1975): Cukoripar 28, 209.
- Vukov, K. (1976): Zucker 29, 49.
- Vukov, K. (1976): Cukoripar 29, 13.
- Vukov, K. (1982): Cukoripar 35, 109.
- Vukov, K.; Körmendy, I.; Loko H.M. (1984): Cukoripar 37, 13.
- Vukov, K.; Hangyál, K. (1984): Cukoripar 37, 135.

- Weidenhagen, R.; Stelzig, C. (1959): Zucker 12, 244.
- Wieninger, L.; Kubadinow, N. (1975): 15. Zasedanje CITS, Beč.
- Willits, C.O.; Underwood, J.C.; Lento, H.G. (1958):
Food Res. 23, 61.
- Winstrom-Olsen, B. (1981): Int. Sugar J. 83, 102.
- Wisocki, S.; Marcinski, J. (1981): Gaz. Cukr. 89, 130.
- Wolf from M.L.; Schuetz, R.D.; Calvalieri, L.F. (1948):
J. Amer. Chem. Soc. 70, 514.
- Zozulja, S.A.; Černišev, S.A.; Usačij, J.B.; Lihovoj, N.I.;
Pančenko, V.P.; Derevjanko, T.A.; Sjučev, V.D.; Kulinčenko,
V.J. (1980): Sah. prom. 54, 19.
- Zaorska, H. (1964): Int. Sugar J. 66, 260.
- Zaorska, H. (1967): 13. Zasedanje CITS, Falsterbo.
- Zaorska, H. (1976): Z. Zuckerind. 26, 707.
- Zaorska, H.; Zagrodzki, S. (1966): Gaz. Cukr. 74, 164.

6.0.0.0. B I O G R A F I J A

Julianna Gyura je rođena 14. februara 1947. godine u Senti, gde je sa odličnim uspehom završila osnovnu školu i srednju Hemijsko-tehnološku školu prehrambenog smera. Na Tehnološki fakultet u Novom Sadu upisala se školske 1965/66. godine. Studije je završila na smeru ugljenohidratne hrane sa prosečnom ocenom 8,24. Diplomski rad pod nazivom "Odredjivanje glukoze kulonometrijskim generisanjem titranda" odbranila je sa ocenom 10. Poslediplomske studije upisala je na Tehnološkom fakultetu u Novom Sadu školske 1972/73. godine. Ispite je na smeru prehrambenog inženjerstva položila sa prosečnom ocenom 9,50. Zvanje magistra tehnoloških nauka je stekla 1982. godine, kada je odbranila magistarski rad pod nazivom "Ispitivanje uslova taloženja i hidrolize trikalcijumasaharata".

Nastavnom delatnošću se Julianna Gyura bavi od 1972. godine u svojstvu asistenta za nastavni predmet Tehnologija šećera. U okviru nastavne delatnosti bila je angažovana na izradi 35 diplomskih radova, koji su uspešno odbrani.

U toku 1978. godine učestvovala je u organizaciji i radu seminara za obuku kadra za laboratorije novo izgradjenih fabrika šećera u Vojvodini, a 1987. godine je bila jedan od predavača na seminaru za obuku inženjerskog i manipulativnog kadra fabrika šećera.

Objavila je i saopštila 38 naučnih radova, bila je saradnik pri izradi 42 elaborata, i koautor je priručnika "Metode za laboratorijsku kontrolu procesa proizvodnje fabrika šećera".

Pored rada na pojedinim temama, više puta je bila član stručnih ekipa koje su, po direktnim ugovorima sa pojedinim fabrikama šećera, rešavale postavljenu naučno-stručnu problematiku, a učestvovala je i u pružanju konsultativne pomoći pogonskim laboratorijama šećerana.

