

## WPLYW RÓŻNYCH CZYNNIKÓW NA PROCES KRYSTALIZACJI GLUKOZY

*A. Sroczyński, W. Zgliński*

Instytut Chemicznej Technologii Żywności Politechniki Łódzkiej

Dyrektor — Stanisław Zagrodzki

Na proces krystalizacji glukozy wywierają wpływ zarówno czynniki fizyczne, jak i chemiczne. Badania prowadzone przez różnych autorów, w szczególności Sadowyja [5], wykazały, że szybkość krystalizacji glukozy zmniejsza się znacznie ze spadkiem czystości roztworów glukozowych i wzrostem ich lepkości. Tę zależność lepkości soków glukozowych od ich czystości podaje już Rall [4], który ponadto stwierdza, że lepkość nasyconych roztworów glukozy zwiększa się ze wzrostem temperatury. Zależność tę ujmuje następnie wzorem Sadowyja. W doświadczeniach swoich Sadowyja poddawał krystalizacji roztwory czystej glukozy z różnym dodatkiem hydrolu (ostatniego odcieku po krystalizacji i odwirowaniu glukozy), przez co obniżał czystość roztworów ze 100 do około 80%. W miarę spadku czystości wzrastała prawie 4-krotnie lepkość roztworów (z 23 do 86 cP) oraz malała 10-krotnie szybkość krystalizacji glukozy. Za główną przyczynę zmniejszania się szybkości krystalizacji uważał Sadowyja wzrost lepkości nasyconego roztworu, który w postaci błonki (cienkiej warstewki) otacza kryształy, co utrudnia dyfuzję cząsteczek glukozy do zarodków krystalicznych.

Stosowany do zanieczyszczania roztworów glukozowych hydrol stanowi jednak mieszaninę wielu substancji organicznych i mineralnych, które, obok lepkości hydrolu, mogą wpływać w swoisty sposób na proces krystalizacji glukozy. Hydrol, otrzymywany jako produkt uboczny przy produkcji glukozy krystalicznej ze skrobi przez kwasową jej hydrolizę, zawiera w suchej substancji (obok znacznej jeszcze ilości glukozy) 20-30% dwucukrów (izomaltozy, gencjobiozy, maltozy), produkty rozkładu glukozy i sole mineralne, tj. głównie chlorek sodowy (ok. 6,5%). Należało zatem zbadać, w jakim stopniu proces krystalizacji glukozy jest hamowany przez sam wzrost lepkości roztworu, a w jakim stopniu za zmniejszenie szybkości krystalizacji odpowiedzialne są występujące w hydrolu dwucukry i sole mineralne.

W tym celu przeprowadzono doświadczenia krystalizacji glukozy przy pH 4,5, w stałej temperaturze 40°C. W tych warunkach z postępowaniem krystalizacji zmniejszało się stężenie roztworu międzykryształowego, na skutek czego proces krystalizacji

zacji ulegał stopniowemu zwolnieniu. W miarę przedłużania czasu krystalizacji malała średnia szybkość krystalizacji, liczona zawsze od początku procesu. Wzorem innych autorów, jak Van Hooka [3], Smoleńskiego [6], Griwcewej i Gołowi-  
na [1] oraz Sadowyja [5], którzy oznaczali szybkość krystalizacji sacharozy względnie glukozy metodą pośrednią, tj. z różnicy stężeń cukru w roztworze przed i po krystalizacji, oznaczano zmieniające się stężenie glukozy za pomocą refrak-  
tometru. Ilość wykrystalizowanej glukozy  $S$  g/100 g roztworu wyjściowego obli-  
czano z wzoru:

$$S = \frac{100 (B_1 - B_2)}{100 - 1,1B_2},$$

gdzie

$B_1$  — procent glukozy w roztworze przed krystalizacją,

$B_2$  — procent glukozy w roztworze po czasie krystalizacji  $t$  min.

Szybkość krystalizacji glukozy  $K$  (g glukozy/m<sup>2</sup> · min) wyliczano z wzoru:

$$K = \frac{S}{a \cdot t},$$

gdzie

$a$  — liczba kryształów zaszczepu w g/100 g roztworu, przyjęta umownie wg Sadowyja [5] w miejsce trudno oznaczalnej powierzchni zarodków kry-  
stalicznych.

W jednakowych warunkach prowadzono krystalizację roztworów glukozy, za-  
wierających różny dodatek agar-agaru lub hydrołu, tak dobrany, aby lepkości roz-  
tworów glukozy z agarem były zbliżone do lepkości odpowiednich roztworów  
glukozowych z hydrolem. Wprawdzie agar-agar jest substancją organiczną po-  
krewną węglowodanom i zawiera około 15% popiołu, ale posiada zdolność silne-  
go podnoszenia lepkości wodnych roztworów i to już przy bardzo małych stęże-  
niach. Przy dodatku zatem do roztworów glukozy agaru w ilości nie przekracza-  
jącej 0,125% można pominąć znikomy wpływ substancji zawartych w agarze na  
proces krystalizacji glukozy i obserwować wyłącznie wpływ lepkości. W przypad-  
ku dodatków hydrołu natomiast uwidacznia się zbiorowy wpływ lepkości i sub-  
stancji wprowadzonych z hydrolem na szybkość krystalizacji glukozy. Doświad-  
czenia prowadzono z roztworami glukozowymi o współczynniku przesylenia  
 $\alpha$  1,1-1,4. Najwyraźniejsze opóźnienie krystalizacji w stosunku do roztworu czy-  
stej glukozy zaobserwowano w roztworach o wyższym stężeniu, odpowiadającym  
nadsyceniu  $\Delta C$  0,65 g glukozy/g wody, tj.  $\alpha$  ok. 1,4 (tab. 1).

Rezultaty przedstawione w tabeli 1 wykazują, że przy czterokrotnym wzroście  
lepkości roztworów glukozowych (od 50 do 196 cP), spowodowanym dodatkiem  
agar-agaru, szybkość krystalizacji glukozy zmniejsza się o około jedną dziesiątą  
wartości szybkości w czystym roztworze bez agaru. Natomiast przy podobnym  
spadku lepkości roztworów na skutek dodatku hydrołu zachodzi znaczny, tj. oko-  
ło dziesięciokrotny spadek szybkości krystalizacji glukozy. Z przeprowadzonych  
doświadczeń wynika zatem, że sama lepkość wpływa w stosunkowo niewielkim  
stopniu na szybkość krystalizacji monohydratu  $\alpha$ -D-glukozy.

Tabela 1

Zmiany szybkości krystalizacji glukozy w zależności od dodatku agar-agaru względnie hydro-  
lu (nadsycenie początkowe  $\Delta C$  0,65 g glukozy/g wody; temp. 40°C)

Veränderungen der Kristallisationsgeschwindigkeit von Glucose in Abhängigkeit von dem  
Zusatz an Agar-agar bzw. Hydrol (Vorübersättigung  $\Delta C$  0,65 g Glucose/g Wasser;  
Temp. 40°C)

Roztwór wyjściowy glukozy Ausgangslösung der Glucose		Szybkość krystalizacji $K$ mg glukozy/m <sup>2</sup> · min średnia w czasie godz Kristallisations- geschwindigkeit $K$ mg Glucose/m <sup>2</sup> · min Mittelwert in der Zeit Stunden		Roztwór wyjściowy glukozy. Dodatek substancji nieglukozo- wych hydro- lu, %/s.s. glukozy		Szybkość krystalizacji $K$ mg glukozy/m <sup>2</sup> · min średnia w czasie godz Kristallisations- geschwindigkeit $K$ mg Glucose/m <sup>2</sup> · min Mittelwert in der Zeit Stunden	
dodatek agaru Agar- zusatz %	lepkość w 40°C Viscosität bei 40°C cP	8	24	Ausgangs- lösung der Glucose Zusatz der Nicht- glucose- substanzen des Hydrols, %/TS Glucose	lepkość w 40°C cP Viscosität bei 40°C	8	24
0	50	4,01	1,88	0	56	3,95	1,85
0,095	140	3,76	1,77	5	142	1,26	0,56
0,100	146	3,74	1,76	6	149	1,08	0,48
0,110	159	3,72	1,72	8	150	0,85	0,37
0,115	180	3,60	1,71	9	188	0,66	0,26
0,125	196	3,56	1,70	10	203	0,45	0,19

W celu zbadania wpływu poszczególnych ważniejszych składników chemicz-  
nych hydrołu przeprowadzono w opisany sposób szereg krystalizacji glukozy  
w obecności dwucukru maltozy oraz dla porównania także sacharozy, jak również  
oddzielnie z dodatkiem chlorku sodowego (tab. 2).

Przy dodatku 2,5-20% dwucukru nieredukującego, tj. sacharozy (licząc na  
such. subst. glukozy), szybkość krystalizacji glukozy spadała mniej więcej do po-  
łowy w stosunku do szybkości w czystym roztworze glukozowym. W przypadku  
dodawania 5-20% dwucukru redukującego, tj. maltozy, szybkość krystalizacji glu-  
kozy malała około trzykrotnie.

Wpływ soli mineralnej, tj. chlorku sodowego, na proces krystalizacji glukozy  
był znaczny. Przy prawie trzykrotnie mniejszym dodatku tej soli (7,5% NaCl na  
such. subst. glukozy) osiągnięto w przybliżeniu podobny spadek szybkości krystali-  
zacji glukozy, jak w obecności największej dawki (20%) dwucukru. Ponieważ  
w syropie glukozowym, który poddawany jest w przemyśle krystalizacji, znajdują  
się niejednakowe ilości wymienionych substancji (licząc na glukozę około 7-10%  
dwucukrów i mniej niż 2% chlorku sodowego), zatem hamujący wpływ dwucuk-  
rów na proces przemysłowej krystalizacji glukozy będzie przeważał.

Tabela 2

Zmiany szybkości krystalizacji glukozy w zależności od dodatku dwucukru redukującego lub nie redukującego, względnie dodatku chlorku sodowego (nadsycenie początkowe  $\Delta C$  0,65 g glukozy/g wody; temp. 40°C)

Veränderungen der Kristallisationsgeschwindigkeit von Glucose in Abhängigkeit von dem Zusatz des reduzierenden oder nichtreduzierenden Disaccharids bzw. von dem Zusatz an Natriumchlorid (Vorübersättigung  $\Delta C$  0,65 g Glucose/g Wasser; Temp. 40°C)

Roztwór wyjściowy glukozy Ausgangslösung der Glucose			Roztwór wyjściowy glukozy Ausgangslösung der Glucose			Roztwór wyjściowy glukozy Ausgangslösung der Glucose		
Szybkość krystalizacji K mg glukozy/m <sup>2</sup> · min średnia w czasie godz			Szybkość krystalizacji K mg glukozy/m <sup>2</sup> · min średnia w czasie godz			Szybkość krystalizacji K mg glukozy/m <sup>2</sup> · min średnia w czasie godz		
dodatek sacharozy, %/s.s. glukozy Saccharose zusatz, %/TS der Glucose			dodatek maltozy, %/s.s. glukozy Maltose- zusatz, %/TS der Glucose			dodatek chlorku sodowego, %/s.s. glukozy Natrium- chlorid- zusatz %/TS der Glucose		
Kristallisations- geschwindigkeit K mg Glucose/m <sup>2</sup> · min Mittelwert in der Zeit Stunden			Kristallisations- geschwindigkeit K mg Glucose/m <sup>2</sup> · min Mittelwert in der Zeit Stunden			Kristallisations- geschwindigkeit K mg Glucose/m <sup>2</sup> · min Mittelwert in der Zeit Stunden		
8      24			8      24			8      24		
0	3,96	1,81	0	3,96	1,79	0	4,08	1,85
2,5	3,52	1,65	—	—	—	0,75	3,70	1,72
5	3,19	1,52	5	2,94	1,45	1,5	3,35	1,58
10	2,76	1,25	10	2,33	1,18	3,0	2,78	1,35
15	2,34	0,95	15	1,81	0,90	5,2	2,10	1,08
20	1,94	0,87	20	1,31	0,60	7,5	1,57	0,83

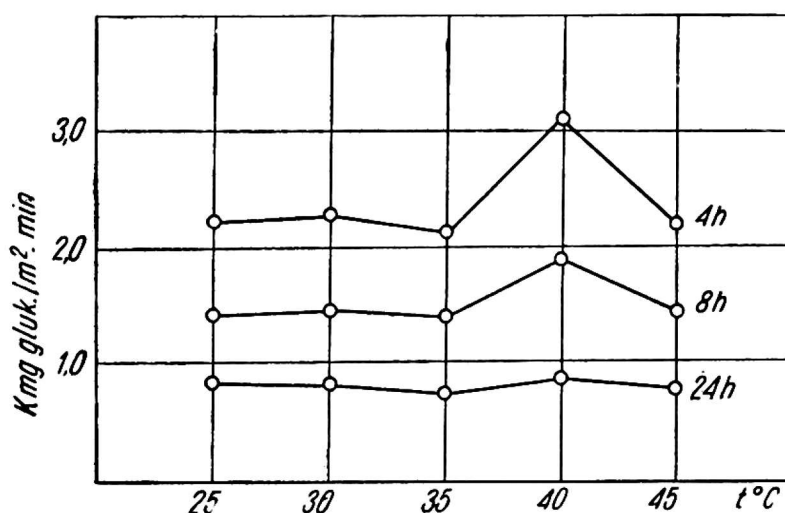
W ostatniej serii doświadczeń badano wpływ temperatury na krystalizację glukozy, ponieważ wyniki badań różnych autorów nie są tu jednoznaczne. Rall i Siemionowa [4] wykazują, że szybkość krystalizacji zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury i tłumaczą to wzrastającą szybkością przemiany  $\beta$ -glukozy w formę  $\alpha$ -glukozy. Natomiast Sadowyj [5] oraz Whittier i Gould [8] stwierdzają, że temperatura nie ma wpływu na szybkość krystalizacji glukozy. Nowotny [2] zwraca uwagę na dwojaki wpływ temperatury. Z jednej strony bowiem podwyższenie temperatury przyspiesza dyfuzję cząsteczek glukozy, a więc i proces krystalizacji, ale z drugiej strony — powoduje wzrost lepkości roztworów glukozy (przy jednakowym nie zmienionym współczynniku przesylenia), co utrudnia krystalizację. Ten pierwszy dodatni wpływ podwyższenia temperatury ma jednak przeważać.

W celu pełniejszego wyświetlenia tego problemu przeprowadzono wiele krystalizacji monohydratu  $\alpha$ -D-glukozy w różnych temperaturach (od 25 do 45°C). W każdym poszczególnym procesie utrzymywano stałą temperaturę od początku do końca krystalizacji. Wszystkie krystalizacje prowadzono przy pH 4,5 przez okres 2-24 godz przy różnym nadsyceniu (0,15-0,55 g) glukozy na 1 g wody. Najwyraźniejsze zmiany szybkości krystalizacji zaobserwowano przy nadsyceniu  $\Delta C$  0,55 g glukozy/g wody (tab. 3).

Tabela 3

Zależność szybkości krystalizacji glukozy od temperatury  
(nadsycenie początkowe  $\Delta C$  0,55 g glukozy/g wody; pH 4,5)  
Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von Glucose von  
der Temperatur (Vorübersättigung  $\Delta C$  0,55 g Glucose/g Wasser;  
pH-Wert 4,5)

Tempera- tura Temperatur °C	Szybkość krystalizacji $K$ mg glukozy/m <sup>2</sup> · min, średnia w czasie godz Kristallisationsgeschwindigkeit $K$ mg Glucose/m <sup>2</sup> · min, Mittelwert in der Zeit Stunden			
	2	4	8	24
25	5,95	3,67	2,37	1,35
30	5,75	3,62	2,30	1,35
35	4,60	3,40	2,25	1,22
40	7,35	4,95	3,05	1,40
45	5,05	3,55	2,35	1,30



Rys. 1. Zależność szybkości krystalizacji glukozy od temperatury dla różnych czasów krystalizacji. Wartości szybkości krystalizacji stanowią średnią z szybkości dla pięciu roztworów glukozy o różnym nadsyceniu  $\Delta C$  0,15—0,55 g glukozy/g wody

Abb. 1. Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von Glukose von der Temperatur für verschiedene Kristallisationszeiten. Die Werte der Kristallisationsgeschwindigkeit sind Mittelwerte der Geschwindigkeiten für fünf Glukoselösungen mit verschiedener Vorübersättigung  $\Delta C$  0,15—0,55 g Glukose/g Wasser

Uzyskane wyniki wykazują, niezależnie od czasu krystalizacji, że przy różnych temperaturach w granicach 25-45°C szybkość krystalizacji glukozy wykazuje pewne różnice. Niższe wartości szybkości przypadają na temperaturę 35 i 45°C, a najwyższa wartość szybkości w temperaturze 40°C. Te wyniki potwierdzone zostały krystalizacjami przy nadsyceniach  $\Delta C$  0,15, 0,25, 0,35, i 0,45 g glukozy/g wody.

Średnie szybkości krystalizacji glukozy, stanowiące przeciętne wartości z szybkości krystalizacji przy pięciu wymienionych wartościach nadsycenia (w zależności od temperatury procesu) przedstawia rysunek. Wynika z niego, że szybkość krystalizacji glukozy przy 25 i 45°C jest w przybliżeniu na tym samym poziomie wielkości. Jednak krzywe dla trzech różnych czasów krystalizacji (4, 8 i 24 godz) wykazują punkty przegięcia przy 35 i 45°C (minimum szybkości) oraz przy 40°C (maximum szybkości). Charakterystyczne jest, że punkty o mniejszej szybkości krystalizacji odpowiadają temperaturom granicznym zmiany postaci krystalograficznej glukozy, w 35°C z układu jednoskośnego na układ heksagonalny, a w 45°C na układ rombowy. W związku z wcześniejszymi badaniami [7] stwierdzone zostało ponadto, że spadek szybkości krystalizacji glukozy w temperaturze 45°C koreluje ze swoistym maximum lepkości roztworów glukozowych w tej temperaturze.

#### LITERATURA

- [1] Griwcewa E. A. (Гривцева Э. А.), Gołowin P. W. (Головин П. В.): Влияние очистки глюкозной патоки на производительность, качество и скорость кристаллизации моногидрата глюкозы. Труды Киев. Технол. Инст. Пищевой Пром. им. А. И. Микояна, 1955, 15, 63-69.
- [2] Praca zbiorowa: Technologia przemysłów ziemniaczanych, cz. 1, PWT Warszawa 1952, 132.
- [3] Praca zbiorowa pod red. P. Honiga (П. Хонига): Принципы технологии сахара. Пищепромиздат, Москва 1961, 296-335.
- [4] Praca zbiorowa pod red. Sipiagina A. S. (Сипягина А. С.): Технология крахмало-паточного производства. Пищепромиздат, Москва 1950, 371-383.
- [5] Sadowuj I. E. (Садовый И. Э.): Зависимость скорости кристаллизации глюкозы от основных физических факторов. Журнал прикладной химии 1953, 26, 9, 949-959.
- [6] Smoleński A., Żelazny A.: O szybkości krystalizacji sacharozy. Prace Centralnego Laboratorium Cukrowniczego, 1934, 118—132.
- [7] Sroczyński A., Nowakowska K.: Lepkość roztworów glukozowych w zależności od ich stężenia i temperatury. Materiały III Sesji Naukowej Komitetu Technologii i Chemii Żywności PAN. Łódź, styczeń 1971, 77—78.
- [8] Whittier E. O., Gould S. P.: Speed of Crystallisation of Lactose, Galactose, Glucose, and Sucrose from Pure Solution. Industrial and Engineering Chemistry 1931, 23, 6, 670—673.

*A. Срочиньски, В. Зглиньски*

#### ВЛИЯНИЕ РАЗНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГЛЮКОЗЫ

##### Резюме

На процесс кристаллизации глюкозы влияют разные физические и химические факторы. Целью работы было исследование влияния важнейших факторов на скорость кристаллизации глюкозы в водных растворах с разным коэффициентом перенасыщения от 1,1 до 1,4.

Получено на основании результатов исследований кривые роста скорости кристаллизации глюкозы с повышением температуры с 20° до 45°, указывают характеристические точки изгиба в температуре 35° и 45°.

В дальнейших опытах произведено кристаллизацию глюкозы при постоянной температуре 40° с разным добавлением агар-агара с 0,05 до 0,4% надеясь на сухое вещество глюкозы в растворе. Затем, вместо агара добавляли гидрол (последний сток в производстве кристаллической глюкозы) в количестве, отвечающем введению 5-10% неглюкозных веществ. В последних исследованиях добавляли к раствору 2,5-20% сахарозы или лактозы (в отношении к сухим веществам глюкозы) и вели кристаллизацию как и прежде.

Из проведенных исследований вытекает, что самая вязкость, происходящая из незначительного содержания агар-агара, влияет в небольшой лишь степени на процесс кристаллизации глюкозы. На много больше оказывают влияние здесь загрязнения введены вместе с гидролом. В свою очередь, как оказалось, присутствие нередуцирующего дисахарида или редуцирующего тормозит процесс кристаллизации глюкозы в значительно меньшей степени чем общепринято. Отсюда следует, что главным фактором, влияющим на скорость кристаллизации глюкозы, являются соли содержащиеся в гидроле главным образом хлористый натрий, что подтверждают результаты предыдущих экспериментов проведенных авторами.

*A. Sroczyński, W. Zgliński*

## DER EINFLUSS VERSCHIEDENER FAKTOREN AUF DEN PROZESS DER GLUKOSEKRISTALLISATION

### Zusammenfassung

Auf den Kristallisationsprozess von Glukose haben verschiedene physikalische und chemische Faktoren Einfluss. Zweck der Arbeit war die Untersuchung des Einflusses von wichtigeren Faktoren auf die Geschwindigkeit der Glukosekristallisation in Wasserlösungen mit verschiedenen Übersättigungskoeffizienten: von 1,1 bis 1,4.

Die auf Grund von Versuchsergebnissen erhaltenen Kurven der Geschwindigkeitszunahme der Glukosekristallisation bei Temperaturerhöhung von 20° bis 45°C weisen charakteristische Durchbiegungspunkte bei der Temperatur von 35° und 45°C auf.

In weiteren Versuchen wurde die Glukosekristallisation bei einer beständigen Temperatur von 40°C bei verschiedenem Agar-Agar-Zusatz von 0,05 bis 0,4%, auf TS der Glukose in der Lösung gerechnet, gehalten. Danach gab man Hydrol (der letzte Rest bei der Gewinnung kristallisierter Glukose) anstatt Agar hinzu in einer Menge, welche der Einführung von 5 bis 10% Nichtglukosesubstanzen entspricht. In den letzten Untersuchungen setzte man der Lösung 2,5 bis 20% Saccharose oder Laktose hinzu (im Verhältnis zur TS der Glukose) und führte die Glukosekristallisation wie vorhin durch.

Aus den durchgeführten Versuchen geht hervor, dass die Viskosität allein, welche von dem kleinen Agar-Agar-Gehalt abhängt, nur in geringem Grade auf den Kristallisationsprozess der Glukose einwirkt. Einen viel grösseren Einfluss üben hier die mit dem Hydrol eingeführten Verunreinigungen aus. Wie festgestellt wurde, hemmt die Anwesenheit von nicht-reduzierenden und reduzierenden Disacchariden den Kristallisationsprozess der Glukose in einem bedeutend geringeren Grade, als allgemein angenommen wird. Daraus geht also hervor, dass die im Hydrol enthaltenen Salze, besonders Natriumchlorid als Hauptfaktor, welcher die Kristallisationsgeschwindigkeit der Glukose beeinflusst, darstellen. Das bestätigt auch die Ergebnisse der vorhergehenden Versuche, welche von denselben Verfassern ausgeführt wurden.