

INKLUZJA NIECUKRÓW PODCZAS KRYSTALIZACJI SACHAROZY

F. Schneider, A. Emmerich, O. C. Akyar

Instytut Technologii Rolnej i Cukrownictwa Politechniki w Brunszwiku
Brunszwik, RFN

Dla racjonalnej techniki krystalizacji cukru ważne jest zbadanie, jakie ilości i jakie rodzaje niecukrów dostają się do kryształów podczas prawidłowo prowadzonej krystalizacji, a jaka część pozostaje w otaczającym syropie międzykryształowym i może być usunięta przez odpowiednie zabielenie.

Inkluzja różnych niecukrów wewnątrz kryształów sacharozy była wielokrotnie omawiana w literaturze. Zależnie od postawionego celu prac, badano kryształy otrzymane w warunkach technicznych (Carruthers, Verhaart i wielu innych), albo w zupełnie inaczej założonych warunkach badano pojedyncze kryształy otrzymane z roztworów nieczystych (przede wszystkim Mantovani). Wnioski wyciągnięte z prac są z różnych powodów mniej lub bardziej rozbieżne.

Problem ten podjęto jeszcze raz w niniejszej pracy. Chodziło mianowicie o to, aby z możliwie największą dokładnością analityczną określić stopień inkluzji wielu najważniejszych niecukrów obecnych w sokach cukrowniczych. W tym celu należało opracować metodę krystalizacji cukrzy, tak jak ona występuje w praktyce fabrycznej, ale z maksymalną odtwarzalnością. Następnie należało znaleźć sposób całkowitego usunięcia warstewki przylegającego syropu, żeby oznaczyć tylko te składniki, które zostały okludowane wewnątrz kryształu.

Do analizy wyników posłużono się pojęciem współczynnika inkluzji. Oblicza się go dzieląc zawartość niecukrów w wykrystalizowanym cukrze przez zawartość niecukrów w syropie wyjściowym, przeliczoną na jego polaryzację.

KRYSTALIZACJA KIEROWANA, OMYWANIE I ODDZIELANIE KRYSTAŁÓW

OMYWANIE WARSTEWKI SYROPU Z KRYSTAŁÓW

Omywanie kryształów z warstewki syropu odbywa się w cukrownictwie przez zabielenie, a więc przez przemywanie wodą lub parą w wirówkach. Jednak ten sposób nie nadaje się do celów wytyczonych w naszych założeniach, ponieważ równocześnie przy tym zachodzi częściowe rozpuszczanie kryształu.

W niniejszej pracy kryształy przemywano czystym nasyconym roztworem cukru. Warstewka pierwotnego syropu międzykryształowego jest zastępowana przez czysty syrop, bez równoczesnego rozpuszczania kryształów. Dla sprawdzenia tego procesu rozrabiano bardzo czyste techniczne kryształy sacharozy o określonej granulacji (cukier wyjściowy) w nasyconym roztworze cukrowym o różnej czystości i wytwarzano w ten sposób sztuczną warstewkę nieczystego syropu na kryształach. Następnie kryształy przemywano czystym nasyconym roztworem cukru w następujący sposób. Określoną ilość czystego syropu (np. 10-krotną ilość w przeliczeniu na nieczysty syrop) dodawano do mieszaniny kryształów i nieczystego syropu, a następnie mieszano przez określony czas (30—60 min). Z kolei za pomocą nuczki odsysano możliwie całą ilość syropu i ponownie dodawano znaną ilość czystego syropu, mieszano, odsysano itd. Na końcu każdego doświadczenia otrzymany cukier („cukier końcowy”) oddzielano od syropu w wirówce laboratoryjnej, suszono na bibule i analizowano.

Wykonano trzy doświadczenia z nasyconym roztworem cukru zawierającym KCl w temperaturze 20 i 40°C. Jak wynika z danych tab. 1 trzy przemycia z 10-krotnym rozcieńczeniem (stosunek 1:1000) w 40°C dały

Tabela 1

Próby omywania kryształów sacharozy

	Cukier pierwotny	Czysty roztwór cukrowy	Roztwór cukru z KCl	Cukier końcowy	Liczba rozcień- czeń
zawartość popiołu, %					
I. 20°C	0,0007	0,0008	8,0	0,0227	2
II. 20°C	0,0008	0,0008	7,2	0,0009	4
III. 40°C	0,0007	0,0008	2,487	0,0008	3

cukier końcowy o tej samej czystości co cukier wyjściowy (doświadczenie III). Takie trzykrotne przemywanie zastosowano później w doświadczeniach z krystalizacją.

METODA KRYSTALIZACJI

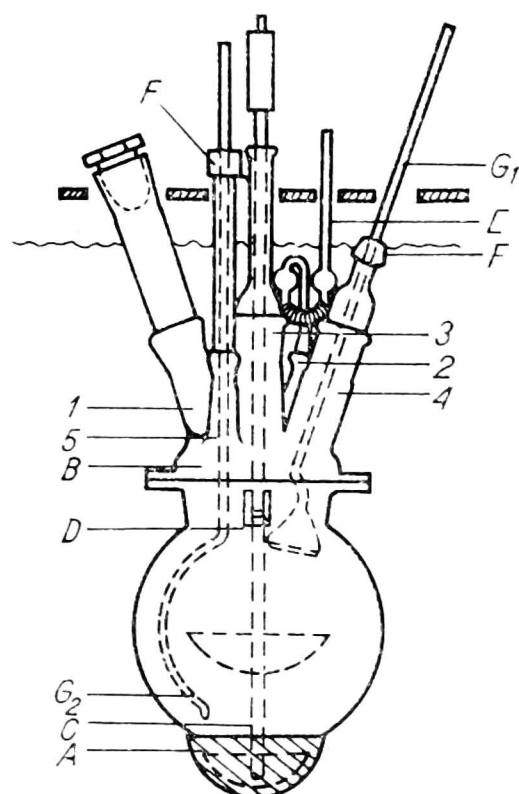
Do kontrolowanej, odtwarzalnej krystalizacji nadaje się najbardziej krystalizacja przez chłodzenie, ponieważ warunki doświadczenia można utrzymać stałe przy stosunkowo małym nakładzie pracy. Warunki, w których da się osiągnąć odtwarzalny proces krystalizacji, badano bliżej w poprzednich pracach [20]. Na podstawie tych prac ustalono następujące warunki doświadczenia.

Roztwór nasycony w 80°C z dodatkiem określonej ilości kryształów drobnej granulacji studzi się powoli do 40°C . Dodawanie kryształu odbywa się w sposób wypróbowany w Instytucie. W mieszaninie niecukrów i wody rozpuszcza się przy tym nieco mniej cukru, niż to jest potrzebne w 80°C . Następnie dodaje się obliczoną ilość cukru o granulacji 0,5—0,63 mm do roztworu nagrzanego do 80°C . Część tego cukru służy do doprowadzenia roztworu do nasycenia. Rozpuszcza się przy tym pył cukrowy obecny między kryształami. Reszta nie rozpuszczona służy do zaszczeplenia roztworu, przy czym częściowe rozpuszczenie powoduje wytrawienie powierzchni kryształów.

W niniejszej pracy większą część doświadczeń z krystalizacją prowadzono przy czystości syropu wyjściowego 90,4 i ilości kryształu do zaszczeplenia około 25%, w przeliczeniu na ilość cukru końcowego. Według dotychczasowych doświadczeń w tych warunkach przy stałej prędkości chłodzenia $6^{\circ}\text{C}/\text{h}$ można prowadzić krystalizację do 40°C bez powstawania nowych zarodków. Dla pewności szybkość ochładzania zmniejszono do około $3^{\circ}\text{C}/\text{h}$ (dokładnie $3,17^{\circ}\text{C}/\text{h}$). Po wstępnych doświadczeniach zrezygnowano z chłodzenia wodą. Wskutek tego szybkość chłodzenia w temperaturze poniżej 50°C była zawsze mniejsza. Wahania temperatury pokojowej były tak niewielkie, że nie miały prawie wpływu na krzywą chłodzenia. Chłodzenie kończono w temperaturze 40°C , co trwało ok. 16 godzin. Po 19 godzinach krystalizacja była zakończona.

METODYKA KRYSTALIZACJI I OMYWANIA

Do prowadzenia krystalizacji i następnie przemywania kryształów opracowano specjalny typ kolby (rys. 1). Sama krystalizacja przebiegała w dolnej części kolby A (pojemność około 0,5 l). Po odważeniu mieszaniny niecukrów, wody i cukru, kolbę zamykano pokrywą pięcioszyjną B i umieszczano w termostacie. Po osiągnięciu 80°C i całkowitym roz-



Rys. 1. Zestaw do krystalizacji

A — dolna część kolby, B — pokrywa, C — mieszadło, D — łapacz oleju, E — zamknięcie rtęciowe, F — uszczelki, G_1 G_2 — rurki odsysające, 1 — szyja zasypowa, 2 — szyja z rurką fermentacyjną, 3 — szyja z mieszadłem, 4, 5 — szyje z rurkami do odsysania syropu

puszczeniu cukru, przez szyję 1 wprowadzano cukier do zaszczepienia za pomocą podgrzanego lejka. Szyjka 2, umieszczona pionowo na środku, służy do przepuszczenia mieszadła C typu KPG z dwoma nasadzonymi skrzydełkami z teflonu, umieszczonymi jedno nad drugim. Dolne skrzydło mieszało roztwór, górne służyło do późniejszego przemywania cukru czystym roztworem nasyconym. Szlif KPG smarowano olejem parafinowym, ponieważ nie miesza się on z wodą. Dodatkowo na mieszadle umieszczono nakładkę D z dwóch odcinków węża gumowego, aby ewentualnie przeciekający olej parafinowy nie dostał się do roztworu. W szyi 3 była umieszczona rurka fermentacyjna E napełniona rtęcią, co w czasie krystalizacji umożliwiało wyrównanie ciśnień. Przez szyję 4 i pionową szyję 5 za pomocą dwóch uszczelki F zamocowano rurki szklane: G_1 zamkniętą od dołu sączkiem szklanym i drugą rurkę G_2 dopasowaną do krzywizny ścian kolby. Za pomocą sączka szklanego po ukończeniu właściwej krystalizacji pobierano próbkę syropu międzykryształowego. Następnie przez lejek wprowadzano do kolby około 2 kg czystego roztworu cukru nasyconego w 40°C i w ciągu około 20 min mieszano z pozostałym syropem międzykryształowym i kryształami. Do odessania syropu przemywającego po osadzeniu się kryształów służyła rurka G_2 . Ten proces przemywania powtarzano jeszcze trzykrotnie. Następnie kolbę wyjmowano z termostatu, oddzielano kryształy od syropu w wirówce (3000 obr./min) i w ciągu ok. 20 godzin suszono w temperaturze pokojowej na arkuszu bibuły. Wszystkie połączenia szlifowane podczas doświadczenia były ściągnięte klamrami metalowymi.

Termostat należący do zestawu aparatury miał dwa termometry kontaktowe połączone szeregowo. W ten sposób za każdym razem o sterowaniu decydował termometr nastawiony wyżej. Za pomocą pierwszego termometru kontaktowego w początkowej fazie rozpuszczania termostat był wyregulowany na 80°C . W czasie etapu chłodzenia mały silniczek elektryczny (0,11 obr/min, odpowiednio do zamierzonego chłodzenia 3°C/h) zmieniał nastawienie termometru kontaktowego obracając wolno jego głowicę. Po uzyskaniu temperatury 40°C sterowanie przejmował drugi termometr kontaktowy nastawiony niezmiennie na 40°C i w ten sposób zapobiegał dalszemu ochłodzeniu.

Do sporządzania czystego roztworu nasyconego cukru posługiwaliśmy się otwartym termostatem ze szkła organicznego, w którym mieściły się dwie butelki po 10 litrów. W jednej butelce w 40°C rozpuszczano cukier. Dla oddzielenia osadzonych zanieczyszczeń syrop odsysano do drugiej butelki i przez ogrzewanie (jedna godzina w 47°C) uwalniano od śladów zarodków kryształów. Ten syrop ochłodzony znów do 40°C służył potem do przemywania kryształów.

Dla wypróbowania metodyki i jej odtwarzalności wykonano doświadczenia stosując jako niecukier chlorek potasowy.

DOŚWIADCZENIA Z KRYSTALIZACJĄ W OBECNOŚCI CHLORKU POTASOWEGO

Rozpuszczalność sacharozy w wodnych roztworach chlorku potasowego w 80°C

Dodatek innych rozpuszczalnych substancji zazwyczaj zmienia rozpuszczalność sacharozy w wodzie. Konieczne jest więc oznaczanie rozpuszczalności przy każdej zmianie warunków doświadczenia.

Do tych badań posłużono się poprzednio opracowaną metodyką [8,22]. Sporządzano nasycony roztwór sacharozy w 12% roztworze wodnym chlorku potasowego, którego zawartość w otrzymanym roztworze odpowiadała technicznemu roztworowi cukru o czystości 90. Aby zapobiec inwersji w czasie prób, nastawiano odczyn na 9 pH za pomocą 1n ługu sodowego. W nasyconym syropie oznaczano polarymetrycznie zawartość sacharozy i chlorki przez miareczkowanie metodą Mohra.

Rozpuszczalność wyniosła w 80°C 385,86 g na 100 g wody. Rozpuszczalność czystej sacharozy w 80°C wynosi 370,3 g na 100 g wody.

Współczynnik okluzji chlorku potasowego

Kryształizację i przemywanie wykonywano według podanej metodyki. Jako przykład opisujemy doświadczenie nr 15.

Odważono 70 ml wody, 9,55 g chlorku potasowego i 237,58 g cukru

i rozpuszczono mieszaninę. Po dodaniu 70 g cukru rozpuściło się jeszcze 35,84 g, tak że pozostało 34,16 g kryształów jako zarodki krystalizacji (25% ilości cukru końcowego). Do oznaczenia współczynnika okluzji podzielono zawartość chlorku potasowego w wykryształizowanym cukrze (pomiar konduktometryczny) przez znaną zawartość chlorku potasowego w wyjściowym syropie, przeliczoną na cukier. Dla sprawdzenia oznaczono miareczkowo zawartość chlorku potasowego w syropie międzykryształowym.

Tabela 2

Współczynnik okluzji KCl
Zawartość KCl w syropie wyjściowym 3,536 g/100 Ck. Popiół w cukrze użytym jako zarodki 0,00095%. Zawartość KCl w syropie międzykryształowym, oznaczono konduktometrycznie 3,87%

	Numer kolejny krystalizacji		
	13	14	15
Chłodzenie	3 °C/h bez chłodzenia wodą	3 °C/h bez chłodzenia wodą	do 40 °C 3 °C/h
Prędkość mieszania, obr/min	155	200	170
Ilość zarodków, % na cukier końcowy	19,6	21,5	25,0
KCl w cukrze wykryształizowanym, %	0,00418	0,00411	0,00424
Wartość $1/EF$	845	858	833
Zawartość KCl w syropie międzykryształowym wg Mohra, %	3,88	3,94	3,90
Średnia wartość $1/EF$	845		
$EF \cdot 10^{-2}$	0,117		

Dla uproszczenia wartości współczynników okluzji (EF) podaje się w dalszych rozważaniach jako odwrotności ($1/EF$). W tab. 2 podano wyniki trzech doświadczeń, które prowadzono z nieznacznymi zmianami warunków eksperymentalnych, jak prędkość mieszania, przebieg chłodzenia i ilość cukru użytego jako zarodek krystalizacji.

Uwzględniając błąd doświadczalny i przeliczenia obliczono sumaryczny błąd oznaczenia współczynnika okluzji — wynosił on około $\pm 3,5\%$; odtwarzalność była więc dobra.

OZNACZENIA WSPÓŁCZYNNIKÓW OKLUZJI NIECUKRÓW PODCZAS KRYSTALIZACJI

DOŚWIADCZENIA Z MIESZANINĄ NIECUKRÓW

Aby określić współczynniki okluzji różnych niecukrów w takich warunkach, które możliwie odpowiadają warunkom krystalizacji fabrycznej, posługiwano się roztworem modelowym otrzymanym przez zmieszanie najważniejszych niecukrów występujących w sokach fabrycznych. W ten sposób uwzględniono wzajemne wpływy niecukrów zachodzące w sokach fabrycznych, a oprócz tego można było we wszystkich doświadczeniach użyć roztworu o tym samym przesyceniu sacharozą.

W doświadczeniach z krystalizacją nasycano roztwór cukrem w 80°C i przerabiano dalej według opisanej metodyki. Podczas każdego doświadczenia rozpatrywany niecukier znakowano izotopem promieniotwórczym. Ilości dodawanych związków promieniotwórczych były bardzo małe (ok. 0,5—3 mg), nie potrzeba więc było uwzględniać tych dodatków, ponieważ nie zmieniały one stosunków stężeń ani rozpuszczalności sacharozy.

SPORZĄDZANIE MIESZANINY NIECUKRÓW

Według różnych źródeł z literatury [6, 12, 24, 25, 31] i analiz wykonanych w Instytucie sporządzono roztwór niecukrów, którego skład odaje przeciętne proporcje niecukrów w sokach fabrycznych. Aby uzyskać lepszą rozpuszczalność, dodawano równocześnie sacharozy. Roztwór zobojętniano wodorotlenkiem potasowym i sodowym w odpowiedniej proporcji, doprowadzając odczyn do wartości 9 pH. Roztwór zawierał około 50% suchej substancji, na którą składało się 56% mieszaniny niecukrów i 44% sacharozy.

Ten roztwór niecukrów umieszczony w małych butelkach z tworzywa sztucznego, zabarwiony jasnobrązowo, zwany roztworem podstawowym, przechowywano w temperaturze -14°C i rozmrażano w miarę potrzeby. Analizy mikrobiologiczne wykazały, że nie ma niebezpieczeństwa zmiany składu roztworu podczas przechowywania.

Pewne zmiany składu zachodzą podczas procesu krystalizacji wskutek reakcji chemicznych, jak to można poznać po wzroście zabarwienia (reakcja Maillarda). Aby te zmiany utrzymać możliwie powtarzalne, stosowano we wszystkich doświadczeniach jednakowy czasowy rozkład czynności. Z punktu widzenia zmian stężenia wspomniane reakcje grają rolę podrzędną i nie wprowadzają do oznaczeń współczynnika okluzji większych błędów, tym bardziej że współczynnik okluzji obliczano z stosunków ilościowych w syropie wyjściowym i w cukrze końcowym.

ROZPUSZCZALNOŚĆ SACHAROZY W ROZTWORACH MODELOWYCH

Do oznaczania rozpuszczalności sacharozy używano syropu wyjściowego o czystości około 90. Nasycony przefiltrowany syrop międzykryształowy z wielu próbek analizowano otrzymując następujące wartości średnie:

zawartość suchej substancji (refraktometrycznie)	80,99%
polaryzacja	73,90%
zawartość sacharozy	73,19%
czystość	90,37
niecukier/woda	0,4156

Z tych wartości i ze znanego składu roztworu podstawowego niecukrów obliczono następujący skład syropu wyjściowego: 56,76 g wody, 221,2 g cukru i 23,84 g niecukrów. Stężenia niecukrów (w przeliczeniu na cukier) w syropie wyjściowym obliczono ze składu roztworu podstawowego (tab. 3).

POMIARY WSPÓŁCZYNNIKA OKLUZJI NIECUKRÓW OZNACZONYCH ¹⁴C

Skład roztworu podstawowego był tak dobrany, że zawierał niecukry najczęściej występujące w sokach buraczanych. Do oznaczeń współczynników okluzji wybrano te związki, które występują w większych ilościach, mających szczególne znaczenie w okluzjach kryształów cukru i które można w postaci znaczonej izotopami nabyć w handlu (tab. 3). Z każdym niecukrem prowadzono co najmniej dwie doświadczalne krystalizacje, znacząc rozpatrywany związek przez dodatek małej ilości związku promieniotwórczego (ok. 25 μ Ci). Z aktywności syropu wyjściowego i aktywności wykrystalizowanego cukru obliczano współczynnik okluzji.

Aby możliwie dokładnie wyznaczyć promieniotwórczość syropu wyjściowego, nie zmieniając warunków krystalizacji cukru, zastosowano następujący sposób. Zamiast odważania 86,4 g roztworu podstawowego i 13,2 g wody ważono 95,4 g roztworu podstawowego i 14,52 g wody. Składnik promieniotwórczy dodawano przy tym do wody. Następnie z mieszaniny odbierano pipetą dokładnie 10 g. Ta próba służyła do analizy syropu wyjściowego. Mieszanina pozostająca w kolbie zawierała poprzednio wyliczone ilości roztworu podstawowego i wody. Następnie dodawano 167,5 g cukru i po jego rozpuszczeniu wsypywano 65 g kryształu frakcji 0,5—0,63 mm. Po nasyceniu w 80°C roztwór zawierał 30,3 g zarodków krystalizacji. Po ostudzeniu do 40°C. cukier „końcowy” przemywano czystym nasyconym roztworem cukru. Stosując 4 przemywania o rozcieńczeniu około 1+9, stężenie niecukrów w syropie międzykryształowym obniżano 5—10 tys. razy. Sprawdzone to również doświadczal-

Tabela 3

Skład syropu wyjściowego

Składnik	% na cukier
Rafinoza*	0,535
Fruktoza*	0,039
Glukoza*	0,039
Betaina*	2,676
Kwas glutaminowy*	0,266
Kwas asparaginowy*	0,133
Leucyna*	0,066
Izoleucyna	0,066
Alanina*	0,066
Walina	0,066
Kwas γ -aminomasłowy*	0,066
Kwas pirolidonokarboksylowy*	1,672
Kwas cytrynowy*	0,160
Kwas jabłkowy*	0,203
Kwas mlekowy*	0,828
Kwas mrówkowy	0,121
Kwas octowy*	0,375
Kwas szczawiowy	0,027
Kwas fumarowy	0,014
Kwas galakturonowy	0,203
Kwas glukonowy	0,133
Kwas bursztynowy	0,027
Kwas winowy	0,078
Kwas glikolowy	0,203
Kwas glicerynowy	0,215
Kwas solny	0,176
Kwas siarkowy	0,145
Potas	1,969
Sód	0,234
Suma niecukrów	10,890
Woda*	25,66

Syrop zawierał ogółem 221,2 g cukru.

* Oznaczono współczynniki okluzji związków.

nie, po jednej próbnej krystalizacji mierząc promieniotwórczość ostatniego odcieku przemywania. Znaleziono doświadczalnie rozcieńczenie wynosiło 7600.

Pomiary promieniotwórczości prowadzono w spektrometrze scyntylacyjnym do cieczy, w którym elektrony wysyłane przez substancję promieniotwórczą zmienia się w błyski światła i liczy. Jeżeli utrzymywać stałe warunki pomiaru, to wyniki liczenia wyrażane w liczbie impulsów na minutę są proporcjonalne do stężenia promieniotwórczego związku w próbce. Szczególnie ważny jest przy tym skład próbki. Utrzymywano stały skład próbek we wszystkich pomiarach w ten sposób, że do próbek syropu wyjściowego i syropu międzykryształowego dodawano cukru, a do próbek cukru końcowego dodawano roztworu podstawowego niecukrów.

Z każdej próby wykonywano dwa pomiary równoległe, przy czym stężenie w jednym pomiarze wynosiło 20 g/100 cm³ a w drugim 40 g/100 cm³. Od wszystkich wyników pomiaru odejmowano wartość tła, którą określono jako średnią z pomiarów próbek o tym samym składzie, lecz bez dodatku związków promieniotwórczych.

Oznaczając w syropie międzykryształowym zawartość suchej substancji, polaryzację, popiół i promieniotwórczość oraz mając wyniki pomiarów promieniotwórczości i popiołu w syropie wyjściowym, obliczano ilość syropu międzykryształowego i ilość cukru w nim rozpuszczonego. Z różnicy między tą ilością a ilością cukru w syropie wyjściowym znaleziono ilość wykrystalizowanego cukru 85,2 g. Ilość wprowadzonych zarodków (30,3 g) była wiadoma, wobec tego udział zarodków w cukrze końcowym wynosił 26,1%. Znając tę wartość można było z wyników analiz cukru końcowego obliczyć promieniotwórczość i zawartość popiołu tej części cukru, która wykrystalizowała. Z kolei z tych wartości oraz z promieniotwórczości i popiołu syropu wyjściowego (przeliczonych na cukier) można było obliczyć współczynniki okluzji znaczonych niecukrów i popiołu. Współczynniki okluzji popiołu wyznaczano w każdym doświadczeniu, aby się upewnić co do powtarzalności warunków krystalizacji. Średnia odwrotność współczynnika okluzji popiołu wynosiła

$$\frac{1}{EF} = 714$$

średni błąd oznaczenia — $\pm 26,9$ czyli $\pm 3,8\%$,

średni błąd średniej — $\pm 5,5$.

Współczynniki okluzji niecukrów znaczonych izotopami promieniotwórczymi zestawiono w tab. 4. Z każdym niecukrem wykonano co najmniej dwie próby krystalizacji. W tabeli uporządkowano niecukry według ich rosnącej okluzji w kryształach cukru.

Tabela 4

Współczynniki okluzji *EF* zbadanych niecukrów

Związek	Nr pró- by	Odwrotność współczynnika okluzji				<i>EF</i> · 10 ²	<i>EF</i> popiołu
		20 g w 100 cm ³	40 g w 100 cm ³	średnio	średnia ogólna		
Kwas octowy	18	912	—	912			
	19	911	864	888	889	0,112	
	29	867	866	866			
Kwas pirolidonokarboksy- lowy	44	922	894	908			
	46	818	786	802	855	0,117	
Betaina	33	864	853	858	824	0,121	
	34	795	787	791			
Kwas glikolowy	21	790	759	774	790	0,127	
	40	829	785	807			
Kwas cytrynowy	27	753	—	753	758	0,132	
	45	771	752	762			
Kwas asparaginowy	26	788	778	783	755	0,132	
	42	730	724	727			
Kwas jabłkowy	28	721	733	727	714	0,140	
	32	700	—	700			
Kwas mlekowy	35	745	729	737	711	0,141	
	52	729	644	686			
Alanina	20	715	696	705	710	0,141	
	36	718	714	716			
Kwas glutaminowy	37	724	692	708	704	0,142	
	47	700	702	701			
Leucyna	22	634	626	630	627	0,159	
	41	620	627	624			
Kwas γ -aminomasłowy	31	496	489	492	506	0,198	
	39	520	522	521			
Glukoza	23	320	322	321	324	0,309	
	43	308	347	327			
Fruktoza	25	141	—	141	135	0,741	
	38	127	131	129			

Błąd pomiaru współczynników okluzji wyznaczanych metodą radiacyjną wynosił $\pm 3\%$.

Kwasu pirolidonokarboksyłowego oznaczonego węglem promieniotwórczym nie ma w handlu, dlatego otrzymano go z promieniotwórczego kwasu glutaminowego przez ogrzewanie. Roztwór po reakcji zawierał jeszcze około 20% kwasu glutaminowego, wobec czego wyniki analiz do

obliczania współczynnika okluzji przeliczano zgodnie z tą poprawką. Z tego powodu współczynniki okluzji kwasu pirolidonokarboksyłowego są obarczane większymi błędami.

WYZNACZANIE WSPÓŁCZYNNIKA OKLUZJI RAFINOZY

Nie mieliśmy do dyspozycji rafinozy znaczonej węglem promieniotwórczym. Według danych literatury cukier ten jest najsilniej pochłaniany przez kryształy sacharozy i z tego powodu badanie okluzji rafinozy jest szczególnie ważne, konieczne więc było wyznaczenie współczynnika okluzji inną metodą.

Zawartość rafinozy w syropie wyjściowym (tab. 3) wynikała z odważki i wynosiła 0,535% (w przeliczeniu na cukier). Rafinozę w cukrze końcowym oddzielano od sacharozy metodą chromatografii bibułowej, zbierano i następnie oznaczano enzymatycznie albo chromatograficznie na bibule.

Zbadano 4 cukry końcowe z różnych próbnych krystalizacji i znaleziono przeciętną zawartość rafinozy 0,017%. Uwzględnivszy ilość zarodków krystalizacji wprowadzonych jako gotowy cukier (26,1%) i zawartość rafinozy w tych zarodkach (0,009%), wyliczono zawartość rafinozy w cukrze wykrysztalizowanym. Biorąc też pod uwagę pozostałe źródła błędów znaleziono $0,020 \pm 0,0025\%$. Oznaczona wartość odwrotności współczynnika okluzji wynosi zatem $\frac{1}{EF} = 27$ z błędem około ± 3 .

OZNACZENIE WSPÓŁCZYNNIKA OKLUZJI WODY

Do badań użyto zebranych próbek cukru końcowego z doświadczalnych krystalizacji. Do oznaczenia zawartości wody okludowanej wysuszono próbki w ciągu trzech godzin w 105°C pod niskim ciśnieniem (20 Torr), a następnie metodą Schneidera, Emmericha i Ticmanisa [23] — zmodyfikowana metoda Karla Fischera — oznaczono zawartość wody. Okazało się, że starsze próbki zawierały zawsze mniej wody niż próbki świeże. W literaturze [5, 17, 18] zjawisko to tłumaczy się pojęciem „wilgoci związanej”; przyjmuje się, że woda znajduje się w szklistym syropie na powierzchni kryształów i uwalnia się podczas dłuższego przechowywania dzięki dalszej krystalizacji cukru. Wilgoci związanej nie da się usunąć przez suszenie w suszarce. Aby uchwycić również tę część wilgoci powierzchniowej, zmieszano próbki cukru z krystalizacji nr 44—47 i po wysuszeniu w suszarce oznaczono metodą Fischera pozostałą wilgotność powierzchniową. Zewnętrzne warstwy cukru zmyto nasyconym metanolem. Według tej metody, opracowanej wspólnie z Ticmanisem, powinno się uchwycić tzw. wilgoć związaną. Otrzymano łączną zawartość wody

0,0352% a wilgotność powierzchniową 0,0074%, tak więc na wodę okludowaną w kryształach pozostałoby 0,0278% wody. Jeśli uwzględnimy wilgotność cukru użytego jako zarodki krystalizacji (0,015%) i jego udział w masie cukru końcowego, to można będzie obliczyć ilość wody okludowanej w cukrze wykrysztalizowanym, wynosi ona 0,032%. Znając tę wartość i zawartość wody w syropie wyjściowym przeliczoną na cukier (25,66%) otrzymujemy odwrotność współczynnika okluzji $1/EF = 800$. Podanie błędu pomiaru jest niemożliwe, ponieważ chodzi tu o wartość opartą na wielu dowolnych założeniach. W podanej dalej dyskusji wykazano, że przyjęcie tej wartości pozwala na wiarygodną interpretację wyników.

DOŚWIADCZENIA Z POSZCZEGÓLNYMI NIECUKRAMI

Współczynniki okluzji fruktozy i kwasu γ -aminomasłowego w mieszaninie z innymi niecukrami były znacznie wyższe niż np. glukozy albo aminokwasów, nasunęło się więc pytanie, czy tak wysokie wartości odpowiadają rzeczywiście właściwościom tych niecukrów, czy też są wynikiem wpływu innych niecukrów, np. produktów reakcji chemicznych, chociażby melanoidyn. Dlatego dla uzupełnienia próbnych krystalizacji z mieszaniną niecukrów wykonano kilka doświadczeń, w których syrop wyjściowy oprócz sacharozy zawierał tylko nieliczne niecukry.

OZNACZENIA WSPÓŁCZYNNIKÓW OKLUZJI GLUKOZY I FRUKTOZY
BEZ DODATKU INNYCH NIECUKRÓW

Sporządzono syrop wyjściowy o tym samym stosunku inwert : sacharoza (0,08% inwertu w przeliczeniu na cukier) co w doświadczeniach z mieszaniną. Przy tak małych ilościach zrezygnowano z określania roz-

Tabela 5

Współczynniki okluzji czystej glukozy i fruktozy (stężenie niecukrów 0,08 g/100 Ck)

	Odwrotności EF			
	fruktoza		glukoza	
Nr serii	48	49	51	53
Stężenie 20 g/100 ml	275	289	621	593
Stężenie 40 g/100 ml	278	291	647	584
Średnia	276	290	634	588
Razem średnia	283		611	
$EF \cdot 10^2$	0,353		0,163	

puszczalności i przyjęto rozpuszczalność w czystych roztworach sacharozy według Charlesa [3]. Chcąc zachować stałość warunków zwrócono uwagę na to, aby ilość cukru wykrystalizowanego i ilość zarodków nie różniła się od ilości stosowanych w doświadczeniach z mieszaniną niecukrów.

Metodykę prób podano na str. 112. Wartości odwrotności współczynników okluzji obliczone z promieniotwórczości syropu wyjściowego i cukru wykrystalizowanego zamieszczono w tab. 5.

Aby zbadać wpływ stężenia niecukrów w syropie wykonano badania z 10-krotnie większym stężeniem inwertu (0,8% inwertu w przeliczeniu na cukier). Rozpuszczalność sacharozy przyjęto w tym przypadku według danych Vavrinceza i Kelly'ego [7, 28]. W doświadczeniu tym znaleziono odwrotność współczynnika okluzji glukozy 520 ($EF \cdot 10^2 = 0,192$). Można stąd wnosić, że niewielkie zmiany stężenia niecukrów w syropie wyjściowym nie mają większego wpływu na współczynnik okluzji.

WYZNACZANIE WSPÓŁCZYNNIKA OKLUZJI KWASU γ -AMINOMASŁOWEGO BEZ DODATKU INNYCH NIECUKRÓW

W tym doświadczeniu, w którym z powodu małego stężenia niecukrów (0,068% kwasu γ -aminomasłowego w przeliczeniu na cukier, jak w próbach z roztworem podstawowym) przyjęto rozpuszczalność odpowiadającą czystym roztworom, próby wykonano identycznie, jak próby z dodatkiem 0,08% inwertu. Odwrotność współczynnika okluzji wynosiła 476 ($EF \cdot 10^2 = 0,209$).

ZESTAWIENIE I OMÓWIENIE WYNIKÓW

W tab. 6 przedstawiono współczynniki okluzji niecukrów, badanych w niniejszej pracy, w kolejności malejących wartości. Dla porównania w tabeli tej przedstawiono także dane innych autorów. Chociaż nie wszyscy autorzy mieli zamiar oznaczać współczynniki okluzji, to jednak na podstawie wartości podanych w ich publikacjach można było obliczyć te współczynniki. Dodać należy, że metodyka różnych badaczy różniła się od naszej metodyki w wielu zasadniczych punktach.

Przyczyną bardzo wysokich wartości współczynników okluzji znalezionych przez Carruthersa [2] i Verhaarta [29, 30] był sposób otrzymania kryształów. Cukier oczyszczony tylko przez zabielenie w wirówce zawiera jeszcze resztki syropu międzykryształowego na powierzchni kryształów. Wykazali to również Verhaart, Van der Poel i De Visser [30]. Ilość niecukrów w tej warstewce jest zazwyczaj znacznie większa niż ilość zanieczyszczeń zawartych rzeczywiście wewnątrz kryształów.

Staranne omywanie powierzchni kryształów stosowali w swych pracach Mantovani [9, 10] i Moritsugu [13] a także autorzy niniejszej pracy. Dlatego współczynniki okluzji obliczane na podstawie wspomnianych prac są tego samego rzędu wielkości. W wymienionych pracach otrzymywano kryształy nie przez krystalizację z odparowaniem, jak to było w przypadku doświadczeń Carruthersa i Verhaarta.

Różnice między naszymi wynikami a wynikami Moritsugu i Mantovaniego mogą pochodzić z różnej dokładności metod analitycznych. Zastosowana przez nas metoda pomiarów promieniotwórczości odznacza się dużą dokładnością. Również warunki doświadczeń, jak stężenie, liczba i ilość niecukrów, były różne.

Większa rozbieżność naszych danych z danymi Mantovaniego występuje jedynie w przypadku rafinozy. W jakim stopniu grają tu rolę metody analityczne, trudno oceniać. Stężenie rafinozy w syropie wyjściowym Mantovaniego było 5 razy większe niż w naszych doświadczeniach. Oprócz tego autor ten badał duże pojedyncze kryształy o masie 25 g, zamiast kryształków 1 mm używanych przez nas. Dla warunków przemysłowych nasze badania są bardziej miarodajne. Potwierdza to również porównanie z oszacowaniem Carruthersa, które rzędem wielkości odpowiada naszym wynikom. Dane tego autora są zupełnie porównywalne z naszymi, ponieważ rafinoza jest stosunkowo silnie okludowana w kryształach i dlatego zawartość rafinozy w warstewce syropu międzykryształowego ma mniejsze znaczenie. W zasadzie rozpatrując okludowanie substancji obcych w kryształach sacharozy można wyróżnić następujące grupy zjawisk:

a) okluzja gazów, ciał stałych i koloidów; tej grupy nie badano w naszej pracy,

b) okluzje kropelek syropu międzykryształowego,

c) okluzje cząsteczkowe.

Porównanie stężeń w syropie wyjściowym i w wykrystalizowanym cukrze nie pozwala odróżnić, czy chodzi o okluzję typu b czy c. Jedynie w przypadku rafinozy i stachyozy z całą pewnością stwierdzono możliwość wbudowywania się cząsteczkowego; dowodzi tego fakt, że współczynniki okluzji tych substancji są o rząd wielkości wyższe niż współczynniki innych związków.

Nie wyjaśniono dotychczas jednoznacznie czy inwert, tzn. glukoza i fruktoza, występuje jedynie w postaci okluzji syropu międzykryształowego, czy w postaci cząsteczkowej. Niektórzy autorzy są zdania, że inwert jest obecny tylko w warstewce syropu międzykryształowego na powierzchni kryształków. W przypadku innych niecukrów powszechny jest jednak pogląd, że znajdują się one wyłącznie w okluzjach syropu. Obserwowane czasem różne zachowanie się niektórych niecukrów w procesie

Tabela 6

Współczynniki okluzji niecukrów według różnych autorów — wartości $EF \cdot 10^2$

Rodzaj niecukru	Masa częste- czkowa	Badania własne		Manto- vani	Car- ruthers	Ver- haart	Mori- tsugu
		roztwór modelo- wy	sam nie- cukier				
Rafinoza	540	3,704	—	9,70	5,0	—	—
Fruktoza	180	0,741	0,353	—	—	—	—
Glukoza	180	0,309	0,163	—	—	—	—
Inwert	180	0,525*	0,258*	0,45	—	—	—
Kwas γ -aminomasłowy	103	0,198	0,209	—	—	—	—
Kwas γ -aminomasłowy + alanina	—	—	—	—	0,65	—	—
Leucyna	131	0,159	—	—	1,00	—	—
Aminokwasy razem	—	0,147*	—	—	0,74	—	—
Kwas glutaminowy	147	0,142	—	—	0,50	—	—
Alanina	89	0,141	—	—	—	—	—
Kwas mlekowy	90	0,141	—	—	—	0,85	—
Popiół	—	0,140	—	—	—	—	—
Kwas jabłkowy	133	0,140	—	—	—	—	—
Kwas asparaginowy	133	0,132	—	—	—	—	—
Kwas asparaginowy + glicyna	—	—	—	—	0,75	—	—
Kwas cytrynowy	210	0,132	—	—	—	—	—
Kwas glikolowy	76	0,127	—	—	—	—	—
Woda	18	0,125	—	—	—	—	—
Betaina	117	0,121	—	0,09	0,76	—	—
Kwas pirolidono- karboksylowy	129	0,117	—	—	0,88	—	—
KCl	—	—	0,117	0,09	—	—	0,319
Potas	—	—	—	—	0,76	0,91	—
Sód	—	—	—	—	0,80	—	—
NaCl	—	—	—	—	—	—	0,096
Kwas octowy	—	0,112	—	—	—	—	—

* Wartości przeliczone z innych doświadczeń.

okluzji było przez innych autorów poddawane w wątpliwość, albo wyjaśniane jako skutek różnicy składu syropu okludowanego i syropu miedzykryształowego.

Rozpatrując dane tab. 6 można zauważyć, że woda należy do związków, których współczynnik okluzji jest mniejszy. Należy przy tym uwzględnić, że z powodów wymienionych poprzednio wartość współczynnika okluzji wody jest obciążona pewną niepewnością. Niemniej można interpretować wyniki w ten sposób, że wszystkie związki, których współczynniki okluzji w granicach błędu doświadczalnego są bliskie najniższej

wartości $0,117 \cdot 10^{-2}$, a więc wartości odpowiadającej wodzie, są okludowane jedynie w postaci kropel syropu międzykryształowego. Dotyczy to kwasu octowego, chlorku potasowego, kwasu pirolidonokarboksylowego i także betainy, a być może jeszcze kwasu glikolowego, cytrynowego i asparaginowego.

W przypadku pozostałych badanych niecukrów można sądzić, że co najmniej częściowo zachodzi okluzja pojedynczych cząsteczek we wnętrzu kryształu. Stopień takiej okluzji cząsteczkowej, który można oceniać na podstawie różnicy między współczynnikiem okluzji a podaną poprzednio wartością średnią, jest bardzo różny. Zbadane związki można podzielić na dwie grupy: do jednej należą kwasy organiczne azotowe i bezazotowe, o stosunkowo niskich wartościach współczynnika okluzji, a do drugiej grupy cukry (inwert i rafinoza), których współczynniki okluzji są wyższe i znacznie wyższe.

Spośród kwasów organicznych związki bezazotowe mają stosunkowo małą tendencję do okluzji. Najwyższą wartość wykazał kwas mlekowy: $0,141 \cdot 10^{-2}$. Wartość ta wskazuje na to, że z ogólnej ilości zawartej w kryształach przeszło 80% (odpowiednik $EF = 0,117 \cdot 10^{-2}$) znajduje się w postaci okluzji syropu międzykryształowego, a reszta — około 20% — jest wbudowana cząsteczkowo.

Aminokwasy, z wyjątkiem kwasu asparaginowego, są silniej przejmowane przez kryształy cukru niż związki bezazotowe. Szczególnie duży współczynnik okluzji wskazuje przy tym kwas γ -aminomasłowy, który ma jednocześnie najwyższy punkt izoelektryczny (7,0 pH) spośród badanych aminokwasów, a więc reaguje najbardziej alkalicznie. Kwas asparaginowy (punkt izoelektryczny 3,0 pH) jest najsilniejszym kwasem, a równocześnie najmniej okludowanym niecukrem, dlatego można by sądzić, że ładunki elektryczne aminokwasów grają pewną rolę w okluzji. Od kolejności odpowiadającej punktom izoelektrycznym [5] odbiegają wartościami współczynnika okluzji kwas glutaminowy, alanina i leucyna, co wskazywałoby równocześnie, że także inne czynniki, np. struktura cząsteczki, mogą mieć wpływ na stopień okluzji.

Współczynnik okluzji popiołu odpowiada mniej więcej połowie ilości badanych kwasów. Można to interpretować faktem, że ta grupa związków składa się z soli sodowych i potasowych zbadanych kwasów.

Wielkość cząsteczki w zbadanym zakresie nie odgrywa większej roli, ani w związkach bezazotowych, ani w azotowych (tab. 6). Powers [15, 16] przyjmuje, że wzajemne stosunki stężeń niecukrów są inne w warstewce syropu bezpośrednio przylegającej do kryształu niż w otaczającym syropie, ponieważ niecukry gromadzące się na powierzchni kryształu dyfundują z różnymi prędkościami do otaczającego roztworu. Nasze wyniki nie potwierdzają tej hipotezy, ponieważ nie zauważono zależności

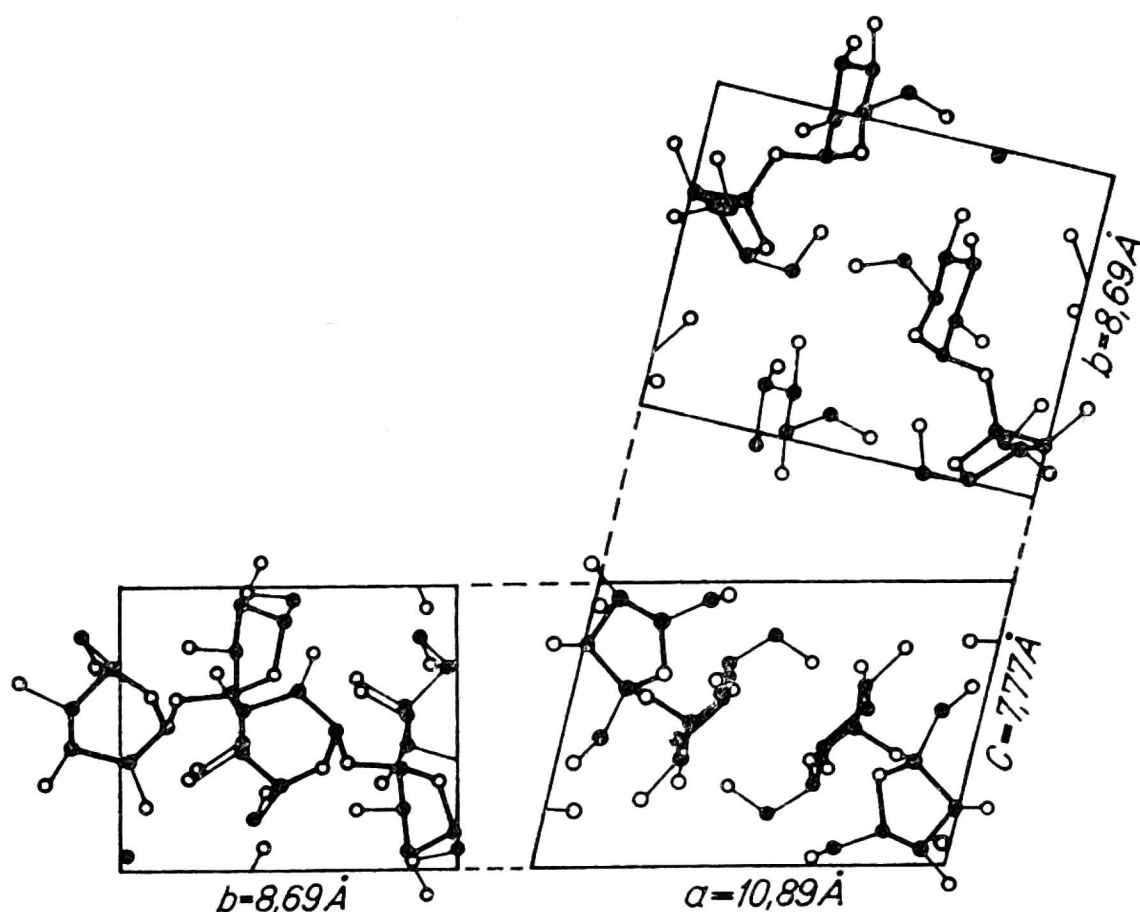
współczynników okluzji od wielkości cząsteczki. Oprócz tego ta hipoteza nie została dostatecznie potwierdzona dotychczasowymi badaniami. Co prawda Verhaart i współpracownicy stwierdzili selektywność gromadzenia się saponiny w porównaniu z chlorkiem potasowym wewnątrz lub na powierzchni kryształów, co podobnie jak Powers tłumaczyli różną prędkością dyfundowania, a więc różną wielkością cząsteczki.

Jednak według doświadczeń Saprónowa i Czernikiny [19] można wielkocząsteczkowy „karamelin” łatwiej usunąć z powierzchni kryształów niż mniejsze cząsteczki „karamelenu”. Dlatego w tym przypadku lepiej rozpatrywać adsorpcję związków na powierzchni kryształów, jak to np. czyni Zaorska [32]. Adsorpcja prawdopodobnie nie zależy tylko od wielkości cząsteczek, ale również od innych czynników, jak podobieństwo struktury cząsteczki do struktury sacharozy lub sposób rozłożenia ładunków elektrycznych w cząsteczce. Podobieństwo budowy cząsteczki jest niewątpliwie decydującym czynnikiem w przypadku związków o dużym współczynniku okluzji, jak glukoza, fruktoza i rafinoza. Te wartości współczynników dowodzą równocześnie, że niecukry są okludowane w postaci cząsteczkowej. Fakt ten był znany w przypadku rafinozy, natomiast sporny dotychczas, gdy chodzi o fruktozę i glukozę.

Rozpatrując współczynniki okluzji glukozy i fruktozy należy zwrócić uwagę na dwa szczególnie interesujące fakty.

Po pierwsze, przypuszczalnie w obecności innych niecukrów okluzja tych cukrów jest dwa razy silniejsza niż w przypadku doświadczeń z inwertem jako jedynym niecukrem. Czy w tym przypadku towarzyszące niecukry wpływają na współczynnik okluzji obu cukrów, czy też zachodzą inne zjawiska, nie można na podstawie naszych badań ocenić. Możliwe jest także następujące wyjaśnienie. Różnice współczynników okluzji, które w doświadczeniach z mieszaniną wszystkich niecukrów można interpretować jako skutek dodatkowo współkryształizujących ilości glukozy i fruktozy, polegają w rzeczywistości na powstawaniu barwników z cukrów znaczonych izotopami oraz z obecnych w roztworze aminokwasów. Fakt, że w próbach z kwasem γ -aminomasłowym z dodatkiem i bez dodatku innych niecukrów takich różnic nie stwierdzono, można wyjaśnić bardzo dużą ilością aminokwasów w roztworze modelowym w porównaniu z ilością inwertu. Dowodem zachodzenia reakcji Maillarda jest wzrost zabarwienia roztworów w czasie krystalizacji w obecności mieszaniny niecukrów.

Drugą interesującą obserwacją jest znacznie większa wartość współczynnika okluzji fruktozy niż glukozy. Bliższe rozpatrzenie budowy komórki elementarnej kryształu sacharozy (rys. 2) prowadzi do wniosku, że jeden z dwóch pierścieni glukopiranozy znajduje się w pobliżu środka komórki i skutkiem tego jest od zewnątrz osłonięty, natomiast pierś-



Rys. 2. Komórka elementarna sacharozy wg Beeversa [11] każda komórka zawiera 2 cząsteczki sacharozy

cienie fruktofuranozy znajdują się na powierzchni komórki. Z tych stosunków przestrzennych może wynikać silniejsza adsorpcja cząsteczek fruktozy przez powierzchnię rosnących kryształów sacharozy.

Można oczekiwać, że adsorpcja tych niecukrów lub ich wbudowanie się w powierzchnię kryształu podczas krystalizacji może mniej lub bardziej wpływać na szybkość krystalizacji sacharozy. Na tę możliwość wskazywali już Van Hook [27] i Powers [16]. Chociaż w zasadzie można się z nimi zgodzić, jednak w szczegółach nasuwają się wątpliwości. Obaj autorzy podają mianowicie, że część fruktozowa sacharozy leży w płaszczyźnie ac a część glukozowa w płaszczyźnie ab i z tego powodu adsorpcja obu cukrów powinna prowadzić do zmniejszania szybkości krystalizacji w kierunku osi c (w przypadku fruktozy) i w kierunku osi a (w przypadku glukozy). Część fruktozowa istotnie leży w płaszczyźnie ac (rys. 2). Pierścień glukozowy jest jednak położony wyraźnie równoległe do płaszczyzny bc a nie do płaszczyzny ab .

Według danych obu autorów wzrost kryształu sacharozy powinien być hamowany w kierunku leżącym na płaszczyźnie, na której zachodzi adsorpcja. W rzeczywistości zaś należałoby oczekiwać, że zadsorbowany związek wpływa na szybkość krystalizacji ściany, na której zachodzi adsorpcja. Zmiana szybkości wzrostu kryształów powinna więc w przy-

padku glukozy wystąpić istotnie w kierunku osi a , jednak w przypadku fruktozy w kierunku osi b a nie osi c . Bardzo przydatny przy tych rozważaniach okazał się trójwymiarowy model komórki elementarnej wykonany na podstawie rys. 2. Na tym modelu rozpatrzono także możliwości adsorpcji cząsteczki rafinozy. Adsorpcja rafinozy lub stachyozy na kryształach sacharozy ze względu na obecność w ich cząsteczkach reszty sacharozowej jest szczególnie uprzywilejowana, na co już zwracał uwagę Schneider [21]. Wyjaśnia to dużą wartość współczynnika okluzji rafinozy. Rafinoza składa się z reszty sacharozowej i reszty galaktozowej, która łączy się z pierścieniem glukopiranozowym sacharozy. Rozpatrując komórkę elementarną od strony osi a (lewa dolna część rys. 2) dochodzi się do wniosku, że adsorpcja cząsteczki rafinozy zbliżającej się od prawej strony nie może występować na cząsteczce sacharozy znajdującej się na wierzchu, ponieważ w tym przypadku reszta galaktozy musiałaby dostać się do wnętrza komórki. Cząsteczka rafinozy najłatwiej może zbliżyć się do cząsteczki sacharozy od lewej strony obrazu, tak że tu adsorpcja zachodzi i szybkość wzrostu kryształu w tym kierunku jest zahamowana. Ze wszystkich kierunków prostopadłych do osi b adsorpcja jest również możliwa, chociaż może być ona słabsza. Wynika z tego, że kryształ może rosnąć bez zakłóceń tylko w jednym kierunku: tzn. w prawo, w stronę jednego końca osi b . Na tym polega powstawanie znanych igiełkowatych kryształów. Szczególnie wyraźnie jednostronny wzrost pod wpływem obecności rafinozy objawia się kryształami klinowymi, które zaobserwował Powers [14, 16].

Ostatnio Devillers i Cornet [11] opublikowali wyniki badań, które potwierdzają nasze przypuszczenia. Autorzy ci w wielu badaniach krystalizacji w obecności rafinozy stwierdzili między innymi następujące fakty:

- a) szybkość wzrostu kryształów sacharozy w obu kierunkach osi b jest bardzo różna,
- b) ilość rafinozy zaadsorbowanej w kryształach nie jest jednakowa w różnych punktach: koniec kryształu rosnący najszybciej w kierunku osi b , zawiera najmniej rafinozy,
- c) przy wyższych stężeniach rafinozy powstają kryształy w kształcie klinów.

To co powiedziano o rafinozie, powinno się odnosić także do stachyozy, która zawiera jeszcze jedną resztę galaktozy połączonej z częścią galaktozową rafinozy.

Jednostronne zahamowanie wzrostu kryształu i spowodowane tym pojawienie się klinowatych kryształów powinno zachodzić ogólnie biorąc w tych oligosacharydach, które zawierają cząsteczkę sacharozy połączo-

ną swym pierścieniem glukopiranozowym z innymi resztami cukrowymi. Gdy cząsteczka sacharozy łączy się z innymi resztami swym pierścieniem fruktofuranozowym, wówczas zjawisko to występuje w bardzo słabym stopniu lub wcale, np. można by zaobserwować takie różnice u trzech znanych odmian kestozy.

LITERATURA

1. Ahad F. A.: Praca dyplomowa TH Braunschweig 1963
2. Carruthers S., Oldfield S. F. T., Dutton J. V., Manning L. C., Shore M.: Brit. Sugar Corp., 14th Techn. Conf., 1961
3. Charles D. F.: Int. Sugar J., 1960, t. 62, s. 126
4. Devillers P., Cornet C.: Compte-rendu XIV. Ass. Comm. Int. Tech. Sucr. CITS, Bruksela 1971, s. 487
5. Grassman W., Schneider F., Trupke J., [W:] Physiologische Chemie. Red. B. Flaschenträger, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1951, t. 1, s. 499
6. Hirschmüller H., Zablinsky K.: Z. Zuckerind.: 1955, t. 5, s. 18
7. Kelly F. H. C.: J. Appl. Chem., 1954, t. s. 401
8. Kiatsrichart V.: Praca dyplomowa TU Braunschweig 1970
9. Mantovani G., Fagioli F.: Z. Zuckerind., 1965, t. 15, s. 690
10. Mantovani G.: Zucker, 1967, t. 20, s. 198
11. Mantovani G., Gilli G., Fagioli F.: Zucker. 1967, t. 20, s. 663
12. Miller P. H.: J. Amer. Soc. Sugar Beet Technol. 1969, t. 15, s. 595
13. Moritsugu T., Onna K.: Sugar News, 1963, t. 39, s. 529
14. Powers H. E. C., cyt. w Lees R.: Factors affecting Crystallisation in Boiled Sweets, Fondants and other Confectionery Leatherhead, 1965, s. 16
15. Powers H. E. C.: Z. Zuckerind. 1966, t. 16, s. 20
16. Powers H. E. C.: Sugar Technology Rev., 1970, nr 2, t. 1, s. 85
17. Rodgers T., Lewis C.: Brit. Sugar Corp. 15th. Techn. Conf., 1962
18. Rodgers T., Lewis C.: Brit. Sugar Corp. 16th, Techn. Conf., 1963
19. Sapronov A. R., Černikina V. G.: Sacharn. Promyszl., 1964, nr 11, t. 38, s. 17
20. Schneider F., Schliephake D., Oeljeschläger R., Zeichner E.: Zucker, 1965, t. 18, s. 345
21. Schneider F., Compte-rendu XIII Ass. Comm. Int. Tech. Sucr., CITS, Falsterbo, 1967, s. 22
22. Schneider F., Emmerich A., Kiatsrichart V.: Zucker 1971, t. 24, s. 345
23. Schneider F., Emmerich A., Ticmanis U.: Zucker, 1971, t. 24, s. 245
24. Schneider F., Emmerich A., Reichel C., Wedler A.: Zucker, 1972, t. 25, w. 679
25. Technologie des Zuckers, Red.: Schneider F., wyd. 2, Hannover 1968, s. 980
26. Ticmanis U.: Praca dyplomowa, TU Braunschweig, 1970
27. Van Hook A.: Compte-rendu XIII. Ass. Comm. Int. Tech. Sucr. CITS, Falsterbo 1967, s. 38
28. Vavrincz G.: Z. Zuckerind., 1965, t. 15, s. 311
29. Verhaart M. L. A.: Zuckerind., 1966, t. 16, s. 27
30. Verhaart M. L. A., Van der Poel P. W., De Visser N. H. M.: Zucker 1968, t. 21, s. 10
31. Wallenstein F. D., Bohn K.: Z. Zuckerind., 1963, t. 13, s. 125
32. Zaorska H.: Zucker, 1968, t. 21, s. 18

Ф. Шнейдер, А. Эммерих, О. С. Акьяр

ОККЛЮЗИЯ НЕСАХАРОВ ВО ВРЕМЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ САХАРОЗЫ

Резюме

Окклюзия несахаров в кристаллах сахарозы исследовалась проводя кристаллизацию путем охлаждения в воспроизводимых условиях, а также применяя соответствующий процесс промывки. Для опытов был взят ряд несахаров выступающих в заводских соках. Благодаря метке изотопом ^{14}C и измерениям активности, эти несахары можно было определить с достаточной точностью. Кроме того определяли КСI, раффинозу и воду.

В случае многих веществ обнаружено, что они окклюдированы в такой же степени как и вода, что свидетельствует об окклюдировании сиропа. В некоторых случаях можно предполагать, что происходит включение молекул, на что может оказывать влияние распределение электрических зарядов молекулы, особенно молекул аминокислот. Таким образом происходит в большой степени включение глюкозы, фруктозы и особенно раффинозы. Для более слабого связывания глюкозы, чем фруктозы, приведено объяснение, основанное на пространственных соотношениях элементарной ячейки сахарозы. Подробно обсужден, на основании высказываний других авторов, вопрос образования в присутствии раффинозы игольчатых и клинообразных кристаллов сахарозы, принимая во внимание структуры элементарной ячейки кристаллической решетки.

F. Schneider, A. Emmerich, O. C. Akyar

OCCLUSION OF NON-SUCROSE MATTERS DURING SUCROSE CRYSTALIZATION

Summary

By means of a reproducible crystallization by cooling and of a suitable washing process, the occlusion of non-sucrose matters in sucrose crystals was investigated. In the tests a number of non-sucrose matters occurring in technical juices was used, which could be analyzed rather exactly by labelling with ^{14}C and measuring the radioactivity. Potassium chloride, raffinose and water were determined as well.

It has been found for the number of substances that their occlusion in the sucrose crystals takes place to the same extent as that of water. Therefore, in this case it may be generally a matter of syrup occlusions. Moreover, with regard to some substances an incorporation in molecular form may be given, too. Especially for the amino acids the distribution of the electrical charge in the molecule can be discussed so as to explain the extent of this incorporation. To a larger extent glucose, fructose and particularly raffinose were incorporated in molecular form. From the steric conditions of the unit cell of the sucrose crystal an explanation has been derived for the fact that glucose was incorporated to a less extent than fructose. Following the statements of former authors, the formation of sucrose crystals with a needle-shaped or wedge-shaped habit by addition of raffinose is discussed in detail with regard to the structure of the unit cell of the sucrose crystal.