

Změna habitu obarvených krystalů sacharosu jako funkce přesycení a koncentrace barviva

HABIT MODIFICATION OF DYED SACCHAROSE CRYSTALS AS FUNCTIONS OF SUPERSATURATION AND DYE CONCENTRATION

Jan Grabka, Anna Sztekmiller-Szymańska – Politechnika Łódzka, Łódź, Polsko

Habitus je obecně souhrn charakteristických vlastností individua, zahrnující jeho povrch, vzhled a chování, prokazující jeho stav a vývoj. V případě krystalů sacharosu jde o vnější tvar krystalu určený jeho vnitřní stavbou. To vyplývá z toho, že když se něco změní uvnitř krystalu, mělo by to mít vliv na jeho vnější tvar.

Základní jednotka krystalu sacharosu má délku přibližně 1 nm. Vzájemný poměr rozměrů (délka: šířka: tloušťka) krystalů sacharosu vypěstovaných za normálních podmínek činí 2 : 1,5 : 1. Na obr. 1. je znázorněn krystal sacharosu s nezměněným habitem. Tvar krystalů sacharosu je sfenoid s podélnou malou stříškou. Tyto krystaly jsou charakteristické tím, že mají pouze jednu osu symetrie, kterou je přímka $-b + b$, nemají střed ani rovinu symetrie. Přímky a , b , c jsou krystalografické osy (1).

Je známo, že necukry přítomné v cukerných roztocích souvisejí se změnou habitu krystalu. V přítomnosti některých necukrů se vytvářejí krystaly sacharosu netypických tvarů –prismy, desky nebo i jehly. Vliv těchto necukrů na habitus krystalu se vysvětluje selektivní adsorpcí částic necukrů na určité stěny, které potom rostou pomalu. Tímto výzkumem se zabýval MANTOVANI, ACCORSI A SGUALDINO (2, 3, 4, 5).

Zvláštnímu zájmu výzkumníků se těšily melitriosa, glukosa, fruktosa a dextran. Melitriosa může být adsorbována na velkých plochách krystalu a rozhoduje o rychlosti růstu jeho výšky. Melitriosa brzdí krystalizaci úměrně její koncentraci v roztoku. Obvykle se častěji vyskytuje při vyšších teplotách. Nárůst teploty způsobuje výškovou modifikaci habitu. Melitriosa ztěžuje vývoj krystalu vůči ose c , ale nebrání výšce vůči ose b , což způsobuje růst jehlicových krystalů, prodloužených podél osy b (obr. 2.A).

Pokud roztoky sacharosu obsahují dextran, vznikají prodloužené krystaly vůči ose c (pozorováno ve šťávách z alterované cukrové třtiny) (obr. 2. B). Schopnost deformace krystalu účinně

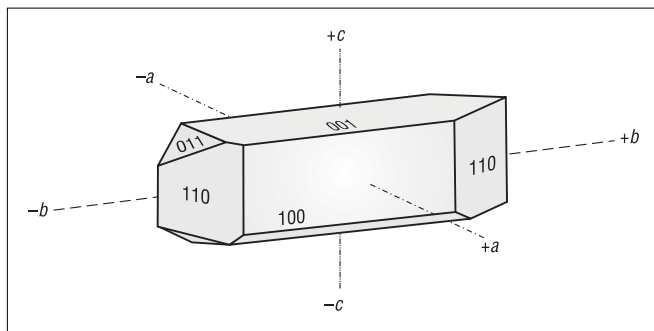
kem necukrů spočívá v podobnosti struktury částic částicím sacharosu.

Jsou zaznamenány také změny habitu krystalu sacharosu působením necukrů v cukerných sirobecích vlivem změny přesycení a teploty sirobů. V přítomnosti melitriosy i dextranu nárůst teploty má významný vliv na modifikaci habitu (2, 6).

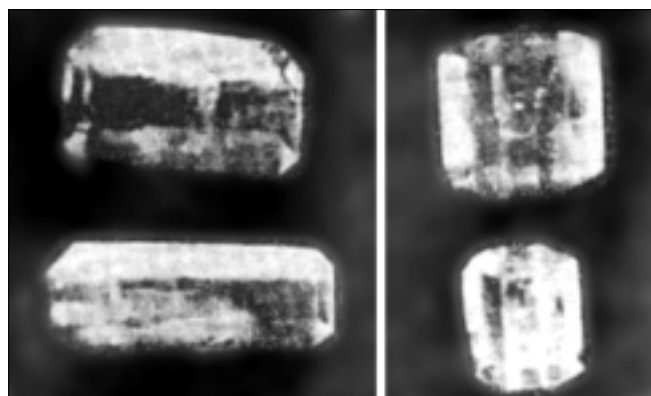
Autoři článku dříve provedli výzkum přidavku barevných látek do cukerného roztoku (methylenová modř, eriochrom-čern). Počáteční pokusy s pěstováním jednotlivých krystalů v technických roztocích ukázaly, že umístění barevných látek v krystalu bylo spojeno s výškou určitých stěn, ke které za normálních podmínek nedochází. Bylo pozorováno, že pokud krystal nepřesáhne určitou mezní velikost, pak zůstává bezbarvý, pouze po jejím překročení vznikají inkluze barviva na stěny p' . Pokud jsou v roztoku přítomny necukry zpomalující rychlost růstu některé krystalové plochy, pak se pozoruje nejen změna modifikace habitu krystalu, ale i změna uspořádání stěn, s čímž je spojena okluze barevných látek. Částice modře nevytvářejí vodíkové můstky a tedy se nemohou chemicky vázat s krystaly sacharosu. Zjistilo se, že pokud barva stěn nepodléhá fyzikálním procesům, nelze vyloučit, že podle analyzovaných vztahů nemůže být chemicky vázána na určitý krystalový povrch sacharosu. (7).

Problém obarvení krystalů sacharosu a vliv barviva na změnu jeho habitu ještě nejsou plně prozkoumány. Při výzkumné práci se prováděly pokusy zahrnující uzavírání barviva dovnitř krystalů sacharosu a kontrolu, jak přidavek syntetických barviv ovlivňuje typ krystalů sacharosu.

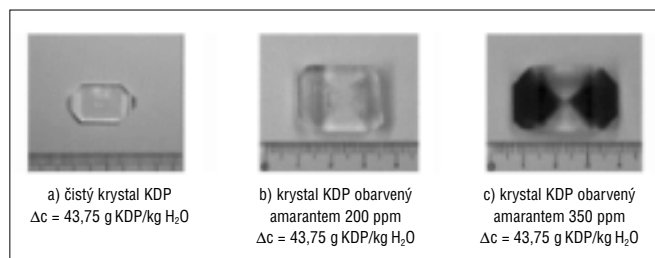
Obr. 1. Schéma krystalu sacharosu zahrnující nejčastěji se vyskytující stěny (1)



Obr. 2. Monokrystaly sacharosu s modifikovaným habitem vypěstované v cukerných roztocích při teplotě 45 °C (1): A – Melitriosa v dávce 2 g/100 g vody, B – Dextran v dávce 5 g/100 g vody



Obr. 3. Typické krystaly KDP obarvené amarantem (8)



Japonští výzkumníci (8) získali podobné zkušenosti s přípravou barevných krystalů KDP (dihydrogenfosforečnanu draselného) při aplikaci azo-organických barviv. Krystaly KDP mají podobně jako krystaly sacharosy jednoosou stavbu. Při pokusech byla použita barviva: amarant a žluté barvivo (oranžovo-žlutý pigment, Sunset Yellow FCF). Byl zjištěn vliv nasycení roztoků a koncentrace barviva na barvu a typ krystalů KDP. Pozorování ukázala, že amarant obarvil pyramidální úsek krystalů {obelisk} (101) při nízké i vysoké koncentraci barviva (obr. 3.). Při vysokém nasycení bylo dosaženo úplného obarvení krystalů. Při nízké koncentraci barviva amarant vznikaly krystaly nezměněného typu. Při zvýšené koncentraci amarantu byly získány krystaly KDP s barevným odstínem ve tvaru obelisku (obr. 3. c). Typ krystalů obarvených amarantem se nezměnil.

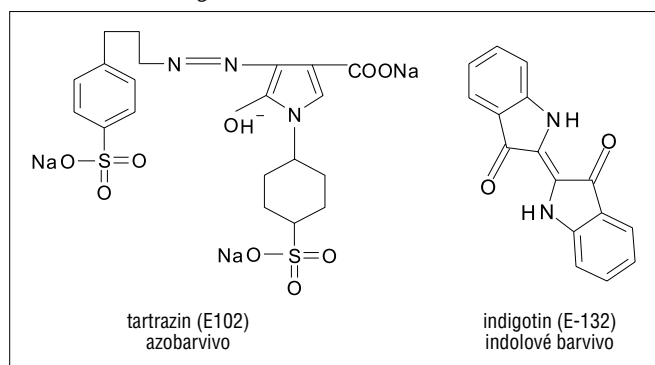
U žlutého barviva má významný vliv na habitus krystalu (obr. 4.) i barva krystalů KDP. Barvivo FCF obarvilo všechny krystaly KDP při vysoké koncentraci barviva a změnilo habitus krystalu. (8).

Potravinářská barviva jsou jednou z nejdůležitějších skupin přídatných látek do potravin. Jde o příbuzné organické látky,

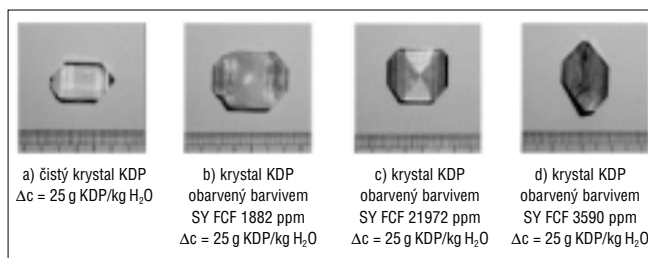
Tab. I. Složení syntetických barviv povolených k používání v Polsku

Název barviva a označení podle EU	Chemická struktura	Sumární vzorec	Barva
chinolinová žluť E-104	chinolin-	$C_{18}H_9NNa_2O_8S_2$	nažloutlá
žluť SY FCF E-110	monoazo-	$C_{16}H_{10}N_2O_7S_2Na_2$	žlutooranžová
košenilová červeň E-124	monoazo-	$C_{20}H_{11}N_2O_{10}S_3Na_3$	červená
indigotin E-132	indol-	$C_{16}H_8N_2O_8S_2Na_2$	tmavě modrá
brilantní černí BN E-151	diazo-	$C_{28}H_{17}N_5Na_4O_{14}S_4$	černá

Obr. 5. Strukturální vzorce organických syntetických barviv tartrazinu a indigotinu



Obr. 4. Typické krystaly obarvené barvivem Sunset yellow (FCF) (8)



vyznačující se schopností intenzitní absorpce záření o vlnové délce 400 až 700 nm ve viditelné oblasti, s možností použití pro barvení potravin (9).

Přídavek barviva může vrátit přirozenou původní barvu produktu, která se změní nebo vymizí důsledkem jeho zpracování, nebo může umožnit vznik zcela nové barvy. Smyslem přídavku barviv je pokrytí produktu přitažlivou barvou, a to tak, aby byl obarven nejen na povrchu, ale v celém objemu (10).

Syntetická organická barviva jsou obvykle aromatické azosloučeniny, s obecnou vazbou R-N=N-R nebo Aromatic-N=N-nebo aromatické s různými substituenty kruhů -OH, -OCH₃, -SO₃Na. Mohou mít strukturu mono-, di- nebo triazo-, trifenylmetano-, xanthen, quinolin a indigo (tab. I.). Strukturální vzorce příkladu barviv ilustruje obr. 5. (11, 12).

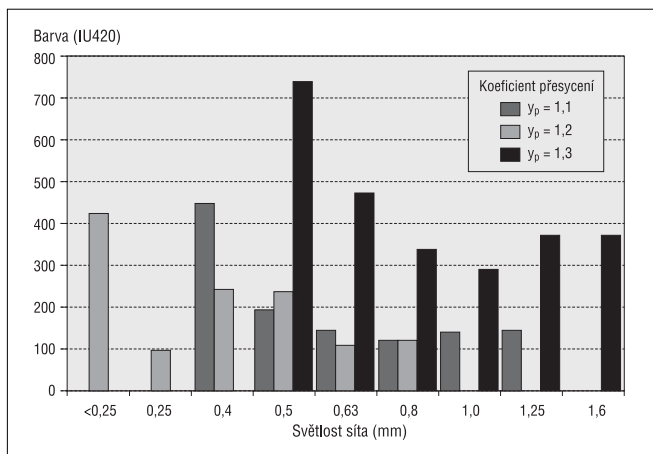
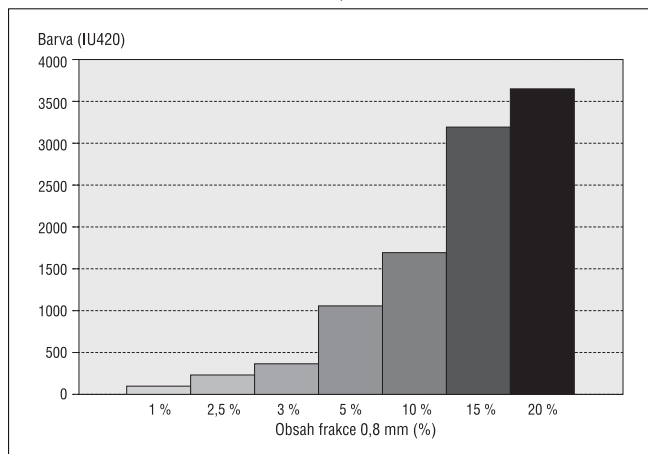
Mezi výhody organických barviv patří: standardní schopnost obarvení, větší intenzita a odolnost vůči okolnímu prostředí ve srovnání s přírodními barvivy, lepší rozpustnost a dostupnost různých komerčních podob přípravků (prášek, roztoky, pasty) (13).

Cíl práce

Účelem práce bylo vymezení vlivu přesycení roztoků a koncentrace barviv na barevný odstín krystalů sacharosy a na změnu jejich habitus. Zkoumaným materiálem byl cukr (sacharosa) a syntetická barviva: žlutooranžový pigment (E110), amarant (E123), tmavě modré barvivo indigotin (E132).

Tab. II. Granulometrické složení vzniklých obarvených krystalů při různém y_p a různé koncentraci pigmentu SY

	y_p	koncentrace barviva (%)	MA (mm)	CV (%)
bílý cukr	–	–	0,71	36,44
žluť SY FCF	1,1	1	0,96	41,92
žluť SY FCF	1,2	1	0,65	56,15
žluť SY FCF	1,3	1	1,16	41,81
žluť SY FCF	1,2	1	0,74	44,59
žluť SY FCF	1,2	1	0,50	52,00
žluť SY FCF	1,2	2,5	0,88	63,84
žluť SY FCF	1,2	3	1,21	40,28
žluť SY FCF	1,2	5	0,91	49,56
žluť SY FCF	1,2	10	0,85	53,13
žluť SY FCF	1,2	15	1,05	42,90
žluť SY FCF	1,2	20	0,67	41,00

Obr. 6. Závislost barvy krystalů cukru na y_p roztoků při 1% koncentraci žlutého barvivaObr. 7. Závislost barvy krystalů při různých koncentracích žlutého barviva a přesycení $y_p = 1,2$ 

Provedeny byly tyto analýzy:

- granulometrie cukru a čichové ohodnocení (PN-A-74855-3 a směrnice ICUMSA),
- barva roztoku cukru spektrofotometricky (PN-A-74855-7),
- rentgenografická analýza struktury s využitím polykrystalické difrakce,
- analýza izostruktury krystalů bílého cukru a obarvených krystalů optickým mikroskopem (mikroskop Olympus SZ61).

Výsledky a diskuse

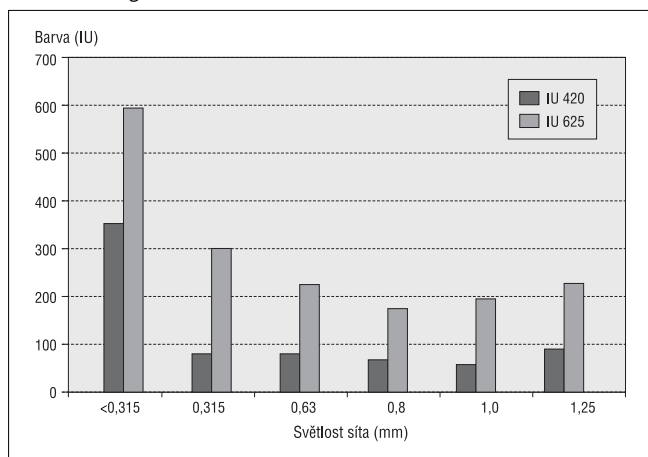
Byly připraveny čisté roztoky cukru o různém přesycení (y_p) 1,1; 1,2; 1,3 a k nim byla přidána určitá množství barviv, poté se nechaly krystalizovat. Používalo se 1 - 20 % obj. žlutého barviva a 28, 56 a 112 mg u amarantu a indigotinu. Získané obarvené krystaly byly rozděleny na frakce podle velikosti.

Frakce obarvených krystalů byly analyzovány s cílem zodpovědět otázku, zda použitá barviva inkluují dovnitř krystalů sacharosu či zda obarvují výlučně povrch krystalů a zda má inkluze chemický nebo fyzikální charakter.

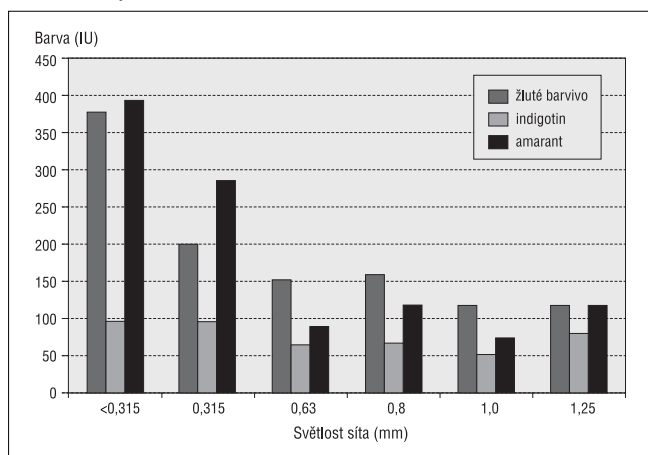
Na počátku bylo vyhodnoceno granulometrické složení obarvených krystalů. Tab. II. shrnuje výsledky pokusů s použitým žlutým barvivem při různých y_p roztoků a při různých koncentracích přidaného barviva. Granulometrické složení obarvených krystalů se velmi lišilo, rozměr krystalů byl 0,25 - 1,6 mm. Vysoké hodnoty variačního koeficientu CV (41 - 64 %) prokázaly široké rozmezí velikosti barevných krystalů, vždy větší CV než u bílého cukru, použitého k přípravě roztoků. Velikost MA (průměrná velikost zrna) se rovněž velmi lišila. Nebyla pozorována korelace MA a CV ve vztahu ke koncentraci přidaného barviva ani k y_p .

Dále bylo hodnoceno, zda existuje závislost mezi barevným odstínem cukru a nasycením matečného sirobu. Proto se uskutečnily experimenty při stejných koncentracích barviva a stejném čase krystalizace, přičemž se měnilo y_p matečného sirobu. Při 1% koncentraci barviva byl pozorován nejsilnější barevný odstín uvnitř krystalů pro $y_p = 1,3$ (obr.6.). V podobném experimentu, ale s 10% koncentrací barviva bylo nejsilnějšího barevného odstínu dosaženo při $y_p = 1, 1$.

Byla porovnána barva roztoků získaných z obarvených krystalů při pokusech s jedním barvivem o koncentraci v rozmezí 1 - 20 %. Tuto závislost z vybrané frakce krystalů 0,8 mm zobra-

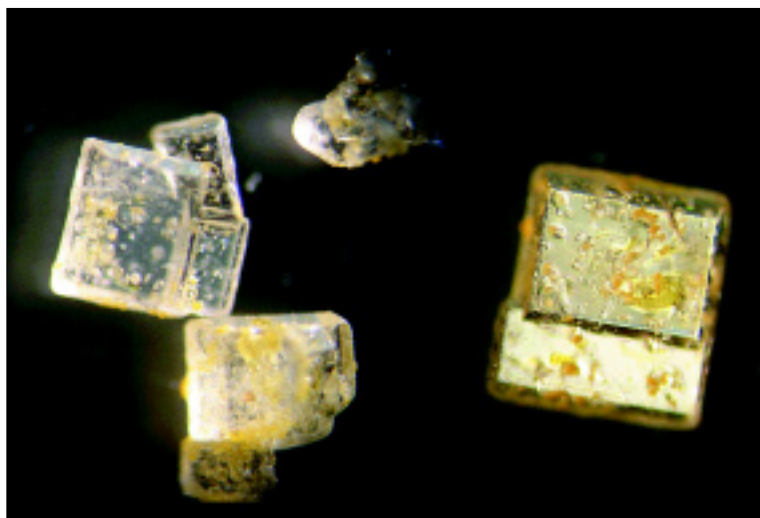
Obr. 8. Závislost barvy roztoků získaných z obarvených krystalů cukru; měřeno při dvou vlnových délkách, $y_p = 1,2$, 1% indigotin

Obr. 9. Barva roztoků z krystalů cukru obarvených různými barvivy

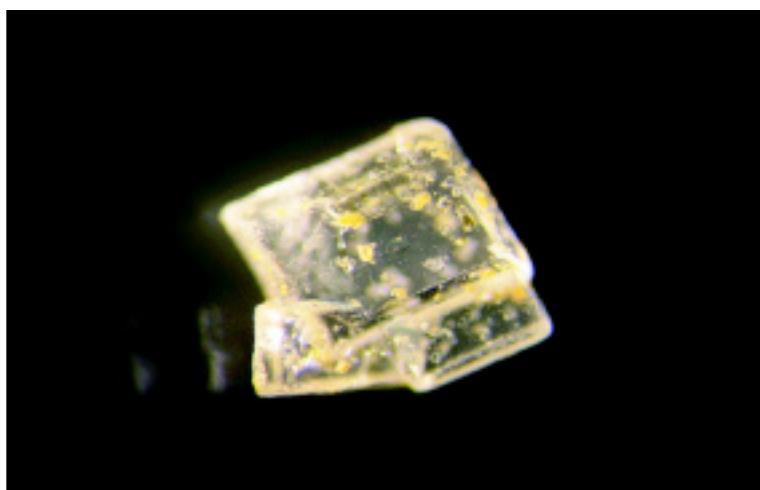


zuje obr. 7. Podle očekávání spolu s nárůstem koncentrace barviva v matečném roztoku vzrůstá i barva roztoku a podobný vliv má i přesycení.

Obr. 10. Fotografie krystalů se žlutým barvivem při zvětšení 44x



Obr. 11. Krystaly sacharosy se žlutým barvivem po promytí (zvětšení 44x)



Všechna barviva jsou charakteristická intenzivními pásy absorpce v odpovídající viditelné oblasti spektra. Např. žlutá barviva jsou charakterizována absorpčním pásem 400 - 435 nm, modrá a zelená 625 nm (16). Měření odstínu zbarvených roztoků se provádělo při dvou vlnových délkách: 420 nm (ve shodě s polskou normou pro bílý cukr) a při charakteristické vlnové délce pro amarantové barvivo 500 - 526 nm a pro indigotin 625 nm (obr. 8.). Byla pozorována podobná závislost barvy frakcí při obou vlnových délkách. Výsledky byly analogické pro žluté barvivo a amarant.

Pro srovnání byly v grafu (obr. 9.) vyneseny výsledné barvy roztoků v závislosti na granulometrii s třemi barvivy o stejné koncentraci (56 mg) a při $y_p = 1,2$ výsledných roztoků. Měření barvy se provádělo při vlnové délce 420 nm. Pro všechna barviva bylo pozorováno rovněž stejné zbarvení v závislosti na rozměru krystalu. Bylo zjištěno, že nejintenzivnější barvu mají žluté krystaly, následují krystaly obarvené amarantem a modré krystaly.

Obarvené krystaly s různou granulometrií a různým y_p výsledných roztoků byly porovnány pod optickým mikroskopem Olympus SZ61, při zvětšení 44x. Nebyly zjištěny změny v rozdělení barviv podle druhu barviva, jeho koncentrace, ani y_p výsledných roztoků. Bylo pozorováno málo charakteris-

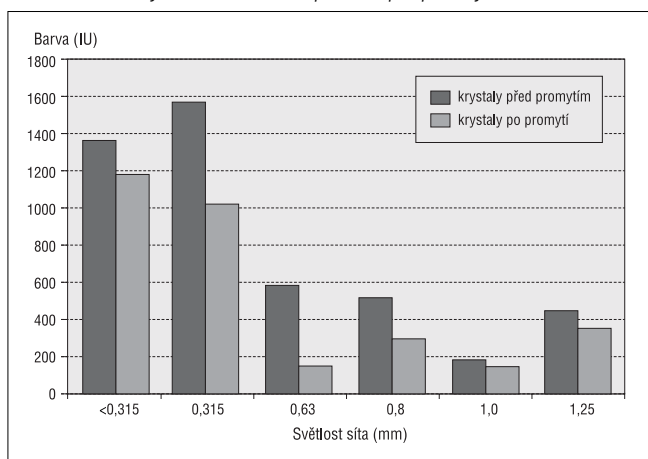
kých míst zarůstání barviv do krystalu sacharosy. Barviva pronikají do krystalů nahodile. Barviva zarůstala dovnitř krystalů a obarvila krystaly sacharosy i na povrchu (obr. 10.). Tím se potvrdilo měření barvy roztoků z obarvených krystalů ihned po krystalizaci a promytí roztokem isopropanolu. V promytých krystalech zůstalo jen barvivo uvnitř krystalů (obr. 11. a obr. 12.).

Poslední skupina experimentů zahrnovala rentgenovou analýzu obarvených krystalů. Polykrystalickou difrakcí byly pozorovány obarvené krystaly o různé granulometrii a nasycení barvivem, které byly získány z výsledných roztoků o různém koeficientu přesycení. Na základě získaných difrakčních obrazců nebyl prokázán rozdíl ve struktuře obarvených krystalů a krystalů bílého cukru. Analýza pozic reflexních difraktogramů vykazovala většinu shodných pozic (obr. 13.). Chybějící nové píky s dalšími maximy prokazují strukturu podobnou hlavní komponentě (matrici sacharosy) a přimíchání barviv významně neovlivnilo chování. Analogické výsledky byly získány pro krystaly s indigotinem a amarantem.

Závěry

- Krystaly sacharosy se obarvily přidávkem barviv.
- Barviva difundovala do krystalů, nebyla vestavěna do určitých pevných pozic, ale docházelo k náhodnému rozdělení okluzí.
- Přídavek barviv neovlivnil habitus krystalů.
- Barva roztoků cukru z obarvených krystalů je úměrná množství přidaného barviva.
- Granulometrické složení obarvených krystalů se lišilo, velikost krystalů byla 0,25 až 1,6 mm.
- Nebyla pozorována korelace mezi koeficienty MA (0,5 až 1,2 mm) a CV (41 až 63 %) v závislosti na koncentraci přidaného barviva a přesycení koncentrovaného roztoku.
- Pokles barvy roztoku z obarvených cukrů po promytí prokazuje uložení barviv na plochách stěn a inkluzi barviva uvnitř krystalů.

Obr. 12. Porovnání obarvených roztoků z krystalů cukru obarvených amarantem před a po promytí



- Na základě získaných difrakčních obrazců nebyly prokázány žádné rozdíly ve struktuře obarvených krystalů a krystalů bílého cukru. Chybějící nové píky s dalšími maximy prokazují strukturu podobnou hlavní komponentě – sacharose – a přimíchání barviv významně neovlivnilo chování.
- Analýza izostruktury pod mikroskopem prokázala inkluzi barviv uvnitř krystalu a okluzi na povrchových stěnách krystalů.

Souhrn

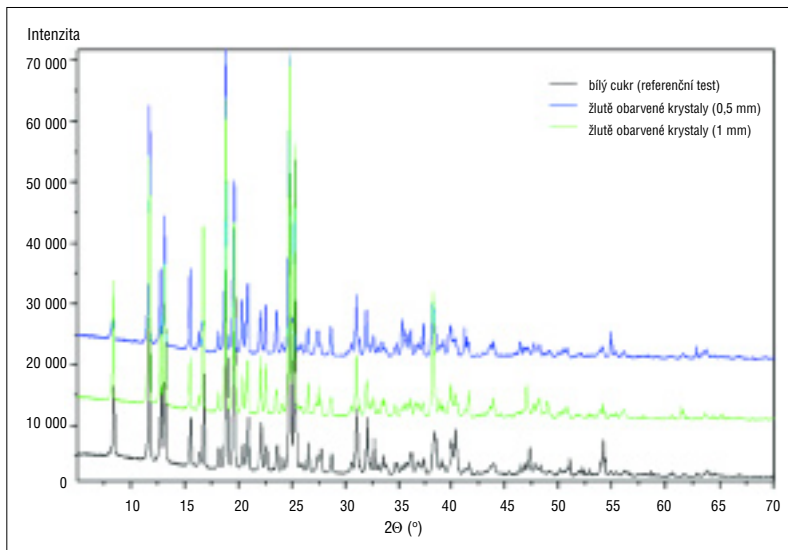
Při experimentech byl k vytvoření barevných krystalů sacharosy používán žlutý FCF pigment, indigotin a amarant. Byl sledován vliv přesycení roztoků a koncentrace přidaného barviva na barvu a habitus krystalů sacharosy. Barevný odstín cukerných krystalů byl úměrný množství přidaného barviva. Barvivo difundovalo do krystalů sacharosy, přičemž nebylo zařazeno na určité místo, ale podléhalo náhodnému rozdělení podle výskytu okluzí. Na základě získaných difrakčních obrazců byly zjišťovány rozdíly mezi strukturou obarvených krystalů a krystalů bílého cukru. Přídavek barviva neovlivnil habitus krystalů sacharosy.

Výsledky práce jsou součástí výzkumného projektu č. 2 P06T 015 28 s názvem „Inkluze aromatických a barevných látek do krystalu sacharosy“ financovaného z rozpočtových zdrojů pro vědu na rok 2005/2006.

Literatura

1. DOBRZYCKI J.: *Chemical bases of the technology of sugar*. WNT, Warszawa, 1984.
2. MANTOVANI G., ACCORSI C.: *Changes habit of saccharose crystals*. Problem exercise books of Progresses of Agricultural Sciences, 1977, s. 187.
3. SGUALDINO G. ET AL.: Growth kinetics, adsorption and morphology of sucrose crystals from aqueous solutions in the presence of raffinose. *Cryst. Res. Technol.*, 40, 2005 (10/11), s. 1087–1093.
4. SGUALDINO G. ET AL.: On the relations between morphological and structural modifications in sucrose crystals grown in the presence of tailor-made additives: effects of mono- and oligosaccharides. *Materials Chemistry and Physics*, 66, 2000, s. 316–322.
5. SGUALDINO G. ET AL.: Growth morphology of sucrose crystals. The role of glucose and fructose as habit-modifiers. *J. Crystal Growth*, 1998 (192), s. 290–299.
6. WANG B., KRAFCZYK S., FOLLNER H.: Growth mechanism of sucrose in pure solutions and in the presence of glucose and fructose. *J. Crystal Growth*, 2000 (219), s. 67–74.
7. MANTOVANI G., VACCARI G., SGUALDINO G.: The presence of coloured matters in crystals of the saccharose. *Gaz. Cukr.*, 1988 (1), s. 4–8.
8. SHOUJI SIROTA ET AL.: Coloring and habit modification of dyed KDP crystals as functions of supersaturation and dye concentration. *J. Crystal Growth*, 2002 (235), s. 541–546.
9. DOBRZYCKI J. ET AL.: *The laboratory of comestibles*. The script of Technical University of Lodz, Poland, 1986.
10. ANDRZEJEWSKA E.: *Aromas and dyes to the food – wholesome aspects, the legislation of their usage*. The conference of the Polish Room of Additional to the Food, Konin, 1998.
11. SIKORSKI Z. ET AL.: *Chemistry of the food*. PWN, Warsaw, 2002.
12. MASTALERZ P.: *The organic chemistry*. PWN, Warsaw, 1986.

Obr. 13. Difraktogramy krystalů sacharosy se žlutým barvivem a krystalem bílého cukru



13. ZIMNICKI J., STRZELECKA-SĘK B., KRACH K.: Colouring agents to the food. *Przem. Spoż.*, 1997 (3), s. 32–35.
14. *PN-And-74855-3 and Indications ICUMSA, the Norm Poland: Sugar. Methods of research – the mark of the granulation*, 1996.
15. *PN-And-74855-7, the Norm Poland: Sugar. Methods of research – the mark of the tinge of sugar in solution*, 1998.
16. MASŁOWSKA J., JANIK J.: Methods of the identification and the denotation of alimentary dyes in alimentary products. *Cz.1, Przem. Spoż.*, 1992 (9), s. 239–242.

Grabka J., Sztekmiller-Szymańska A.: Habit modification of dyed saccharose crystals as functions of supersaturation and dye concentration

In experiments sunset-yellow FCF pigment, indigotine and amarant were used to produce coloured saccharose crystals. The influence of different solution supersaturations and amounts of added dye was observed on the colour and habit of saccharose crystals. The tinge of sugar crystals was proportional to the quantity of dye added. The dyes were diffusely spread in the saccharose crystals, not being consolidated in specific locations, but instead being randomly distributed across the occurrence of the occlusion. On the basis of the diffractive pictures obtained, structural differences between dyed crystals and white crystals of sugar were investigated. The addition of the dyes was not found to influence the habit of saccharose crystals.

překlad: Evžen Šárka

Kontaktní adresa – Contact address:

Prof. dr. hab. inž. Jan Grabka, Politechnika Łódzka, Wydział biotechnologii i nauk o żywności, Institut chemiczej technologii żywności, Zakład cukrownictwa, ul. B. Stefanowskiego 4/10, 90-924 Łódź, Polska, e-mail: grabka@snack.p.lodz.pl