

Кристаллы сахарозы как основа сахаросодержащих продуктов^s

Н.В. НИКОЛАЕВА, канд. техн. наук, доцент (e-mail: nata_nik@inbox.ru)

Д.П. МИТРОШИНА, аспирант (e-mail: d_mitr96@mail.ru)

А.А. СЛАВЯНСКИЙ, д-р техн. наук, профессор (e-mail: mgutu-sahar@mail.ru)

В.А. ГРИБКОВА, канд. техн. наук, доцент (e-mail: vera_gribkova@list.ru)

Н.Н. ЛЕБЕДЕВА, канд. техн. наук, доцент (e-mail: n.lebedeva@mgutm.ru)

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет технологий и управления им. К.Г. Разумовского (ПКУ)»

Основные представления

о симметрии кристаллов сахарозы

Каждое кристаллическое вещество обладает своей собственной кристаллической формой. Кристаллы могут проявлять симметрию трёх родов: по отношению к плоскости, к линии и к точке, называемых соответственно плоскостью симметрии, осью симметрии и центром симметрии. Известно, что существует 32 типа симметрии во внешних формах, проявляемых кристаллами. Каждый из этих типов называется классом симметрии. Эти группы объединяются по симметрии формы элементарной ячейки в семь кристаллографических сингоний — триклинную, моноклинную, ромбическую, тетрагональную, тригональную, гексагональную и кубическую.

Кристаллы сахарозы принадлежат к моноклинной системе. Их строение и рост характеризуются тремя кристаллографическими осями «а», «b», «с» с неравными отрезками. Ось «с» — вертикальная, ось «b» — горизонтальная и проходит слева направо, ось «а» наклонена книзу от задней грани к передней. При этом ось «а» находится под прямым углом к оси «b» и наклонена к оси «с» (рис. 1) [1].

Кристалл растёт вправо от своего центра несколько быстрее, чем влево. При этом скорость в направлении наименьшей оси кристалла в 1,6 раз больше, чем в направлении его ширины. Та-

ким образом, существуют определённые физические различия между левым и правым концами кристалла. Это позволяет сделать вывод о том, что сахароза принадлежит к сфеноидальному классу моноклинной системы, в котором элементом симметрии является только ось симметрии второго порядка и нет ни плоскости, ни центра симметрии.

В моноклинной системе имеется три класса симметрии. Наиболее симметрический класс (полносимметрический класс) обладает осью симметрии второго порядка, которая совпадает с кристаллографической осью «b», плоскостью симметрии, перпендикулярной этой оси и, следовательно, совпадающей с возможной гранью, и центром симметрии.

Последняя ось находится под прямым углом к оси «b», но наклон-

нена к оси «с». При этом кристалл сахарозы принадлежит к сфеноидальному классу моноклинной системы, в которой элементом симметрии является только ось симметрии второго порядка и нет ни плоскости, ни центра симметрии. Подтверждением этого являются оптические свойства кристаллов сахарозы, которые вызывают вращение плоскости поляризованного света, когда пучок лучей направлен параллельно одной из оптических осей.

Так как элементом симметрии в сахарозе является только ось симметрии второго порядка, то все формы будут состоять только из двух граней, связанных одна с другой вращением на 180° вокруг оси симметрии.

Кристаллы сахарозы построены из элементарных ячеек. Размеры элементарной ячейки, найденные

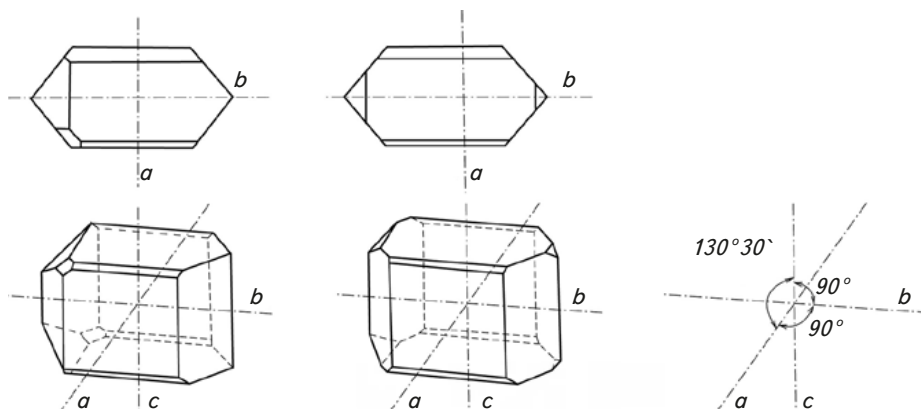


Рис. 1. Кристалл сахарозы

^s Выбор спонсора научных публикаций осуществляется по усмотрению редакции, любая взаимосвязь между видами деятельности спонсора и результатами научной работы исключается



экспериментально, приведены на рис. 2.

В каждой из этих ячеек заключены два соответствующих комплекта атомов молекулы сахарозы. Угол между осями «с» и «b» равен 103° . Угол между осями «a» и «с», а также угол между осями «a» и «b» составляет 90° .

Симметрия в пространственной элементарной ячейке возникает из-за наличия в ней двух молекул, так как каждая отдельно взятая молекула сахарозы несимметрична. Молекулы в ячейке лишь касаются друг друга, при этом они располагаются таким образом, что пространство между ними имеет наименьший объём. В ячейке соблюдается плотная упаковка, которая соответствует минимуму свободной энергии. Соблюдение данного условия необходимо для устойчивости системы из молекул, которая образует пространственную кристаллическую структуру.

Молекула сахарозы построена из двух остатков моносахаридов: α -D-глюкопиранозы и β -D-фруктофуранозы, соединённых за счёт гликозидных гидроксильных групп. В строении кристаллов сахара большую роль играют водородные связи трёх категорий: в пределах пиранового и фуранового кольца, исходящие из молекулы сахарозы в целом и связывающие её с другими молекулами сахарозы в кристалле. Они оказывают значительное влияние на форму и устойчи-

вость кристаллической решётки. Известно, что водородные связи по своей силе уступают ковалентным, но значительно превосходят ван-дер-ваальсовы связи.

По мнению И.Н. Каганова, молекулы сахарозы в кристалле и в водном растворе отличаются друг от друга. В растворе молекулы сахарозы с молекулами воды, являющимися носителями сильных водородных связей, связаны своеобразно.

Рост кристаллов сахарозы от их центра неодинаков, и это различие выражается соотношением длин осей координат («a»:«b»:«c») как 1,2595:1:0,8782. Проведённые наблюдения позволили установить, что между левым и правым концами (полюсами) кристалла сахарозы имеются определённые физические различия. На левом полюсе кристалла сахара наблюдаются более выраженные грани, поэтому он обычно развит лучше у кристалла. Однако иногда встречаются кристаллы с более развитым правым полюсом, при этом кристалл растёт вправо от своего центра несколько быстрее, чем влево.

Кристаллическая форма кристаллов

Внешний вид кристалла называют его кристаллической формой, которая характеризуется ограничением и габитусом. При этом под ограничением понимают совокупность граней кристалла, а под габитусом — соотношение между величиной граней. Часто габитусу придают смысл типического ограничения. Известно, что при росте кристаллов габитус остаётся без изменений.

В случае если в самом начале кристаллизации сахарозы при линейном размере кристалла 0,05 мм форма кристаллов приобрела двойниковый, иглообразный или плоский вид, то эта форма сохраняется у полностью выросших конечных кристаллов.

Кристаллическая форма отдельного кристалла определяется, с одной стороны, симметрией кристаллической решётки, силами связи между структурными единицами (например, молекулами), а с другой стороны — внешними условиями, при которых эта форма образовалась: пересыщение, температура, условия перемешивания, наличие примесей и т. д.

Существенное влияние на характерные особенности конечных кристаллов сахарозы оказывает включение некоторых примесей в их структуру. В начале процесса кристаллообразования на растущей поверхности кристалла протекает интенсивное взаимодействие между сахарозой, находящейся в пересыщенном состоянии, и примесями. Такое взаимодействие может привести к изменению скорости роста кристаллов, включению в них примесей, а также к образованию дефектов (внутренних напряжений, дислокаций, микро- и макровключений).

Месторасположение несахаров в кристаллах сахара

Местоположение несахаров в кристаллах сахарозы зависит от их молекулярной массы, распределения электрического заряда, количества и химической природы, а также от технологических параметров процесса кристаллизации сахарозы. В первую очередь оно зависит от пересыщения раствора и скорости кристаллизации. Установлено, что при высокой скорости кристаллизации количество сокристаллизующихся с сахарозой несахаров увеличивается. Вместе с тем известно, что пересыщение межкристалльного раствора в вакуум-аппарате не является однородным из-за локальных отклонений его величины, способствующих как регулярному росту кристаллов, так и включению несахаров [5, 6].

Реальные кристаллы могут иметь различные дефекты. Одним

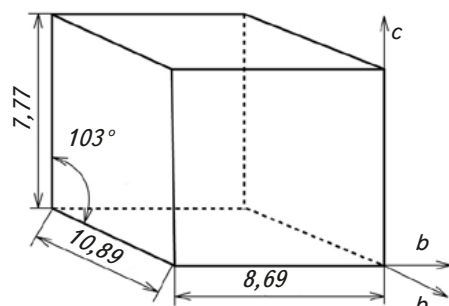


Рис. 2. Элементарная ячейка кристалла сахарозы





из таких дефектов являются дислокации, которые создают неуничтожаемые кромки роста кристаллов. Дислокация характеризуется избыточной энергией, которая суммируется из энергий оборванных и искажённых связей в центре дислокации и энергии упругих напряжений вокруг дислокации. Благодаря этой энергии рост и растворение кристаллов всегда начинается на дефектах.

Примеси оказывают на скорость роста кристаллов замедляющее действие. Это связано прежде всего с их адсорбцией на поверхности граней кристаллов. Примеси с сильным адсорбционным эффектом препятствуют движению ступеней роста при условии, когда их высота сравнима с размерами молекул этих примесей. Частицы, слабо адсорбирующиеся и имеющие незначительное время пребывания на поверхности, обычно скапливаются на активных местах роста.

Энергия адсорбции примеси на ступенях зависит от их ориентации. Ступень при своём движении отталкивает примесь и становится линейным её источником. Когда кристалл растёт медленно, концентрация примеси вблизи ступени и в окружающей среде практически одинакова. Если же скорость роста превосходит скорость диффузии примеси, то концентрация последней вблизи ступени резко возрастает. Таким образом, флуктуация пересыщения, температуры и наличие примесей могут способствовать возрастанию плотности ступеней и характера изломов на них, что находит своё отражение на качестве поверхности растущих реальных кристаллов.

Под действием внешних условий сахара может существенно менять свою кристаллическую форму (габитус). Влияние примесей на облик кристаллов заключается в изменении соотношения скоростей роста их граней. Это явление приводит к изменению огранки

кристаллов. Следует отметить, что структура кристаллической решётки под действием примесей не изменяется, поэтому принадлежность кристалла к той или иной кристаллографической группе остаётся неизменной.

Механизм влияния примесей на кристаллы

Механизм влияния примесей на кристаллы может быть различным. Он может представлять собой процесс избирательной адсорбции нес сахаров на гранях, а также может быть связан с взаимодействием примеси с кристаллизующимся веществом в жидкой или твёрдой фазах и т. д. Известно, что каждая грань кристалла имеет свою собственную скорость роста. Степень влияния примесей на рост кристаллов может быть велика. Так, кристаллы удлиняются по оси «b» с образованием игольчатых форм при наличии в растворе раффинозы. Пластинчатая форма кристаллов объясняется адсорбцией на их гранях по оси «a» глюкозы, которая замедляет тем самым их рост в данном направлении.

Если в искусственных растворах добавлено большое количество карамели, то она адсорбируется на определённых гранях кристалла сахарозы и кристаллизуется одновременно с ней. Карамель в виде окрашенной примеси располагается слоями, параллельными определённым граням кристалла. Кроме того, известно, что некоторые высокомолекулярные примеси, например крахмал, также адсорбируются растущими кристаллами сахарозы. Большую трудность представляет выделение чистой сахарозы простой перекристаллизацией из растворов, содержащих крахмал [4].

Синкристаллизацию примесей нужно отличать от окклюзии маточного раствора в незаполненные части кристаллов сахарозы. Явление окклюзии маточного раствора заключается в том, что

пустоты, трещины и углы в кристалле зарастают в процессе уваривания кристаллизующейся сахарозы. Например, железо в виде примесей внедряется в кристаллы сахарозы и кристаллизуется одновременно с ней. Включение (инклюзия) нес сахаров определяется не только природой примесей — условия кристаллизации также оказывают влияние на количество включённых нес сахаров. Температура кристаллизации не влияет на количество окрашенных нес сахаров, адсорбированных кристаллизующейся сахарозой. Уваривание при 60, 65, 70 и 75 °C не оказывает заметного влияния на цветность кристаллического сахара. Внедрение тёмноокрашенных примесей в кристаллы сахара происходит главным образом при слабой циркуляции и больших колебаниях температуры. Большинство нес сахаров, в том числе красящих веществ, находятся на поверхности кристаллов или в приповерхностных слоях. Это объясняется тем, что в конце уваривания утфеля, когда чистота межкристалльного раствора снижается, происходит более интенсивная адсорбция красящих веществ на поверхности почти готовых кристаллов.

Действие примесей заключается не только в изменении формы кристаллов. Они могут вызвать также замедление или ускорение роста кристаллов. В связи с этим следует отметить, что, изучая влияние примесей на развитие кристалла, можно в известной мере судить и о механизме его роста.

При быстром росте кристаллов происходит включение отдельных молекул нес сахаров в кристаллическую решётку сахарозы (инклюзия). Возможно также механическое включение межкристалльного раствора в трещины растущего кристалла, которые затем зарастают кристаллизующейся сахарозой (окклюзия).

Известны кристаллические двойники (срастания, прорастания),



а также разнообразные виды сросшихся между собой кристаллов сахара, например «комки» и «агрегаты». По мнению П. Хонига [2], термин «комки» можно применять в тех случаях, когда в срастании участвует несколько хорошо образовавшихся кристаллов, а термин «агрегаты» — для обозначения массы блестящих кристаллов — форма, характерная для сахарозы, центры кристаллизации которой образовались при чрезмерно высоком пересыщении.

Сахароза кристаллизуется иначе при высушивании на каких-либо пластинках, образуя различные фигуры. Габитус сахарозы, кристаллизуемой из спирта, в значительной мере отличается при её кристаллизации из воды.

Сахароза может находиться в кристаллическом, аморфном и расплавленном состоянии. Плотность её в кристаллическом виде изменяется в пределах 1570–1886 кг/м³ и, например, при 15 °С равна 1589,7 кг/м³; плотность аморфной сахарозы при этой температуре меньше и составляет 1507,7 кг/м³ [1].

Среди веществ, которые называют кристаллическими, существуют такие, которые отнести к ним бывает затруднительно. Особое значение для кристаллического вещества представляет его молекулярное строение, которое должно иметь закономерную, специальную решётку, характерную для данного вещества. Сахароза, полученная в распылительной сушилке, не является кристаллической. Она обладает высокой гигроскопичностью. Известно, что требуются месяцы или даже годы для её кристаллизации при хранении в условиях низкой влажности. Под микроскопом частицы этого продукта имеют вид мельчайших шаров, и хотя эту сахарозу называют аморфным сахаром, её также можно рассматривать как переохлаждённую жидкость.

Сахароза встречается во многих твёрдых формах, которые ранее редко являлись объектом изучения. Можно получить порошкообразные, леденцовые и высушенные распылением сахара — все они фактически идентичны, несмотря на то что обладают различными физическими свойствами. К таким продуктам также можно отнести гранулированный сахар (совместная разработка Всероссийского НИИ крахмалопроductов и МГУТУ им. К.Г. Разумовского). На рис. 3 приведена схема производства гранулированного сахара из сахаросодержащего сиропа. Процесс гранулирования осуществляется в специальной установке — грануляторе, куда вводят сироп с содержанием сухих веществ не ниже 88 % и затравочные кристаллы исходного продукта. Корпус гранулятора представляет собой кольцевую рабочую камеру, ограниченную двумя цилиндрами.

В боковой поверхности цилиндра расположено отверстие, через которое готовый продукт выгружается в приёмный сборник. Во внутреннем цилиндре смонтирован механизм для перемешивания гранул сахара. Перемешивающее устройство имеет шесть лопастей, установленных в кольцевом пространстве рабочей части корпуса. В днище корпуса установки находится ограниченный

сетчатый участок, через который в камеру подают подогретый воздух. Корпус установки закрывается конической крышкой из оргстекла, что позволяет видеть весь процесс гранулирования сахара. Помимо этого в рабочей камере создаётся небольшое разрежение, исключающее попадание пыли в помещение.

Подаваемый в установку сахаросодержащий сироп равномерно распределяется в виде плёнки на поверхности затравочных гранул. При этом в плёнке происходят два процесса — испарение воды и кристаллизация сахарозы, что обеспечивает рост самих гранул. По достижении определённого размера гранулы разрушаются с образованием новых затравочных центров, благодаря чему процесс получения гранулированного сахара протекает непрерывно.

Вырабатываемый по данной технологии гранулированный сахар представляет собой полноценный пищевой продукт, имеющий вид гранул диаметром 3–6 мм с приятным вкусом и запахом. Он может быть использован непосредственно в питании человека, а также как сырьё для производства кондитерских и хлебобулочных изделий.

На основе рассмотренных теоретических представлений о кристаллах сахарозы в ходе исследования был разработан способ

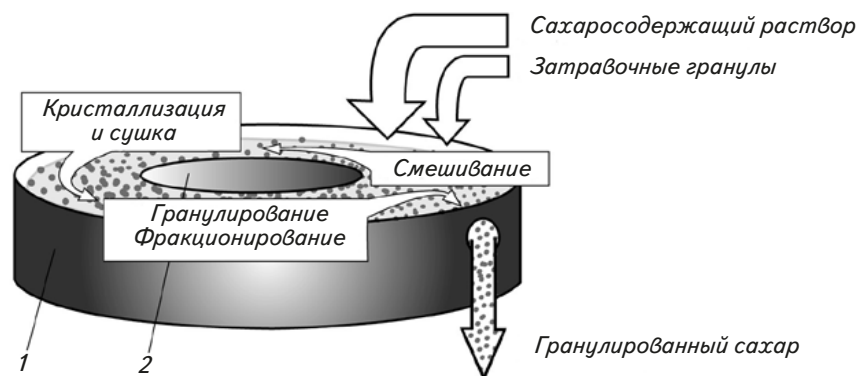


Рис. 3. Схема производства гранулированного сахара: 1 — внешний цилиндр; 2 — внутренний цилиндр



получения гранулированного сахаросодержащего продукта для спортивного питания. Его отличительной особенностью от ранее известных является то, что в нём предусмотрено перемешивание кристаллической массы с пищевыми добавками, причём в качестве кристаллической массы используют предварительно фракционированный сахар с размерами кристаллов 0,20–0,30 мм, а из добавок используют креатин моногидрат в количестве 2,5 г/кг сахара и лейцин в количестве 35 мг/кг. Полученную смесь кристаллического сахара с пищевыми добавками перемешивают и гранулируют сахарным раствором при температуре 80–90 °С. Процесс гранулирования проводят в установке-грануляторе впрыскиванием сахарного раствора с концентрацией сухих веществ 82–83 % до достижения гранулами размера 2,0–3,0 мм. Затем образовавшиеся гранулы высушивают при температуре 110–115 °С в барабанной сушилке до влажности 0,12–0,22 %. Получаемый по разработанному способу сахаросодержащий продукт имеет однородную структуру и может быть использован как в пищевых, так и в функциональных целях в качестве продуктов для спортивного питания [3].

Также известен иной способ получения кристаллического сахара для спортивного питания. В кристаллический сахар, образующийся при промывке в центрифуге кристаллов сахара первой кристаллизации, вводят минеральные компоненты функционального назначения. После этого из полученного раствора кристаллизуют сахар под вакуумом при значении коэффициента пересыщения 1,25–1,28, промывают кристаллы водой температурой 80–85 °С в количестве 3,0–4,0 % к массе кристаллов и проводят их дальнейшую сушку [7].

Существенным недостатком известного способа в отличие от раз-

работанного в ходе настоящего исследования является то, что он не предусматривает равномерного распределения пищевых добавок на поверхности кристаллов, получаемые кристаллы имеют неравномерный гранулометрический состав, что говорит о низком качестве готового кристаллического сахара для спортивного питания.

Стоит отметить, что работа в этом направлении продолжается, благодаря чему удаётся получить ряд продуктов, обладающих улучшенной пищевой и нутриционной ценностью [8–10].

Выводы

Таким образом, в ходе исследования были проанализированы существующие представления о кристаллах сахарозы, механизм включения и распределения в них примесей. В дополнение к этому изучены возможности создания новых видов сахаросодержащих продуктов, в том числе гранулированного сахара.

Список литературы

1. *Славянский, А.А.* Специальная технология сахарного производства : учеб. пособие / А.А. Славянский. — СПб. : Лань, 2020. — 216 с.
2. *Хониг, П.* Принципы технологии сахара / П. Хониг. — М. : Пищевая промышленность, 1961. — 616 с.
3. Патент № 2752141 Российская Федерация, МПК C13B 50/00 (2011.01). Способ получения гранулированного сахаросодержащего продукта для спортивного питания : № 2020125129 : заявл. 29.07.2020 : опубл. 23.07.2021 / Иванова А.А., Славянский А.А., Коптева А.А. и др. ; заявитель ФГБОУ

ВО МГУТУ им. К.Г. Разумовского (ПКУ). — 6 с.

4. *Славянский, А.А.* Сахар-песок как сырьё для производства карамели / А.А. Славянский, С.В. Штерман, З.Г. Скобельская // Кондитерское производство. — 2001. — № 1. — С. 14–16.

5. *Славянский, А.А.* Технологическое оборудование сахарных заводов: классификация, техническая характеристика, расчёты, компоновка : учеб. пособие / А.А. Славянский. — М. : МГУПП, 2006. — 120 с.

6. *Славянский, А.А.* Центрифугирование и его влияние на выход и качество сахара. — М. : МГУПП, 2007. — 180 с.

7. Патент № 2560984 Российская Федерация, МПК C13B 50/00 (2011.01). Кристаллический сахар для спортивного питания и способ его производства : № 2013117698 : заявл. 17.04.2013 : опубл. 20.08.2014 / Штерман С.В., Тужилкин В.И., Сидоренко Ю.И. и др. ; заявитель ФГБОУ ВО МГУПП. — 13 с.

8. Патент № 2601801 Российская Федерация, МПК C13B 50/00 (2011.01). Способ получения сахаросодержащего продукта : № 2015110460 : заявл. 25.03.2015 : опубл. 10.11.2016 / Славянский А.А., Сергеева Е.А., Филиппова Т.А. и др. ; заявитель Славянский А.А. — 7 с.

9. Патент № 2652128 Российская Федерация, МПК C13B 50/00 (2011.01). Способ производства гранулированного сахаросодержащего продукта : № 2017135402 : заявл. 05.10.2017 : опубл. 25.04.2018 / Славянский А.А., Антишина С.А., Якубенко В.П. ; заявитель Славянский А.А. — 5 с.

10. Патент № 2654716 Российская Федерация, МПК C13B 50/00 (2011.01). Способ получения сахаросодержащего продукта : № 2017131738 : заявл. 11.09.2017 : опубл. 22.05.2018 / Славянский А.А., Галко К.В., Закарян Д.А. и др. ; заявитель Славянский А.А. — 5 с.

Аннотация. В статье рассмотрены существующие представления о форме кристаллов сахарозы, механизмы включения примесей и влияние несахаров на габитус кристаллов. Рассмотрены различные виды кристаллов сахарозы, в том числе гранулированный сахар и некоторые особенности технологии его получения. **Ключевые слова:** белый кристаллический сахар, кристаллы сахарозы, несахара, гранулированный сахар, механизм включения несахаров.

Summary. The article discusses the existing ideas about the shape of sucrose crystals, the mechanisms of impurity inclusion and the effect of non-sugars on the crystal habitus. Various types of sucrose crystals are considered, including granulated sugar and some features of the technology for its production.

Keywords: white crystalline sugar, sucrose crystals, non-sugar, granulated sugar, non-sugar activation mechanism.

