บทคัดย่อ

น้ำตาลจัดเป็นสารที่มีความสำคัญในอุตสาหกรรมอาหารและอุตสาหกรรมอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง ปกติในสารละลายน้ำตาลเกือบทั้งหมดจะอยู่ในรูปโมเลกุล anomers และ tautomers โมเลกุลของน้ำตาลสองรูปนี้จะเปลี่ยนกลับไปกลับมาได้ตามสมดุลปฏิกริยาที่เรียกว่า mutarotation แต่ในการตกผลึกจะมีเพียงโมเลกุลแบบเดียวเท่านั้นที่สามารถตกผลึกได้ภายใต้สภาวะจำเพาะ ตัวอย่างเช่น น้ำตาล glucose monohydrate และ glucose anhydrous จะตกผลึกในรูปโมเลกุลชนิด α – D – glucopyranose ในขณะที่น้ำตาล fructose จะตกผลึกในรูปของ β - D fructopyranose จากการที่โมเลกุลน้ำตาลเพียงรูปเดียวสามารถตกผลึกได้ ดังนั้น เพื่อไม่ให้อัตราการตกผลึกลดลงอย่างรวดเร็ว ในสารละลายน้ำตาลจึงจำเป็นต้องมีโมเลกุลรูปนั้นอยู่ในปริมาณความเข้มข้นที่สูงตลอดเวลา ดังนั้น ปฏิกิริยา mutarotation จึงเป็นสิ่งสำคัญในการควบคุมการตกผลึกทั้งหมดของน้ำตาล

ในการศึกษาผลของปฏิกริยา mutarotation ต่อการตกผลึกน้ำตาลจึงต้องทราบอัตราการเกิดปฏิกริยา mutarotation และสภาวะที่เข้าสู่สมดุลว่าขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของน้ำตาลในสารละลาย ตลอดจนอุณหภูมิอย่างไร นอกจากนี้จะต้องทราบว่าอุณหภูมิและการอิ่มตัวยิ่งยวด (supersaturation) มีผลอย่างไรต่ออัตราการตกผลึก ในการศึกษานี้ได้สร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ (model) ขึ้นมาและสามารถใช้ได้กับการตกผลึกน้ำตาลในรูปโมเลกุลใดก็ได้ที่อยู่ในสารละลาย ได้ทำการศึกษาอัตราการเกิดปฏิกริยา mutatotation และการเข้าสู่สมดุลของน้ำตาลที่ยังไม่เคยศึกษาวิเคราะห์มาก่อน น้ำตาลที่ทำการศึกษาคือ น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว (monosaccharides) และน้ำตาลโมเลกุลคู่ (disaccharides) น้ำตาล aldose และ น้ำตาล ketose ในการศึกษาอัตราการตกผลึกได้ทดลองกับน้ำตาล glucose monohydrate และทดสอบกับแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ 2 แบบเพื่อศึกษาผลของปฏิกริยา mutarotation ต่ออัตราการตกผลึกของน้ำตาล แบบจำลองแรกมีลักษณะง่ายกว่าโดยสมมุติให้อัตราการเติบโตของผลึกมีค่าเดียว ส่วนแบบจำลองที่สองได้ใช้อัตราการเติบโตของผลึกทุกค่า ได้ทำการทดลองหาค่าความเข้มข้นของ anomers กับเวลา ความหนาแน่นของผลึกทั้งหมดกับเวลา ขนาดของผลึกและอัตราการเกิดผลึก

จากการทดลองพบว่าค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกริยา mutarotation สำหรับน้ำตาล aldose มีค่าต่ำมากเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำตาล ketose ดังนั้นจึงทำให้ปฏิกิริยา mutarotation สำหรับน้ำตาล aldose มีความสำคัญ นอกจากนั้น

ยังพบว่าการที่ปฏิกริยา mutatorotation จะมีผลต่อการตกผลึกมากน้อยแค่ไหนนั้นขึ้นอยู่กับสภาวะการตกผลึก ได้แก่ อัตราการ seeding อุณหภูมิ และค่าเริ่มต้นของการอิ่มตัวยิ่งยวดของถังตกผลึกอีกด้วย

Abstract

Sugars are very important industrial and food chemicals. Nearly all sugars have multiple forms in solution (anomers and tautomers), and these forms interconvert in solution via an equilibrium reaction called mutarotation. Only one of the forms crystallizes under a particular condition, for instance glucose monohydrate and anhydrous glucose both crystallize in the α-D-glucopyranose form, while fructose crystallizes in the β-D-fructopyranose form. Since only one form crystallizes from the solution, this form must be replenished by reaction from the remaining forms, otherwise the driving force for the crystallization will be rapidly reduced as the concentration of the crystallizing form quickly decreases. Thus, the mutarotation reaction in the solution may be a rate controlling step in the crystallization of the significant sugars (with the exception of sucrose, which has no anomers).

To determine how much effect the mutarotation reaction has on the overall crystallization rate of sugars it is necessary to know the rates and equilibriums of the mutarotation reactions as functions of sugar content in solution and temperature, and the crystallization kinetics as functions of temperature, supersaturation, and crystallization conditions. This study has investigated the effect of the mutarotation reaction on the crystallization of sugars, and has produced a model that can be used for the crystallization of any sugar having different forms in solution. The rates and equilibriums in the mutarotation reaction of sugars not previous discussed in the literature have been measured, and these measurements have included both monosaccharides (single ring sugars) as well as disaccharides (two ring sugars), aldose sugars, and ketose sugars. For the crystallization kinetics, glucose monohydrate was used as a test case (full determination of nucleation limits and crystallization kinetics of a single sugar requires a year's work). The crystallization kinetics of other common sugars (such as fructose, anhydrous glucose, and xylose) are already known from the literature. Two models have been produced to determine the effect of the mutarotation reaction on the overall crystallization rates of sugars, and both models are suitable for all sugars, however require basic measurements of crystal growth rates and nucleation rates. The first model is a simpler model and assumes a point value of the crystal growth rate distribution: it can give qualitative results indicating whether the mutarotation reaction is significant to the overall crystallization rate. The second model requires the full crystal growth rate distribution, but then gives an exact

result for the anomer concentrations as a function of time, crystal population densities as a function of time and crystal size, and the overall rate of crystal formation.

It has been found that the mutarotation rate constants for aldose sugars (monosaccharides and disaccharides) are significantly lower than those of the ketose sugar, so that the reaction is more significant for the aldose sugars. The degree with which the reaction determines the overall crystallization rate also depends on key crystallization conditions, including the rate of seeding, the crystallization temperature, and initial level of supersaturation in the crystallizer.