

## LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

### KRYSTALIZACE A SKELNÝ PŘECHOD KANDYTŮ VYROBĚNÝCH Z ISOMALTU

IRENA ŠMÍDOVÁ<sup>a</sup>, JANA ČOPIKOVÁ<sup>a</sup>,  
ANTONÍN SIKORA<sup>b</sup> a MARTIN MARYŠKA<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Ústav chemie a technologie sacharidů, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, <sup>b</sup>Ústav makromolekulární chemie, Akademie věd České Republiky, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6, <sup>c</sup>Ústav skla a keramiky, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6  
smidovai@vscht.cz

Došlo 23.6.03, přijato 4.9.03.

Klíčová slova: kandyty, isomalt, krystalizace, skelný přechod, diferenciální skanovací kalorimetrie, rentgenová difrakce, polarizační mikroskopie

### Úvod

Kandyty jsou nečokoládové cukrovinky<sup>1</sup>, které byly původně vyráběny ze sacharosy a hydrolyzátů škrobu, tj. škrobového sirupu nebo maltosového sirupu a vody. Škrobový sirup se získává kyselou hydrolyzou, maltosový sirup enzymovou hydrolyzou a také je využívána kombinovaná hydrolyza bramborového nebo obilného škrobu. V současné době se vyrábějí kandyty také z alditolů a redukovaných škrobových nebo maltosových sirupů (maltitolových sirupů). Kandyty z alditolů mají sníženou energetickou hodnotu, nezpůsobují kazivost zubů a patří mezi potraviny pro zvláštní výživu. V případě alditolů připadá v úvahu zejména D-glucitol a isomalt, někdy se objevují kandyty s laktitolem. Isomalt (palatinin) je ekvimolární směs  $\alpha$ -D-glukopyranosyl-1,6-glucitolu a  $\alpha$ -D-glukopyranosyl-1,6-mannitolu a vyrábí se hydrogenací palatinosy (6-O- $\alpha$ -D-glukopyranosyl-D-fruktosa).

V každém případě by kandyty měly obsahovat cukry pouze v amorfním stavu. Amorfní látky se mohou vyskytovat ve velmi viskózním sklovitém stavu nebo méně viskózním kaučukovitým stavu<sup>2</sup>. Přechod mezi těmito stavy se obecně nazývá skelný přechod. Teplota, která přechod charakterizuje, se nazývá teplota skelného přechodu  $T_g$  (cit.<sup>3</sup>). Jde spíše o teplotní interval, než o přesnou teplotu, což je typickou vlastností fázových přechodů 2. řádu<sup>2,3</sup>. Skelný stav je nerovnovážný stav. Hnací síly vedoucí ke krystalizaci jsou zde velmi silné, avšak vysoká viskozita sklovitých kandytů brání krystalizaci redukcí molekulární pohyblivosti<sup>4</sup>, a proto molekuly nemohou zaujmout místo v krysta-

lové struktuře. Pokud se však viskozita sníží, může dojít ke zvýšení molekulové pohyblivosti a tím ke krystalizaci. Ke snížení viskozity může dojít buď zvýšením obsahu vlhkosti, nebo zvýšením teploty nad  $T_g$ .

Při výrobě kandytů ze sacharosy<sup>5,6</sup> je nutné používat škrobový nebo maltosový sirup, případně jejich redukované produkty. Škrobový a maltosový sirup zvyšují teplotu skelného přechodu tradičních kandytových hmot. Naopak voda je hlavní změkčovadlo a tudíž její obsah by měl být co nejnižší. Maximální hodnota teploty skelného přechodu u kandytů, které neobsahují krystaly, se pohybuje kolem 60 °C. V případě kandytů vyráběných z isomaltu může naopak přídavek sirupu krystalizaci urychlit<sup>8</sup>. Krystalizace během skladování je jedna z nejvýznamnějších vad kandytů.

V tomto článku bude věnována pozornost kandytům vyráběných z isomaltu, kdy se v receptuře nepoužívají hydrolyzáty škrobu.

Isomalt taje při 145–150 °C. Když je zahříván nad tuto teplotu a pak je rychle ochlazen, utuhne kapalina v průhledné sklo. Díky nízké hygroskopicitě materiálu se netvoří lepkavý povrch, což je výhodné pro výrobu tvrdých bonbonů – kandytů<sup>7</sup>.

Sorpční izotermy isomaltu ukazují, že při teplotě 25 °C a relativní vlhkosti vzduchu do 85 % neabsorbuje výrazněji vlhkost<sup>7</sup>, proto může být snadno skladován a distribuován bez zvláštní péče. Nízká hygroskopicitá je důležitá fyzikální vlastnost, která vysvětluje, proč produkty založené výhradně nebo hlavně na isomaltu se nestávají lepkavými a mají dlouhou trvanlivost. Kandyty vyrobené z tradičních surovin, tj. sacharosy a škrobového sirupu, mají rovnovážnou relativní vlhkost vzduchu kolem 30 %, a proto musí být používány vhodné obaly. Současně musí být výrobky skladovány za požadovaných podmínek.

Senzorická kvalita, např. sklovitý vzhled a nelepkavý povrch, a skladovatelnost kandytů jsou dány jejich fyzikálně-chemickými vlastnostmi. K charakterizaci těchto vlastností se jeví jako užitečné sledování jejich hygroskopicity, stanovení teploty skelného přechodu, která by měla být co nejvyšší a stanovení přítomnosti krystalické fáze, případně jejího obsahu. V tomto článku byly sledovány změny hmotnosti kandytů během skladování při relativní vlhkosti 65 %, což je obvyklá relativní vlhkost vzduchu na území České republiky, přítomnost krystalické fáze byla identifikována pomocí polarizační mikroskopie a rentgenové difrakce a konečně teplota skelného přechodu byla stanovena pomocí diferenciální skanovací kalorimetrie.

### Materiál a metody

Vzorky kandytů vyrobených z isomaltu byly měřeny 14 dní ode dne výroby a znovu po týdenním skladování při stálé relativní vlhkosti vzduchu 65 %. Skladování při rela-

Tabulka I  
Počáteční složení kandytů

Vzorek č.	Obsah [hm. %]					
	H <sub>2</sub> O	isomalt	fruktosa	glukosa	sacharosa	maltosa
1	2,25	97,07	–	–	–	–
2	2,25	97,07	–	–	–	–
3	1,53	97,83	–	–	–	–
4	1,53	97,83	–	–	–	–
5	1,63	97,66	–	–	–	–
6	1,14	95,09	–	–	–	–
7	4,90	–	8,55	12,44	59,50	0,70
8	2,50	–	0,39	3,73	43,36	21,27

tivní vlhkosti vzduchu 65 % probíhalo nad nasyceným roztokem NaNO<sub>2</sub> v uzavřeném prostoru<sup>8</sup> při laboratorní teplotě.

#### Vlhkost

Počáteční vlhkost kandytů byla měřena metodou Karla Fischera (Karl Fischer Titrator AF8 ThermoOrion, USA). Absorpce vlhkosti při skladování byla zjišťována vážením jednotlivých cukrovinek.

#### HPLC

Složení kandytů bylo stanoveno kapalinovou chromatografií HPLC. Vzorek o hmotnosti 5 gramů byl rozpuštěn v destilované vodě a objem roztoku byl doplněn na 100 ml v odměrné baňce. Před dávkováním na kolonu byl roztok přefiltrován pomocí diskového mikrofiltru s velikostí pórů 0,45 μm. Objem nastříkovaného vzorku byl 20 μl. HPLC sestava byla následující: předkolonka 3,3 × 30 mm Separon SGX NH<sub>2</sub>, kolona Tessek s náplní Separon SGX NH<sub>2</sub> velikost částic 5 μm (ČR), mobilní fáze acetonitril:voda 75:25, průtok na koloně 1,0 ml.min<sup>-1</sup>, teplota 30 °C, čerpadlo Delta Chrom™ SDS 030 Watrex (ČR), detektor Refracto-Monitor IV (USA). Data byla získána a zpracována pomocí DATA Apex software (ČR).

#### Polarizační mikroskopie

Vzorky krystalů isomaltu a reprezentativní vzorky kandytů před a po skladování byly studovány pomocí polarizační mikroskopie optickým mikroskopem Jenapol-Carl Zeiss Jena (SRN), se zkříženými nikoly; snímky byly zaznamenány digitální barevnou kamerou Hitachi HV-C20M (3 CCD elements) (Japonsko) a vyhodnoceny programem LUCIA 4.21 (ČR). Tenký plátek nebo úlomek z každého vzorku byl měřen přímo na mikroskopickém podložním sklíčku.

#### Diferenciální skanovací kalorimetrie

Měření byla provedena na přístroji DSC Pyris 1 Perkin-Elmer (USA). Teplotní a výkonová kalibrace byly provedeny pomocí teploty tání india a tepelné kapacity korundu. Navážky vzorku se pohybovaly mezi 4 až 5 mg. Vzorky byly uzavřeny v hliníkových nádobkách a ohřívány s rychlostí ohřevu 20 °C za min. Teplota skelného přechodu byla vyhodnocena programem Pyris software for Windows.

#### Rentgenová difrakce

Měření byla provedena na RTG difraktometru X'Pert firmy PANalytical (Holandsko). Podmínky měření: Anoda Cu, zatížení 40 kV, 30mA; monochromátor v difraktovaném svazku; clony...D.S.1/2, A.S1/2, R.S.0.2; velikost kroku 0,02° 2 θ; načítací doba 0,6 s v kontinuálním uspořádání. Rozsah měření 3–50° 2 θ.

#### Výsledky a diskuse

Výsledky stanovení počáteční vlhkosti a složení kandytů jsou v tabulce I. Zkoumané kandyty byly vyrobeny pouze z isomaltu, bez přídavku jiných surovin, které zlepšují stabilitu skla a brání krystalizaci. Počáteční vlhkost kandytů se pohybovala kolem 1–2 %. Tato hodnota je uspokojivá pro udržení kvality kandytů během skladování po dlouhou dobu bez nežádoucích změn<sup>7</sup>. V tabulce I jsou pro ilustraci také uvedeny rozborů typické kandytové hmoty vyrobené ze sacharosy a škrobového sirupu (vzorek č. 7) nebo ze sacharosy a maltosového sirupu (vzorek č. 8).

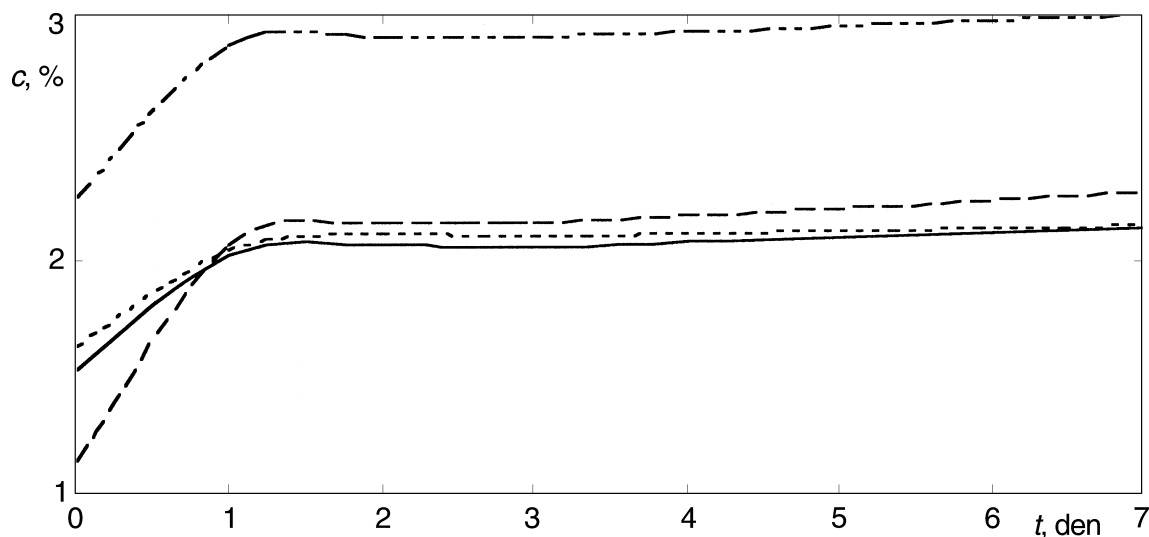
#### Absorpce vody

Pro zjištění absorpce vody byly vybrány 4 kandyty podle druhu, a to vzorky 1, 3, 5 a 6. Kandyty 1 a 2 a kandyty 3 a 4 se od sebe lišily pouze barvou a příchutí. Váže-

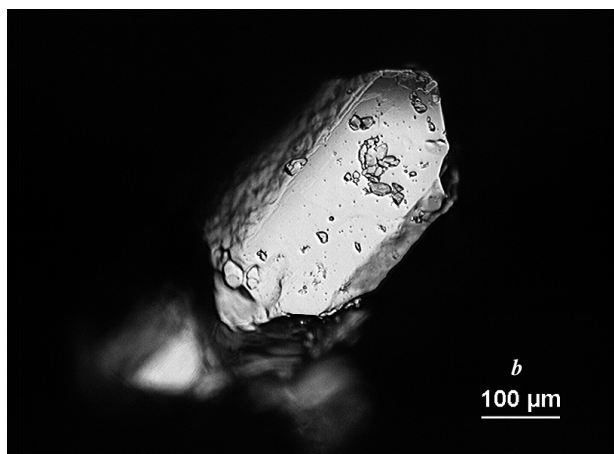
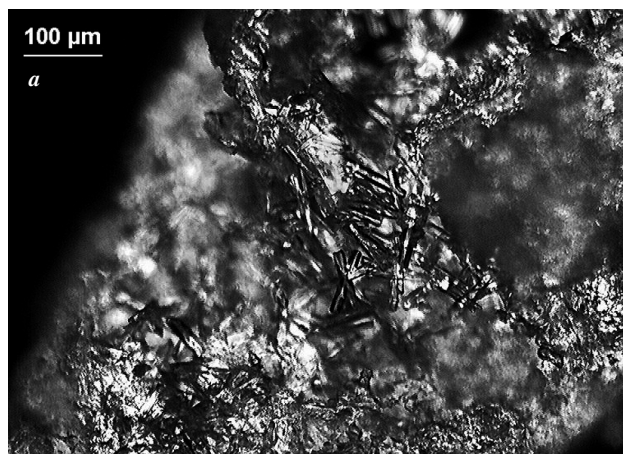
ním těchto kandytů po jednom, dvou, třech dnech a po týdnu skladování při relativní vlhkosti vzduchu 65 % a laboratorní teplotě bylo zjištěno množství absorbované vody jako přírůstek hmotnosti (%). Největší přírůstek byl pozorován první den po vložení do prostředí se stálou vzdušnou vlhkostí. Po prvním dnu skladování při relativní vlhkosti vzduchu 65 % zůstal obsah vody v kandytech téměř konstantní. Nejvíce vody absorboval vzorek číslo 6, který měl nejnižší počáteční vlhkost. Konečná vlhkost v kandytech nepřesáhla významně 3 % ani po 7 dnech skladování v atmosféře s relativní vlhkostí vzduchu 65 % (obr. 1).

chem. Vytváří se zde aglomeráty z jednotlivých malých krystalků, které se liší velikostí a mohou být i menší než 5  $\mu\text{m}$ . Podle literatury<sup>7</sup> by kandyty vyrobené z isomaltu neměly obsahovat žádné krystaly.

Z obr. 3 je zřejmé, že vzorek kandytu před skladováním obsahuje ojedinělé malé krystalky ve hmotě. Tyto krystalky jsou pravděpodobně způsobeny špatným rozpuštěním isomaltu při výrobě cukrovinky. Výskyt nerozpuštěných krystalů ve hmotě může podporovat krystalizaci v celé hmotě výrobku, protože způsobuje nukleaci dalších krystalů.



Obr. 1. Obsah vody v kandytech ( $c$ ) v závislosti na čase; - · · - vzorek 1, — vzorek 3, - - - vzorek 5, - - - - vzorek 6

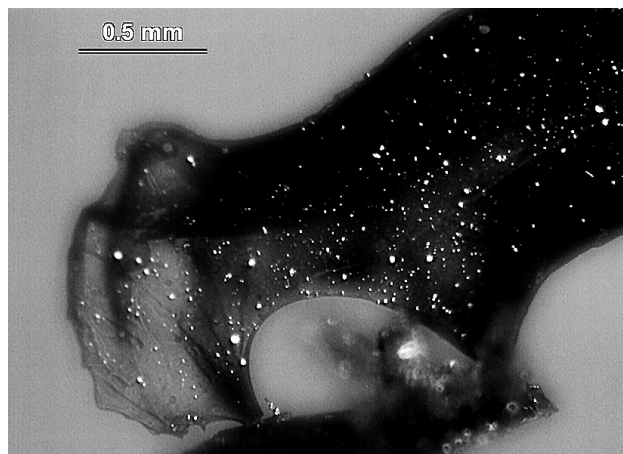


Obr. 2. (a) Krystalický isomalt a (b) krystal sacharosy

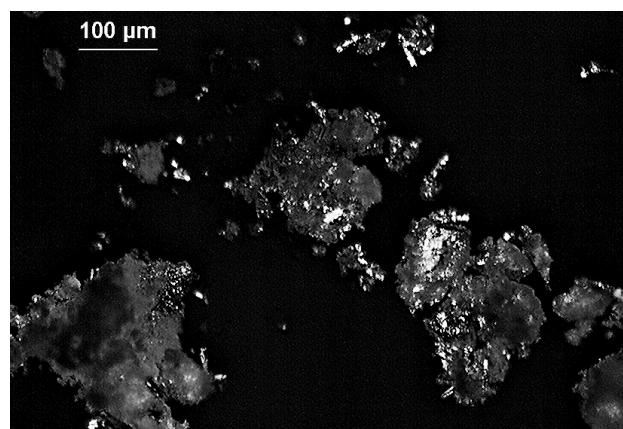
#### Polarizační mikroskopie

Na obr. 2 je snímek krystalu krystalického isomaltu (a) a sacharosy (b). Isomalt na obr. 2 byl překryštalizován z isomaltu, který slouží jako surovina k výrobě kandytů. Na tomto obrázku isomalt netvoří krystaly s pravidelným povr-

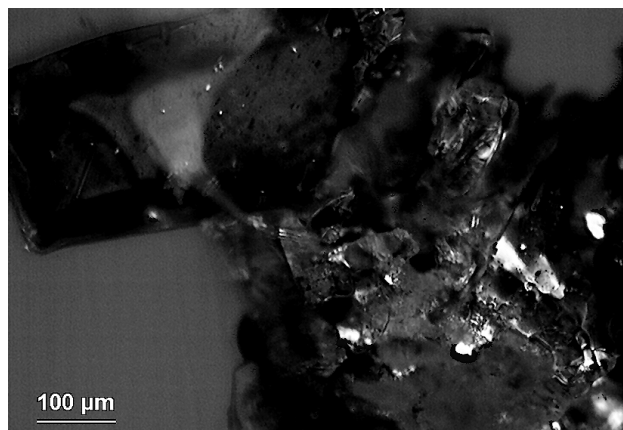
U vzorků skladovaných při relativní vlhkosti vzduchu 65 % byl studován zvláště povrch a vnitřní část. Povrch skladovaného kandytu byl „omřelý“ s vrstvou krystalů (obr. 4). Vnitřní část skladovaného kandytu obsahovala ojedinělé shluky krystalků (obr. 5), nepatrně zvětšené oproti kandytu analyzovanému 14 dní ode dne výroby.



Obr. 3. Vnitřní část kandytu před skladováním



Obr. 4. ‚Omřelý‘ povrch skladovaného kandytu s vrstvou krystalů



Obr. 5. Vnitřní část skladovaného kandytu s ojedinělými shluky krystalků

#### Diferenciální skanovací kalorimetrie

Teplota skelného přechodu  $T_g$  krystalického isomaltu při podmínkách popsanych v této práci je 75,8 °C. Údaje o teplotě skelného přechodu čistého isomaltu se v literatuře liší a pohy-

bují se od 34 °C (cit.<sup>11</sup>), 59,3 °C (cit.<sup>12</sup>), do 63,6 °C (cit.<sup>10</sup>). Teploty skelného přechodu vzorků naměřené v této studii se pohybují od 49 °C do 55,8 °C (tab. II a III). Pokud budou kandyty skladovány při teplotě, která je nižší než teplota jejich skelného přechodu, lze předpokládat dobrou stabilitu a trvanlivost. Kandyty udrží svůj tvar a nebudou se slepovat, roztékat ani krystalizovat během skladování.

Teplota tání isomaltu  $T_m$  se podle literatury pohybuje okolo 145–150 °C (cit.<sup>7</sup>) resp. 142 °C (cit.<sup>12</sup>). Tání čistého isomaltu v uvedených podmínkách nastalo při 127,3 °C (tab. II). Průměrná hodnota tepla tání  $\Delta H_m$  isomaltu naměřené v této práci je 110 J.g<sup>-1</sup> (tab. II), Ndindayino<sup>13</sup> však uvádí hodnotu až 137,3 J.g<sup>-1</sup>.

Tabulka II

Výsledky diferenciální skanovací kalorimetrie isomaltu a kandytů před skladováním

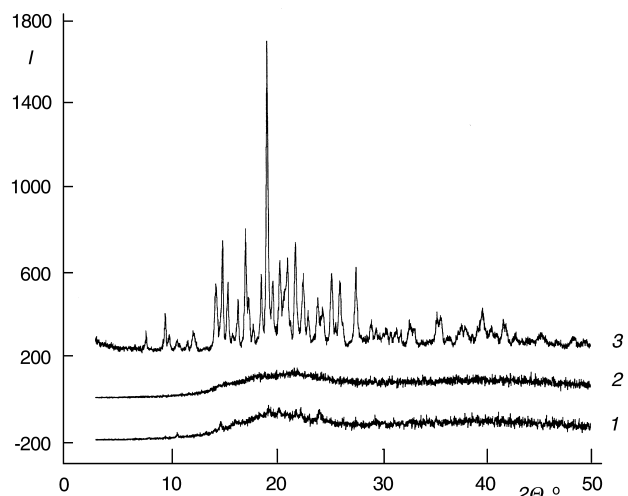
Vzorek	$T_g$ [°C]	$T_m$ [°C]	$\Delta H_m$ [J.g <sup>-1</sup> ]
Isomalt	74,90	127,30	112,30
Isomalt	76,70	127,30	107,70
Průměr	75,80	127,30	110,00
1	50,20	75,70	1,20
2	53,90	–	–
3	53,60	73,70	0,30
4	53,00	78,80	0,90
5	53,00	82,10	0,40
6	53,30	82,00	0,40
7	27,60	155,00	1,90
8	63,00	–	–

Tabulka III

Výsledky diferenciální skanovací kalorimetrie kandytů po 7 dnech skladování při relativní vlhkosti vzduchu 65 %

Vzorek	$T_g$ [°C]	$T_m$ [°C]	$\Delta H_m$ [J.g <sup>-1</sup> ]	$T_{m2}$ [°C]	$\Delta H_{m2}$ [J.g <sup>-1</sup> ]
1	49,00	–	–	95,90	13,80
2	53,40	–	–	96,60	23,30
3	55,80	–	–	80,80	1,20
4	54,60	70,60	–	78,40	0,30
5	49,60	82,10	0,30	96,90	6,70
6	54,90	81,50	0,21	94,20	6,10

Na termogramech vzorků kandytů měřených před i po skladování se vyskytují nevýrazné endotermní píky. Jejich poloha na teplotní škále a velmi malé entalpické zabarvení ukazují na to, že při těchto teplotách pravděpodobně probíhá tání nedokonale vyvinutých zárodečných krystalických struktur, které vznikají při relaxaci kandytů při laboratorní teplotě (tab. II a III). Teploty  $T_g$  byly stanoveny pro povrchovou vrstvu.



Obr. 6. RTG difraktogramy vzorků před (2) a po skladování (1) a RTG difraktogram isomaltu (3)

Pro srovnání jsou v tabulce II uvedeny teploty skelného přechodu  $T_g$  a popřípadě teplota tání  $T_m$  kandytů vyrobených ze sacharosy a škrobového (7) resp. maltosového (8) sirupu<sup>14</sup>. Teplota skelného přechodu kandytu vyrobeného ze škrobového sirupu je nízká 27,6 °C a je možno očekávat, že tato cukrovinka se bude během skladování nebo prodeje roztékat. Naopak kandyt vyrobený z maltosového sirupu má vysokou hodnotu  $T_g = 63$  °C.

### Rentgenová difrakce

Pomocí rentgenové difrakce byl vzorek proměřen před a po skladování (obr. 6). Pro srovnání je zde uveden i difraktogram krystalického isomaltu. Vzorek před skladováním se zde jeví jako zcela amorfní. Rentgenová difrakce neprokázala výraznější výskyt krystalů ani ve vzorku po týdenním skladování v prostředí s 65% vlhkostí.

### Závěr

Teplota skelného přechodu a výskyt krystalů v kandytech ovlivňuje jejich kvalitu a skladovatelnost. Pokud je teplota skelného přechodu nižší než skladovací teplota, může docházet ke krystalizaci skelného materiálu, k roztékání výrobku a ztrátě jeho tvaru během skladování. Obsah vody, složení a hygroskopicitá kandytů ovlivňuje významně teplotu skelného přechodu.

Isomalt je ideální modelový materiál pro výrobu kandytů s ohledem na jejich trvanlivost. Má nízkou hygroskopicitu a dobrou stabilitu skelného stavu, vzhledem k vysoké teplotě skelného přechodu. V současné době získává toto sladidlo stále větší využití v cukrovinkách se sníženou energetickou hodnotou, které nezpůsobují kazivost zubů.

Polarizační mikroskopie a rentgenová difrakce jsou důležitější metody, které umožňují sledovat výskyt krystalů během skladování kandytů. Polarizační mikroskopie překvapivě prokázala přítomnost krystalů již krátce po výrobě a potom jejich nárůst během skladování při laboratorní teplotě a relativní vlhkosti vzduchu 65 %. Povrchové vrstvy se jevily jako více krystalické. Rentgenovou difrakcí se přítomnost krystalů nepodařilo prokázat a vzorky před i po skladování se jevily jako amorfní.

Pomocí diferenciální skanovací kalorimetrie lze zaznamenat fázové změny, krystalizaci a tání vzorku, nebo skelný přechod. Je to metoda dostatečně efektivní pro zachycení velmi malých změn energie v relativně širokém teplotním rozsahu. Podařilo se změřit hodnoty skelného přechodu kandytů vyrobených z isomaltu před skladováním a po skladování při relativní vlhkosti vzduchu 65 % a laboratorní teplotě a zaznamenat entalpické změny způsobené táním přítomných krystalických struktur.

### Seznam zkratek a symbolů

$T_{m1}, T_{m2}$	teploty tání, °C
$T_g$	teplota skelného přechodu, °C
$\Delta H_{m1}, \Delta H_{m2}$	tepla tání, J.g <sup>-1</sup>

### LITERATURA

- Čopíková J.: *Chemie a analytika sacharidů*. Skriptum VŠCHT, Praha 1997.
- Roos Y. H.: *Phase Transition in Foods*. Academic Press, San Diego 1995.
- Sperling, L. H.: *Introduction to Physical Polymer Science*. Wiley, New York 1986.
- Gabarra P., Hartel R. W.: *J. Food Sci.* 63 (3), 523 (1998).
- Klacik K.: *The Manufacturing Confectioner* 73, 59 (1993).
- Anderson L. J.: *The Manufacturing Confectioner* 75, 33 (1995).
- Fritzsching B.: *The Manufacturing Confectioner* 75, 65 (1995).
- Ginzburg A. S., Savinová I. M.: *Vlastnosti potravinářských výrobků pro sdílení vody*. SNTL, Praha 1989.
- Raudonus J., Bernard J., Janssen H., Kowalczyk J., Carle R.: *Food Res. Int.* 33(1), 41 (2000).
- <http://www.isomalt.de>, staženo 10.4.2003.
- <http://www.cerestar.com>, staženo 10.4.2003.
- Cammenga H. K., Zielasko B.: *Termochim. Acta* 271, 149 (1996).
- Ndindayino F., Henrist D., Kiekens F., Van der Mooter G., Vervaeet C., Remon J. P.: *Int. J. Pharm.* 235, 149 (2002).
- Šmídová I., Čopíková J., Maryška M., Sikora A.: *XXXIV. symposium o nových směrech výroby a hodnocení potravin, Skalský Dvůr, 26. – 28. 5. 2003*, Sborník příspěvků, str. 296. VÚPP, Praha 2003.

**I. Šmídová<sup>a</sup>, J. Čopíková<sup>a</sup>, A. Sikora<sup>b</sup>, and M. Maryška<sup>c</sup>** (<sup>a</sup>*Department of Chemistry and Technology of Saccharides, Institute of Chemical Technology, Prague,* <sup>b</sup>*Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague,* <sup>c</sup>*Department of Glass and Ceramics, Institute of Chemical Technology, Prague*): **CrySTALLIZATION and Glass Transition of Candies from IsoMalt**

The main purpose of the present contribution is the study of the glassy state and the presence of crystals in hard Isomalt candies. Crystallization in the glassy state of hard

candies occurs as a result of the bad formulation, processing or storage and can be detrimental to the product quality. Samples were measured two weeks after the date of production and then after storage in a closed space with relative humidity 65 %. Differential scanning calorimetry was used to determine the glass transition temperature  $T_g$  and the amount of crystals. Polarisation microscopy and X-ray diffractometry were used to show the undesirable presence of crystals. The saccharide composition of samples was determined by HPLC and the water content by the Karl Fischer method. Water absorption after storage was determined by weighing.



***Univerzita Pardubice***  
***Fakulta chemicko-technologická***  
***Fakulta ekonomicko-správní***

pořádá veletrh pracovních příležitostí

**KONTAKT 2004**

***dne 29.4.2004 v Aule Univerzity Pardubice***

**Program:**

8:00–10:00 registrace firem  
 10:00–15:00 ústní prezentace v aule  
 firemní prezentace u stánků

Kontakt 2004 je prezentací firem působících v ČR s cílem informovat studenty o profilech firem a možnostech uplatnění absolventů. K dispozici bude katalog s informacemi o zúčastněných firmách.

Bližší informace o veletrhu, přihlášky k účasti a podmínky účasti je možné získat na děkanátu Fakulty chemicko-technologické, [www.upce.cz](http://www.upce.cz), kontaktní osoby: doc. Ing. Ladislav Svoboda, CSc. a Ing. Iva Ulrichová, CSc., nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, [dekanat@upce.cz](mailto:dekanat@upce.cz), tel. 466 037 514, –507.