

У статті розглянута можливість одержання поверхнево-активних речовин, а саме ефірів молочної кислоти з моно-, діацилгліцеридами, в ході двустадійного процесу: етерифікації гліцеролу молочною кислотою з наступною переетерифікацією одержаних ефірів з триацилгліцеридами. Також досліджені поверхнево-активні властивості одержаного продукту в порівнянні з промисловим емульгатором

Ключові слова: емульгатори, моноацилгліцериди, молочна кислота, жир, етерифікація, переетерифікація, стійкість емульсії

В статье рассмотрена возможность получения пищевых поверхностно-активных веществ, а именно эфиров молочной кислоты и моно-, диацилглицеролов, в ходе двухстадийного процесса: этерификации глицерола молочной кислотой с последующей переэтерификацией полученных эфиров с триацилглицеридами. Также исследованы поверхностно-активные свойства полученного продукта в сравнении с промышленным емульгатором

Ключевые слова: емульгаторы, моноацилглицеролы, молочная кислота, жир, этерификация, переэтерификация, стойкость эмульсии

ПОЛУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО- АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЕЙ ГЛИЦЕРИЛОВЫХ ЭФИРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ С ТРИАЦИЛГЛИЦЕРОЛАМИ

Д. В. Невмывака

Аспирант*

E-mail: daria.nevmivaka@gmail.com

И. Н. Демидов

Доктор технических наук, профессор*

*Кафедра технологии жиров и

продуктов брожения

Национальный технический университет

«Харьковский политехнический институт»

ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002

E-mail: demigon@rambler.ru

1. Введение

Моно-, диацилглицеролы и их производные (E471, E472 a–g) являются наиболее известной группой емульгаторов, промышленное производство которых началось в 20-е годы XX века. Сегодня их доля в общем потреблении пищевых емульгаторов составляет около 60 % [1].

Неполные ацилглицеролы получают в промышленности глицеролизом жиров и масел или этерификацией глицерина высокомолекулярными жирными кислотами, находят применение также продукты их этерификации по первичной гидроксильной группе пищевыми низкомолекулярными кислотами – уксусной, молочной, винной, диацетилвинной и лимонной [2].

Известны различные типы моноглицеролов, которые, в зависимости от вида жирового сырья и технологии получения, могут содержать от 40 до 60 % фракции моноэфира в смеси с ди- (35–50 %) и триглицеридами (3,5–10 %). При молекулярной дистилляции продуктов глицеролиза получают дистиллированные моноглицеролы, содержащие не менее 90 % моноэфира.

По своим технологическим функциям неполные ацилглицеролы являются емульгаторами и стабилизаторами пищевых дисперсных систем. Их модификация с образованием различных производных позволяет направленно изменять гидрофильно-липофильный баланс молекул и, следовательно, их по-

верхностную активность на границах раздела фаз. Введение в структуру моно- и диацилглицеролов низкомолекулярных кислот обеспечивает формирование новой технологической функции комплексобразования. Эта функция характеризует способность поверхностно-активных веществ образовывать комплексы с растворимой амилозной фракцией крахмала. Такое взаимодействие является важным для замедления процесса черствения хлеба и хлебобулочных изделий, а также для снижения клейкости продуктов, основанных на восстановлении влажности крахмала. Комплексное воздействие на крахмал с целью снижения комкования, улучшения консистенции и однородности сопровождается изменением текстуры таких продуктов, как макароны, хлебобулочные и мучные кондитерские изделия.

В пищевой промышленности получают семь модификаций моно- и диацилглицеролов:

- E472a – эфиры уксусной кислоты и моно-, диацилглицеролов;
- E472b – эфиры молочной кислоты и моно-, диацилглицеролов;
- E472c – эфиры лимонной кислоты и моно-, диацилглицеролов;
- E472d – эфиры винной кислоты и моно-, диацилглицеролов;
- E472e – эфиры диацетилвинной кислоты и моно-, диацилглицеролов;

- E472f – смешанные эфиры винной и уксусной кислот и моно-, диацилглицеролов;
- E472g – эфиры янтарной кислоты и моно-, диацилглицеролов [3].

Моно- и диацилглицеролы, а также E472a, E472b, E472c относятся к группе безопасных добавок – статус GRAS, применяемых без ограничений. Для остальных допустимая суточная доза составляет 30 мг/кг, а для добавки E472e – 50 мг/кг массы тела человека.

Широкое распространение получили эфиры молочной кислоты и моно-, диацилглицеролов (E472b).

Этерификация моно- и диацилглицеролов молочной и полимолочной кислотами приводит к:

- сужению области плавления;
- снижению устойчивости к гидролизу и нагреванию;
- понижению величины гидрофильно-липофильного баланса до 3–4;
- облегчению переработки сырья;
- особой активности на границе раздела с газовой фазой [4].

По этим причинам молочнокислые глицеролы являются прекрасными эмульгаторами при взбивании трёхфазных систем и облегчают вспенивание (насыщение воздухом, взбивание) теста, маргаринов для выпечки, мороженого и десертов [5, 6]. Кроме того они находят применение при производстве сухих сливок для кофе и соусов, а так же способны продлить жизнедеятельность клеток дрожжей и защитить ароматизаторы от изменения вкуса, за счет стабилизации исходного порошкового сырья. В колбасном производстве добавка E472b применяется для предотвращения окисления и разделения фарша и жира. Также лактилированные моноацилглицеролы применяют для предотвращения поседения шоколада [7].

Благотворное влияние глицеролов молочной кислоты на кожу позволяет использовать их в косметике, но из-за склонности к гидролизу их применение ограничивается пенными масками и аналогичными средствами, приготавливаемыми непосредственно перед употреблением.

Широкое применение эфиров молочной кислоты и моно-, диацилглицеролов в пищевой и косметической промышленности, а также несовершенство существующих технологий их получения делает задачу поиска новых методов синтеза актуальной.

2. Постановка проблемы и анализ литературных данных

На сегодняшний день эфиры молочной кислоты и моно-, диацилглицеролов получают этерификацией дистиллированных моноацилглицеролов молочной кислотой [4]. Данная технология сложная, многостадийная, трудоемкая и энергоемкая. Кроме того на сегодняшний день в Украине не существует предприятий которые бы производили моно- и диацилглицеролы, поэтому отечественные предприятия пищевой промышленности вынуждены закупать пищевые поверхностно-активные вещества за границей по высокой цене, что в свою очередь влияет на стоимость готовой продукции. Это побуждает исследователей и

специалистов пищевой промышленности к разработке новых, менее затратных технологий их получения.

На кафедре технологии жиров и продуктов брожения НТУ «ХПИ» (г. Харьков, Украина) были выполнены работы по получению моно- и диацилглицеролов амидированием подсолнечного масла диэтаноламином [8] и рапсового масла аминоэтилэтаноламином [9] с последующей экстракцией моно- и диацилглицеролов растворителями и их упариванием. В работе [10] была предложена технология по получению моноацилглицеролов этанолизом жиров (выход 35,5 %). В диссертации Мурлыкной Н. В. предложено технологию эмульгаторов, которые получены в виде масляной фазы с содержанием моно- и диацилглицеролов ~54 % переэтерификацией подсолнечного масла в системе гексан – изопропанол при температуре 35–40 °C [11].

В работе [12] описана возможность получения моно- и диацилглицеролов глицеролизом жиров и метиловых эфиров, при этом достигается выход моноацилглицеролов 54,3 % масс., а диацилглицеролов – 38,9 % масс.

Известно получение моноацилглицеролов по ферментным технологиям [13], когда глицеролиз жиров и масел проводят при достаточно низких температурах (30–46 °C) в присутствии липаз. Однако в последнее время использование таких технологий приостановлено в связи с обнаруженным негативным влиянием на организм человека полученных таким образом продуктов.

Описанные выше методы могут применяться на стадии получения моноацилглицеролов вместо традиционного глицеролиза жиров с последующей молекулярной дистилляцией, а полученные данными способами моно- и диацилглицеролы после выделения могут быть использованы на стадии этерификации молочной кислотой.

Альтернативным может быть метод получения эфиров молочной кислоты и моно-, диацилглицеролов этерификацией глицерола молочной кислотой с последующей переэтерификацией полученных молочнокислых эфиров с триацилглицеролами.

К достоинствам данного метода можно отнести простоту в аппаратурном оформлении, быстроту проведения реакций и низкие температурные режимы.

3. Цель и задачи исследований

Целью данной работы было исследовать возможность получения эфиров молочной кислоты и моно-, диацилглицеролов двустадийным процессом: этерификацией глицерола молочной кислотой с последующей переэтерификацией полученных молочнокислых эфиров с триацилглицеролами.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- на основании экспериментальных исследований определить рациональные условия проведения реакции этерификации глицерола молочной кислотой;
- на основании экспериментальных исследований определить рациональные условия проведения реакции переэтерификации глицероловых эфиров молочной кислоты с триацилглицеролами;

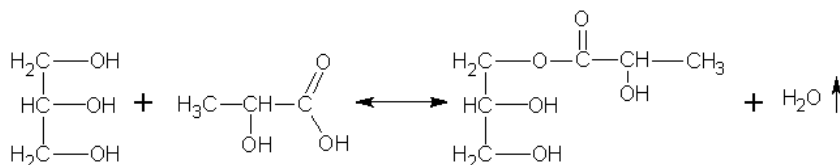
– оценить поверхностно-активные свойства полученных эфиров молочной кислоты и моно-, диацилглицеролов;

– сравнить поверхностно-активные свойства синтезированного эмульгатора с промышленными моноацилглицеролами.

4. Определение рациональных условий проведения реакций этерификации и переэтерификации, а также исследование свойств синтезированного поверхностно-активного вещества

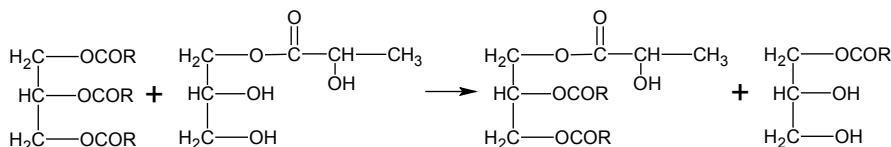
На первой стадии исследований была проведена реакция этерификации глицерина молочной кислотой, а далее продукт реакции использовали на стадии переэтерификации с триацилглицеролами.

Реакции этерификации глицерина происходит по схеме:

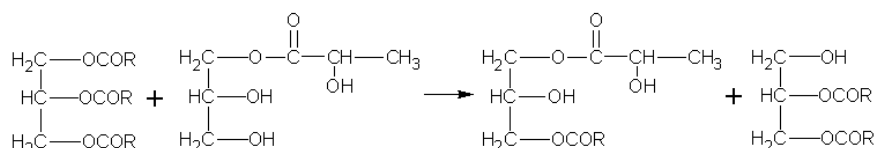


Реакцию проводили при мольном соотношении глицерин:молочная кислота 1:1 для получения моноэфиров, в качестве катализатора использовали алкилбензолсульфокислоту в количестве 2 % на реакционную массу. Для сдвига равновесия в сторону получения глицероловых эфиров молочной кислоты реакцию целесообразно проводить в среде растворителя (циклогексана). Циклогексан образует с реакционной водой азеотропную смесь, которая обеспечивает удаление воды из сферы реакции, а это, в свою очередь, способствует повышению выхода целевых продуктов.

Полученную реакционную массу, после отгонки растворителя, использовали на второй стадии, как реагент в реакции переэтерификации с высокогидрированным жиром. Вероятная схема реакции:



Возможно также параллельное протекание реакции:



Реакцию проводили при мольном соотношении реагентов 1:1 при интенсивном перемешивании с помощью механической мешалки. Реакционную смесь подогревали до 120 °С. В качестве катализатора использовали алкилбензолсульфокислоту в количестве 2 % от массы высокогидрированного жира.

Для оценки поверхностно-активных свойств полученного продукта определили кинетику разрушения эмульсии, полученной с его помощью. Для сравнения определили также кинетику разрушения эмульсии при использовании промышленных моноацилглицеролов.

Образец поверхностно-активного вещества растворяли в подсолнечном масле (концентрация 0,5 % масс.) к которому добавляли дистиллированную воду в массовом соотношении 1:1. Смесь гомогенизировали в течение 300 с при частоте оборотов 16 с⁻¹ на гомогенизаторе Homogenizer type 302 польской фирмы Mechanika psecuzyjna.

После гомогенизации эмульсию разливали в две градуированные пробирки на 15 мл. После чего пробирку размещали в кипящей водяной бане и определяли каждую минуту высоту слоя нерасслоенной эмульсии в течении 10 мин. Параллельно определяли стойкость эмульсии промышленного эмульгатора для раствора такой же концентрации.

5. Экспериментальные данные и их обработка

Чтобы оценить полноту прохождения этерификации глицерола молочной кислотой каждые полчаса отбирали пробы, для которых определяли кислотное и эфирное числа. На основе полученных данных и расчетов построен график зависимости кислотного числа от времени протекания реакции (рис. 1).

График зависимости эфирного числа от времени протекания реакции представлен на рис. 2.

Как видно из графика реакцию целесообразно проводить в течении 150 мин. За это время образуется наибольшее количество глицероловых эфиров молочной кислоты.

Далее полученную реакционную массу использовали на второй стадии – переэтерификации с высокогидрированным жиром. В ходе реакции отбирали пробы каждые 10 мин. Отобранные пробы косвенно анализировали, определяя стойкость эмульсии для системы вода – подсолнечное масло – эмульгатор. В качестве эмульгатора использовали полученный продукт.

Компоненты, которые подлежали эмульгированию, брали в массовом соотношении 1:1. В стакан гомогенизатора вносили 50 г воды, к которой тонкой струей доливали 50 г подсолнечного масла с растворенным в нем образцом эмульгатора. Гомогенизацию проводили в течение 300 с при частоте оборотов 16 с⁻¹ на гомогенизаторе Homogenizer type 302 польской фирмы Mechanika psecuzyjna. Эмульсию выдерживали в течение 600 с, после чего стойкость эмульсии определяли центрифугированием с ускорением 210 g в течение 300 с на лабораторной центрифуге. Стойкость эмульсии рассчитали по формуле:

$$C = \frac{E_n \cdot 100}{E_o}$$

где *C* – стойкость эмульсии %; *E_n* – количество нерасслоенной эмульсии, мл; *E_o* – общее количество эмульсии, мл.

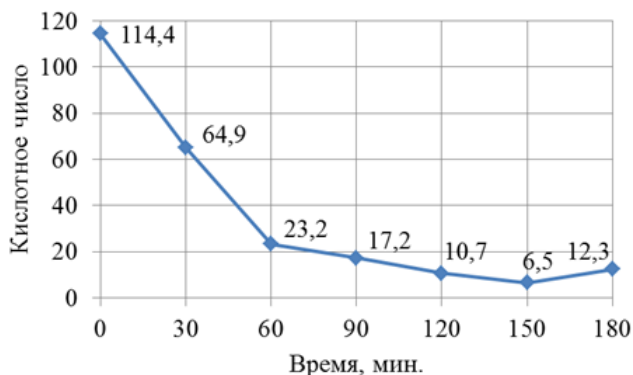


Рис. 1. График зависимости кислотного числа от времени протекания реакции

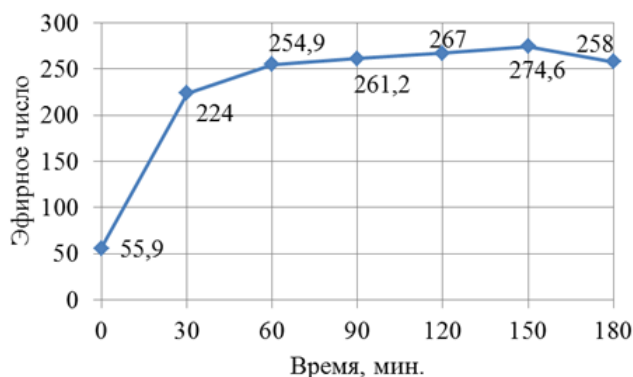


Рис. 2. График зависимости эфирного числа от времени протекания реакции

Данные зависимости стойкости эмульсии от времени проведения реакции переэтерификации приведены на графике (рис. 3).

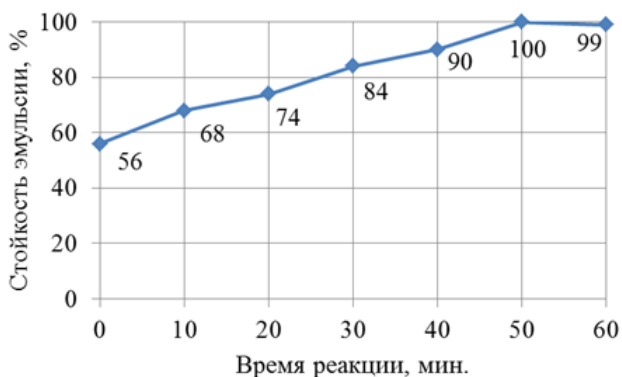


Рис. 3. График зависимости стойкости эмульсии от времени протекания реакции

Как видно из графика (рис. 3) достаточная стойкость эмульсии достигается при проведении реакции в течении 50 мин.

Для оценки поверхностно-активных свойств полученного продукта построили диаграмму разрушения эмульсии во времени в сравнении с промышленными моноацилглицеролами (рис. 4).

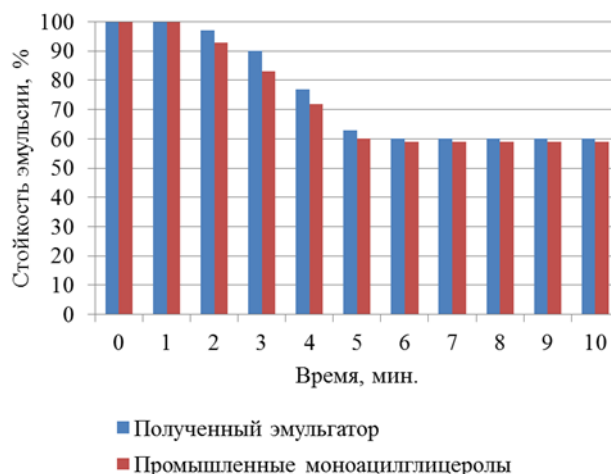


Рис. 4. Кинетика разрушения эмульсии во времени

Из диаграммы (рис. 4) видно, что синтезированный продукт обладает хорошими поверхностно-активными свойствами сравнимыми с промышленным эмульгатором.

6. Выводы

В ходе двухстадийного процесса этерификации глицерола молочной кислотой с последующей переэтерификацией полученных молочнокислых эфиров с триацилглицеролами можно получить пищевое поверхностно-активное вещество.

На основании изучения кинетики протекания реакции этерификации глицерола молочной кислотой методом определения кислотного и эфирного чисел было установлено, что на первой стадии целесообразно проводить реакцию в течение 150 мин., так как за это время образуется максимальное количество глицериловых эфиров молочной кислоты.

Время проведения второй стадии процесса – переэтерификации глицериловых эфиров молочной кислоты с триацилглицеролами, определили, исследуя стойкость эмульсии для системы вода – подсолнечное масло – эмульгатор, в качестве эмульгатора брали реакционную массу. Хорошая стойкость эмульсии была достигнута после 50 мин. проведения реакции.

Для сравнения поверхностно-активных свойств синтезированного эмульгатора с уже существующими определили кинетику разрушения эмульсии во времени. Данные исследования показали, что полученное поверхностно-активное вещество обладает высокими поверхностно-активными свойствами сравнимыми со свойствами промышленных моноацилглицеролов.

Описанный метод обладает рядом преимуществ: простота в аппаратном оформлении, быстрота проведения реакций и низкие температурные режимы и может быть использован как альтернатива традиционному – этерификации дистиллированных моноацилглицеролов молочной кислотой.

Література

1. Нечаев, А. П. Пищевые добавки [Текст] : учеб. пособие / А. П. Нечаев, А. А. Кочеткова, А. И. Зайцев; М.: Колос, 2002. – 256 с. – (Учебники и учеб. Пособия для студентов высших учебных заведений).
2. Friberg, S. E. Food emulsions: third edition, revised and expanded [Text] / E. S. Friberg, K. Larssons – 1997. – P. 55–56.
3. Roller, S. Handbook of Fat Replacers [Text] / S. Roller, S. A. Jones. – CRC Press, 1996. – P. 214–215. doi:10.1201/9781420048971
4. Whitehurst, R. J. Emulsifiers in Food Technology [Text] / R. J. Whitehurst. – Blackwell Publishing Ltd, 2004. – P. 68–74. doi:10.1002/9780470995747
5. Young, N. Margarines and Spreads Food Emulsifiers and Their Applications [Text] / N. Young, P. Wassell. – New York: Springer New York, 2008. – P. 307–326.
6. Krog, N. The Role of Low-Polar Emulsifiers in Protein-Stabilized Food Emulsions [Text] / N. Krog // Emulsions – a fundamental and practical approach. – 1992. – P. 61–74. doi:10.1007/978-94-011-2460-7_5
7. Jovanovic, O. Influence of lactic acid ester on chocolate quality [Text] / O. Jovanovic, B. Pajin // Trends in food science & technology Volume. – 2004. – Vol. 15, Issue 3-4. – P. 128–136. doi:10.1016/j.tifs.2003.09.011
8. Мельник, А. П. Дослідження одержання азото-, кисеньвмісних похідних жирних кислот амідуванням соняшникової олії дітаноламіном [Текст] / А. П. Мельник, В. Ю. Папченко // Вісник національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. Збірник наукових праць. Тематичний випуск: Нові рішення в сучасних технологіях. – 2010. – № 4. – С. 3–6.
9. Крамарев, С. О. Дослідження одержання діацилгліцеринів ріпакової олії [Текст] / С. О. Крамарев, А. П. Мельник, Т. В. Матвеева, С. Г. Малік // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2009. – № 37. – С. 19–21.
10. Демидов, И. Н. Исследование условий реакции этанолиза для получения пищевых поверхностно-активных веществ [Текст] / И. Н. Демидов, А. И. Златкина // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – 2009. – № 15. – С. 108–111.
11. Мурликіна, Н. В. Удосконалення технології м'ясних січених виробів шляхом використання емульгаторів ацилгліцеринної природи [Текст] : автореф. дис. канд. техн. наук : 05.18.16 / Н. В. Мурликіна – Харків, 2012. – 23 с.
12. Nouredini, H. Glycerolysis of fats and methyl esters [Text] / H. Nouredini, V. Medikonduru // JAOCS. – 1997. – Vol. 74, Issue 4. – P. 419–425. doi:10.1007/s11746-997-0100-6
13. Gerald, P. High-yield enzymatic glycerolysis of fats and oils [Text] / P. Gerald, McNeill, S. Shimizu, T. Yamane // JAOCS. – 1991. – Vol. 68, Issue 1. – № 1. – P. 1–5. doi:10.1007/bf02660298