ISSN 2074-9414 (Print)
ISSN 2313-1748 (Online)

https://doi.org/10.21603/2074-9414-2018-4-39-47
УДК 661.83:66.022.32

Оригинальная статья
http://fptt.ru/

Изучение закономерностей получения импортозамещающей пищевой добавки Е316 – изоаскорбата натрия

М. Ю. Кукин

Всероссийский научно-исследовательский институт пищевых добавок,
191014, Россия, г. Санкт-Петербург, Литейный проспект, 55

e-mail: mk-1980_2@mail.ru

Дата поступления в редакцию: 06.12.2018
Дата принятия в печать: 28.12.2018

© М. Ю. Кукин, 2018

Аннотация. Одним из наиболее востребованных в пищевой промышленности антиоксидантов является изоаскорбат натрия. В России он не производится, а ввозится из-за рубежа. Поэтому актуальной задачей является изучение закономерностей получения и разработка технологии изоаскорбата натрия с целью импортозамещения. Массовую долю основного вещества в растворе и кристаллах целевого продукта определяли йодометрическим титрованием. Установлено, что скорость окислительной деградации растворов изоаскорбата натрия в зависимости от температуры и продолжительности процесса, контакта с металлом и кислородом воздуха находится в пределах от 0,01 %/ч при температуре 25 °С до 0,80 %/ч при температуре 82 °С. Обоснован выбор металлического оборудования и температурного ограничения 60 °С. Определены эквивалентные значения pH при взаимодействии растворов изоаскорбиновой кислоты с растворами гидроксида, карбоната и бикарбоната натрия (7,5; 7,0 и 5,6) и зависимость равновесных концентраций водных растворов изоаскорбиновой кислоты и изоаскорбата натрия от температуры. Показано, что оптимальным является прибавление раствора гидроксида натрия к раствору изоаскорбиновой кислоты при соотношении между массами раствора гидроксида натрия, кристаллической изоаскорбиновой кислоты и подготовленной воды 1:2,11:6,13. Полученный при таких соотношениях раствор будет иметь коэффициент пересыщения 1,05 при температуре 60 °С. Определено время, которое необходимо для установления равновесия в кристаллизующейся системе, и зависимость растворимости изоаскорбата натрия от массовой доли этилового спирта в растворе. Предложено выделять целевой продукт из раствора путём изогидрической и, далее, изотермической кристаллизации с последующей промывкой кристаллов этиловым спиртом. По предлагаемой технологии получен изоаскорбат натрия с массовой долей основного вещества не менее 99,0 %. Полученные данные могут быть использованы при разработке промышленной технологии получения изоаскорбата натрия.

Ключевые слова. Технология, растворимость, кристаллизация, деградация, изоаскорбат (эриторбат) натрия, пищевая добавка, антиоксидант

Для цитирования: Кукин, М. Ю. Изучение закономерностей получения импортозамещающей пищевой добавки Е316 – изоаскорбата натрия / М. Ю. Кукин // Техника и технология пищевых производств. – 2018. – Т. 48, № 4. – С. 39–47. DOI: https://doi.org/10.21603/2074-9414-2018-4-39-47.

Original article

Available online at http://fptt.ru/

Import-Substituting Food Additive E316 (Sodium Isoascorbate): Production Patterns

M.Yu. Kukin

All-Russian Research Institute for Food Additives,
55, Liteiny Ave., St. Petersburg, 191014, Russia

e-mail: mk-1980_2@mail.ru

Received: December 06, 2018
Accepted: December 28, 2018

© M.Yu. Kukin, 2018

Abstract. Sodium isoascorbate is one of the most popular antioxidants in food industry. Russia imports it from abroad. Thus, import substitution requires a thorough research into the patterns of isoascorbate technology production and development. The mass fraction of the main substance in the solution and crystals of the target product was determined by iodometric titration. It was established that the rate of oxidative degradation of sodium isoascorbate solutions is from 0.01%/h at 25°C to 0.80%/h at 82°C, depending on the temperature and duration of the process, as well as contact with metal and oxygen of the air. The experiment substantiated the choice of metal equipment and the temperature limit of 60°C. The equivalent pH values during the interaction of isoascorbic acid solutions with sodium hydroxide, carbonate, and sodium bicarbonate solutions were 7.5, 7.0, and 5.6, respectively. The author also defined the influence of equilibrium concentrations of aqueous solutions of isoascorbic acid and sodium isoascorbate

on temperature. The optimal method was to add a solution of sodium hydroxide into a solution of isoascorbic acid with a ratio between the masses of sodium hydroxide solution, crystalline isoascorbic acid, and prepared water, respectively, 1:2.11:6.13. The solution obtained at such ratios had a supersaturation coefficient of 1.05 at a temperature of 60°C. The experiment revealed the time required to establish equilibrium in the crystallizing system and the dependence of the solubility of sodium isoasorbate on the mass fraction of ethyl alcohol in solution. It was proposed to separate the target product from the solution by isohydric crystallization followed by isothermal crystallization, followed by washing the crystals with ethyl alcohol. According to the proposed technology, sodium isoascorbate was obtained with a mass fraction of the basic substance of at least 99.0%. The obtained data can be used in the development of industrial technology for the production of sodium isoascorbate.

Keywords: Technology, solubility, crystallization, degradation, sodium isoascorbate (erythorbate), food additive, antioxidant

For citation: Kukin M.Yu. Import-Substituting Food Additive E316 (Sodium Isoascorbate): Production Patterns. *Food Processing: Techniques and Technology*, 2018, vol. 48, no. 4, pp. 39–47. (In Russ.). DOI: https://doi.org/10.21603/2074-9414-2018-4-39-47.

Введение

Антиоксиданты имеют большое значение для пищевой промышленности и в последнее время интерес к их использованию только увеличивается [1, 2]. Они замедляют образование токсичных продуктов окисления, поддерживают качество и продлевают срок годности пищевых продуктов. Было признано, что положительное влияние на здоровье человека многих продуктов питания и напитков, включая фрукты и овощи, во многом определяется их антиоксидантной активностью [3, 4]. Растительные продукты вводят значительно больше антиоксидантов в рацион человека, чем продукты животного происхождения [5]. Поскольку не все виды сырья содержат в себе необходимое количество антиоксидантов, то целесообразно использовать специальные добавки [6]. Одним из наиболее широко востребованных пищевой промышленностью антиоксидантов является изоаскорбат (эриторбат) натрия (пищевая добавка Е316) [6–8]. В России, согласно ТРТС 029/2012, он разрешён для использования в пищевых продуктах [9].

Чаще всего изоаскорбат натрия применяют в продуктах переработки мяса с целью обеспечения равномерности посола, уменьшения дозировки нитрита натрия и его остаточного содержания в готовых изделиях [10, 11]. Добавление изоаскорбиновой кислоты или её солей в значительной степени защищает мясо от окисления и предотвращает нежелательное изменение окраски. В отличие от изоаскорбиновой кислоты изоаскорбат натрия взаимодействует с нитритом натрия медленнее. Это является большим преимуществом и позволяет использовать его в составе посолочных смесей [10–12]. В плодоовощной продукции изоаскорбат натрия устойчивее к действию аскорбат-оксидазы, чем аскорбат натрия [13].

Несмотря на широкое применение, в России изоаскорбат натрия не производят, а ввозят из-за рубежа. Вследствие этого изучение закономерностей получения и разработка технологии изоаскорбата натрия с целью импортозамещения является актуальной задачей. В рамках решения данной задачи во ВНИИПД проводится разработка отечественной технологии получения изоаскорбата натрия. Основной акцент делается на этап выделения целевого продукта из раствора.

Научная новизна настоящей работы заключается в том, что впервые публикуются данные о влиянии внешних факторов на скорость деградации изоаскорбата натрия и различные способы его кристаллизации. Также представлены недостаточно широко данные, освещённые в литературе, о взаимодействии изоаскорбиновой кислоты с соединениями натрия и растворимости изоаскорбата натрия и изоаскорбиновой кислоты в воде и этиловом спирте [14, 15]. Практическая значимость настоящего исследования заключается в том, что изученные закономерности и полученные экспериментальные данные могут быть использованы в технологических расчётах при разработке промышленной технологии получения изоаскорбата натрия с целью импортозамещения.

В результате изучения литературных источников установлено, что изоаскорбиновая кислота и её соли могут быть получены одностадийным сбраживанием глюкозы микроорганизмами [16, 17]. Известны способы получения изоаскорбата натрия чисто химическим путём или с сочетанием химических и ферментативных стадий за счёт окисления D-глюкозы до 2-кето-D-глюконовой или 2,5-дикето-D-глюконовой кислоты, их солей или эфиров с последующей енолизацией, лактонизацией и восстановлением до солей изоаскорбиновой кислоты [18–20].

При разработке технологии в качестве прототипа нами были взяты способы, основанные на взаимодействии при низких положительных температурах гидроксидов, карбонатов или бикарбонатов щелочных и щелочеземельных металлов с изоаскорбиновой кислотой, упаривание полученного раствора под вакуумом и осаждение целевого продукта из раствора метанолом. Выход готового продукта составляет более 80 %, а массовая доля основного вещества – более 98 % [18, 21, 22]. Относящиеся к этой группе способы являются относительно простыми и могут быть реализованы на малом и среднем предприятии. Однако опубликованные технологии нуждаются в существенной доработке, особенно на этапе выделения изоаскорбата натрия из раствора.

Целью данной работы является изучение взаимодействия различных соединений натрия

с изоаскорбиновой кислотой, а также выбор и обоснование технологических режимов синтеза и выделения целевого продукта из раствора.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

– установить влияние внешних факторов на скорость деградации изоаскорбата натрия в результате окисления;

– определить эквивалентные значения pH при взаимодействии гидроксида, карбоната или бикарбоната натрия с изоаскорбиновой кислотой;

– исследовать зависимость растворимости изоаскорбата натрия и изоаскорбиновой кислоты в воде и этиловом спирте от температуры;

– определить время, необходимое для установления равновесия в кристаллизующейся системе при различных температурах;

– обосновать выбор материала для реактора, выбор конкретного соединения натрия, температурные режимы и концентрации реагентов, режимы кристаллизации, промывки и сушки кристаллов изоаскорбата натрия.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись гидроксид, карбонат и бикарбонат натрия (ч.д.а., х.ч.), импортная D(-)-изоаскорбиновая кислота и D(-)-изоаскорбат натрия (содержание основного вещества не менее 99 %), а также полученный в лабораторных условиях изоаскорбат натрия. Гидроксид натрия использовали в виде концентрированного раствора, отстаивавшегося более двух месяцев с целью удаления карбонатов. Карбонат и бикарбонат натрия использовали в сухом виде. Предварительно определяли массовую долю основного вещества в соответствии с ГОСТ (ГОСТ 11078-78 «Натр едкий очищенный. Технические условия», ГОСТ 4328-77 «Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия», ГОСТ 83-79 «Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия», ГОСТ 4201-79 «Реактивы. Натрий углекислый кислый. Технические условия») на конкретное соединение натрия. Массовую долю основного вещества в изоаскорбиновой кислоте, её натриевой соли и их растворах определяли йодометрическим титрованием (метод основан на восстановлении и обесцвечивании йода раствором изоаскорбата натрия в присутствии крахмала в качестве индикатора) [23]. pH измеряли комбинированным электродом «ЭСК-10601/7» на портативном pH-метре марки «pH-410» с подключённым термокомпенсатором.

О температурной устойчивости изоаскорбата натрия судили по изменению массовой доли основного вещества в исследуемых растворах. Для этого растворы с массовой долей изоаскорбата натрия (приблизительно 10 %) выдерживали в металлической или стеклянной ёмкости без углекислого газа или под слоем углекислого газа при температуре 23–82 °C в течение от 5 до 120 ч (углекислый газ получали путём взаимодействия лимонной кислоты с карбонатом натрия). Толщина слоя жидкости подбиралась так, чтобы быть приблизительно равной диаметру ёмкости. Для уменьшения испарения влаги ёмкости накрывали часовым стеклом. В начале и в конце эксперимента ёмкости взвешивали и компенсировали испарившуюся влагу путём прибавления к раствору соответствующего количества дистиллированной воды.

Для определения эквивалентного значения pH к раствору изоаскорбиновой кислоты (12 г кислоты и 60 г дистиллированной воды) при температуре 23 °C по каплям прибавляли гидроксид, карбонат или бикарбонат натрия в виде раствора, замеряли какое значение pH соответствует определённому объёму раствора, строили графики и находили на них точку перегиба.

Растворимость определяли в условиях, препятствующих окислению изоаскорбат-аниона. Вещество для каждого опыта брали с таким расчётом, чтобы при заданной температуре оно не могло полностью раствориться. После отстаивания суспензии отбирали пробы надосадочной жидкости и титрованием определяли в них массовую долю изоаскорбата. Холостой опыт не выявил влияния этилового спирта на результаты титрования. Измерения проводили до совпадения результатов двух последовательных анализов, что свидетельствовало об установлении равновесия.

Скорость установления равновесия в кристаллизующейся системе зависит от множества факторов (суммарная площадь поверхности кристаллов, температура, перемешивание и др.). Эксперимент проводили в условиях, моделирующих реальную кристаллизацию изоаскорбата натрия из раствора, полученного при подобранных нами ранее оптимальных режимах (в конце процесса температура 60 °C и коэффициент пересыщения 1,05). В раствор вносили затравку в виде мелких кристаллов изоаскорбата натрия и выдерживали при перемешивании, возврате конденсата в реактор и температуре 60 °C в течение 60 мин. Затем в течение приблизительно 7 мин температуру снижали на 10 °C и выдерживали при перемешивании и поддержании температуры 50 °C в течение нескольких часов. Через определённые интервалы времени отбирали пробы надосадочной жидкости, быстро фильтровали их, взвешивали и йодометрическим титрованием определяли массовую долю изоаскорбата натрия в растворе. Для получения результатов по установлению равновесия при температуре 40 °C брали пересыщенный при 60 °C раствор, вносили в него затравку и в течение 60 мин с целью формирования относительно крупных кристаллов постепенно снижали температуру до 50 °C. Затем в течение приблизительно 7 мин температуру снижали на 10 °C и повторяли операции аналогичные тем, что были для установления равновесия при температуре 50 °C. Для равновесия при температурах 30 °C и 20 °C брали уже готовые кристаллы изоаскорбата

натрия, растворяли их в дистиллированной воде при температуре на 10 °С выше требуемой и выдерживали при перемешивании в течение 60 мин. Затем в течение приблизительно 7 мин температуру снижали на 10 °С и повторяли описанные выше операции.

Результаты и их обсуждение

Изоаскорбат натрия является восстановителем. В сухом виде он относительно устойчив, но в виде раствора он легко может окисляться при контакте с металлами и с кислородом воздуха. Экспериментально установлено, что скорость деградации растворов изоаскорбата натрия увеличивается по мере накопления продуктов распада. Поэтому результаты экспериментов представлены в виде средней скорости деградации за определённый интервал времени. В стеклянном реакторе без углекислого газа скорость деградации увеличивалась от 0,07 ± 0,02 %/ч при температуре 25 °С в течение 24 ч до 0,37 ± 0,05 %/ч при температуре 82 °С в течение 5 ч. С углекислым газом от 0,01 ± 0,01 %/ч до 0,18 ± 0,03 %/ч. В металлическом реакторе без углекислого газа при температурах 23 °С, 38 °С, 60 °С и 82 °С в течение 5 ч соответственно 0,06 ± 0,02 %/ч, 0,20 ± 0,04 %/ч, 0,31 ± 0,05 %/ч и 0,90 ± 0,20 %/ч. С углекислым газом соответственно 0,03 ± 0,02 %/ч, 0,09 ± 0,02 %/ч, 0,22 ± 0,04 %/ч и 0,80 ± 0,20 %/ч.

Из представленных данных следует, что в стеклянном реакторе углекислый газ защищает изоаскорбат натрия от окисления эффективнее, чем в металлическом реакторе. С ростом температуры, наряду с увеличением скорости деградации, также происходит снижение эффективности защитного действия углекислого газа.

Взаимодействие изоаскорбиновой кислоты с соединениями натрия протекает достаточно быстро. Но с учётом последующей кристаллизации суммарная продолжительность процесса в рамках разрабатываемой технологии может составлять до 18 ч. В ходе технологического процесса максимально возможные температуры потребуются в течение относительно непродолжительного времени. С учётом представленных выше данных для стеклянного реактора была выбрана максимальная безопасная температура 85 °С, а для металлического – 60 °С (при условии использования углекислого газа). В металлическом реакторе при 60 °С интенсивность окраски раствора изоаскорбата натрия была выше, чем в стеклянном реакторе при 85 °С, но это не отразилось на показателях качества готового продукта.

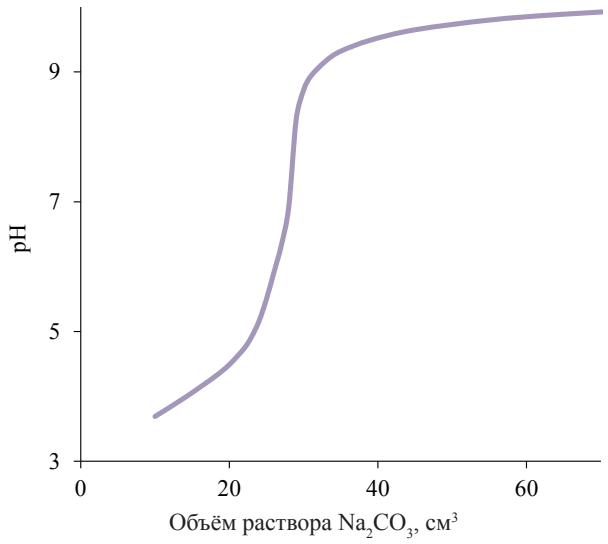

Рисунок 2 – Кривая нейтрализации раствора изоаскорбиновой кислоты раствором карбоната натрия

Figure 2 – Curve of neutralization of isoascorbic acid solution with sodium carbonate solution

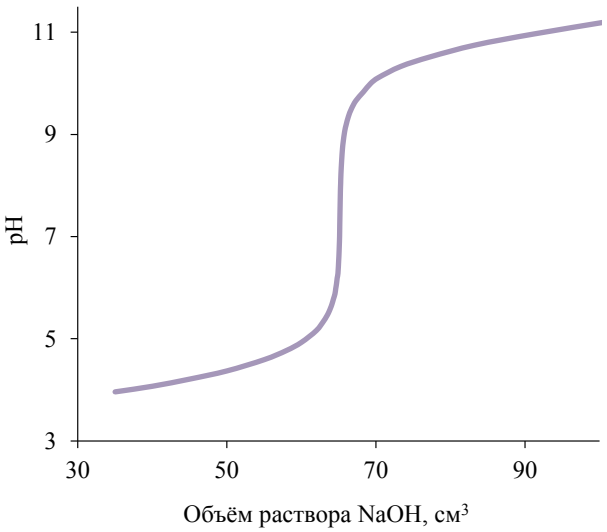

Рисунок 1 – Кривая нейтрализации раствора изоаскорбиновой кислоты раствором гидроксида натрия

Figure 1 – Curve of neutralization of isoascorbic acid solution with sodium hydroxide solution

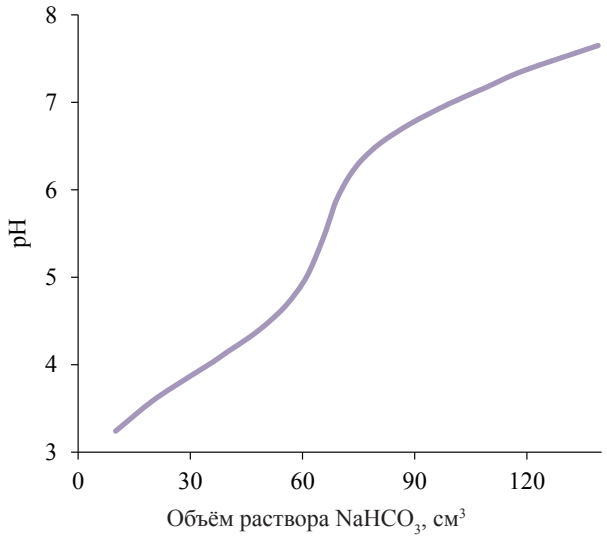

Рисунок 3 – Кривая нейтрализации раствора изоаскорбиновой кислоты раствором бикарбоната натрия

Figure 3 – Curve of neutralization of isoascorbic acid solution with sodium bicarbonate solution

Массовая доля основного вещества в сырье из различных партий может отличаться, поэтому процесс взаимодействия изоаскорбиновой кислоты с соединениями натрия удобнее всего контролировать не по массе (не по объёму растворов), а по pH. По технологическим соображениям следует вносить компоненты в строго стехиометрическом соотношении до достижения эквивалентного значения pH. На рис. 1–3 представлены графики изменения pH при взаимодействии растворов изоаскорбиновой кислоты с растворами гидроксида, карбоната и бикарбоната натрия.

Из представленных на рис. 1–3 графиков следует, что при взаимодействии растворов изоаскорбиновой кислоты с растворами гидроксида, карбоната и бикарбоната натрия эквивалентные значения pH (точки перегиба на графиках) составляют 7,5; 7,0 и 5,6. Полученные для изоаскорбата натрия результаты совпадают с аналогичными данными для аскорбата натрия. В реальных условиях технологический процесс будет проводиться при более высоких температурах и концентрациях. При этом эквивалентные значения pH будут несколько отличаться от представленных выше значений.

В большинстве литературных источников описывают получение солей аскорбиновой и изоаскорбиновой кислот путём взаимодействия не с гидроксидами и оксидами, а с карбонатами и бикарбонатами щелочных и щелочеземельных металлов. Это продиктовано тем, что при высоких значениях pH скорость деградации аскорбатов, в меньшей степени изоаскорбатов, заметно увеличивается. Экспериментально установлено, что для изоаскорбиновой кислоты (при стехиометрическом соотношении реагентов) скорость деградации при взаимодействии с гидроксидом натрия сопоставима со скоростью деградации при взаимодействии с карбонатом натрия и выше, чем с бикарбонатом натрия. Однако на практике эта разница оказалась несущественной и в пределах погрешности не отражалась на показателях качества и выходе целевого продукта. При взаимодействии с гидроксидом натрия не выделяется углекислый газ, что позволяет увеличить коэффициент заполнения реактора. Массовая доля натрия в гидроксиде выше, чем в карбонате и бикарбонате. В совокупности это делает гидроксид натрия более предпочтительным по сравнению с карбонатом и бикарбонатом.

Экспериментально установлено, что при pH более 8,0 скорость деградации изоаскорбат-аниона заметно увеличивается. Следует к раствору изоаскорбиновой кислоты прибавлять соединения натрия, а не наоборот. Информация о растворимости компонентов, последовательности и форме их введения необходима для полноценной оптимизации технологического процесса. Растворимость в воде гидроксида, карбоната и бикарбоната натрия общеизвестна, но для изоаскорбиновой кислоты и её натриевой соли

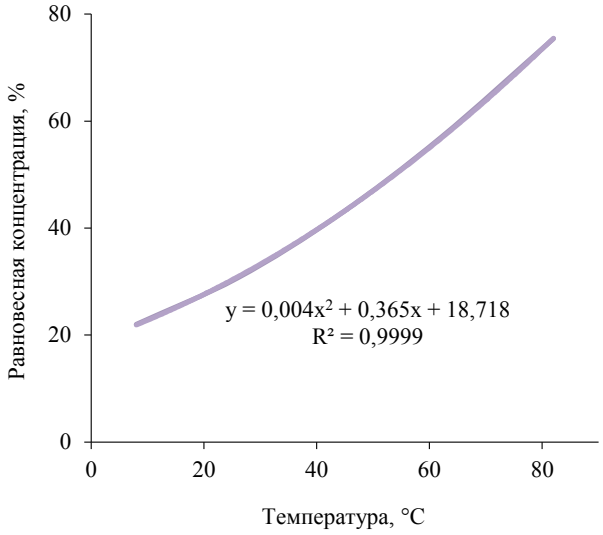

Рисунок 4 – Зависимость равновесной концентрации водного раствора изоаскорбиновой кислоты от температуры

Figure 4 – Dependence of the equilibrium concentration of the aqueous solution of isoascorbic acid on temperature

обнаружить в справочной литературе точные данные по растворимости не удалось, поэтому были проведены лабораторные исследования. На рис. 4 представлена зависимость равновесной концентрации водного раствора изоаскорбиновой кислоты от температуры.

Из представленного на рис. 4 графика следует, что растворимость изоаскорбиновой кислоты в воде может изменяться в широких пределах. Эти данные сопоставимы с результатами экспериментов K. R. Rao [14], но получены с более высокой точностью (другим методом) и могут быть использованы в точных технологических расчётах.

Экспериментально установлено, что растворимость изоаскорбата натрия в воде также сильно зависит от температуры и составляет от 10,6 % при 8 °C до 36,2 % при 82 °C. Это соответствует приблизительно половине от растворимости для изоаскорбиновой кислоты в аналогичных условиях. Несмотря на близкое химическое строение, растворимость аскорбата натрия в воде слабо зависит от температуры [15].

В сравнении со стеклянными реакторами, металлические реакторы дешевле, доступнее и имеют более широкий ассортимент, поэтому предпочтительнее использовать именно их. При проведении изогидрической кристаллизации в стеклянном реакторе расчётный выход целевого продукта (с учётом зависимости растворимости от температуры и установленного выше температурного ограничения 85 °C) составляет 80 %. При таком выходе целесообразно проводить изогидрическую кристаллизацию, затем упаривать раствор до состояния насыщения при температуре 85 °C и проводить повторную изогидрическую кристаллизацию, что позволит получить суммарный выход до 96 %. В случае с металлическим реактором

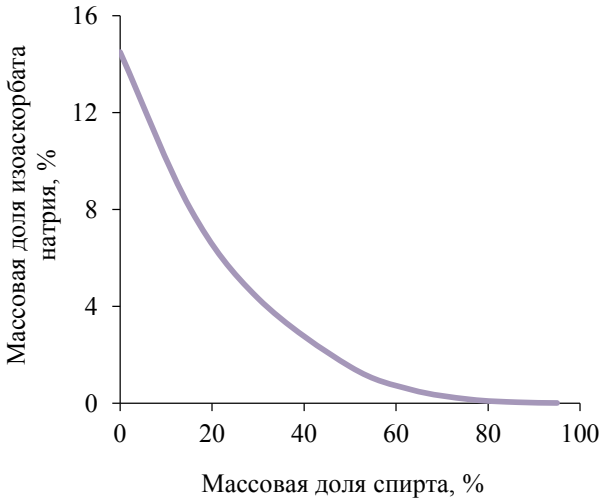

Рисунок 5 – Зависимость равновесной концентрации изоаскорбата натрия от массовой доли этилового спирта в растворе при температуре 25 °С

Figure 5 – Dependence of the equilibrium concentration of sodium isoascorbate on the mass fraction of ethyl alcohol in solution at 25°C

и температурным ограничением 60 °С получить такой суммарный выход двумя изогидрическими кристаллизациями невозможно. Увеличение количества кристаллизаций и, как следствие, увеличение продолжительности процесса приведёт к значительной деградации изоаскорбата натрия, снижению выхода и потемнению кристаллов готового продукта. В таком случае желаемый результат может быть достигнут путём применения изотермической кристаллизации (создание пересыщения путём удаления растворителя из раствора) или осаждением целевого продукта из раствора органическим растворителем, например, этиловым спиртом. При этом выход готового продукта более 90 % будет получен всего за одну кристаллизацию. На рис. 5 представлена зависимость растворимости изоаскорбата натрия от массовой доли этилового спирта в растворе. Эти данные позволяют рассчитать количество этилового спирта, которое необходимо прибавить к раствору изоаскорбата натрия, чтобы получить желаемый выход целевого продукта.

Экспериментальные данные подтверждают возможность получения изоаскорбата натрия с высоким выходом и массовой долей основного вещества более 99 % не только в стеклянном, но и в металлическом реакторе. Изначально целью являлась разработка промышленной технологии, поэтому для дальнейшей оптимизации было выбрано более доступное металлическое оборудование и температурное ограничение 60 °С. При этом наиболее рациональным вариантом является получение незначительно пересыщенного при температуре 60 °С раствора изоаскорбата натрия, изогидрическая кристаллизация из этого раствора, отделение кристаллов и повторная изотермическая кристаллизация из фильтрата при температуре 35 ± 5 °С, либо упаривание фильтрата под вакуумом и осаждение изоаскорбата натрия спиртом.

Зная, что растворимость сырья и целевого продукта в воде зависит от температуры и, исходя из необходимости получить пересыщенный при температуре 60 °С раствор, было установлено, что бикарбонат натрия не может использоваться в виде раствора. Допустимо прибавление раствора карбоната натрия к суспензии изоаскорбиновой кислоты. Наилучшим вариантом является прибавление раствора гидроксида натрия к раствору изоаскорбиновой кислоты (при температуре выше 25 °С). Соотношение между массами раствора гидроксида натрия, кристаллической изоаскорбиновой кислоты и подготовленной воды составляет 1:2,11:6,13.

Для расчёта количества энергии, необходимой для достижения требуемой температуры, экспериментально были определены тепловые эффекты, возникающие при растворении 1 кг изоаскорбиновой кислоты в воде (–119 кДж) и взаимодействии этого количества с гидроксидом и карбонатом натрия, соответственно 285 и –23 кДж. На практике для представленного выше соотношения и с учётом теплоёмкости оборудования это приведёт к уменьшению температуры на 7 ± 2 °С на этапе растворения изоаскорбиновой кислоты и увеличению температуры на 16 ± 2 °С при прибавлении раствора гидроксида натрия.

При кристаллизации следует стремиться к сокращению продолжительности процесса, получению относительно крупных кристаллов и минимизации захвата ими примесей из маточного раствора. Для достижения этой цели необходимо подобрать оптимальную скорость кристаллизации. Решающими факторами являются коэффициент пересыщения и скорость установления равновесия в кристаллизующейся системе. На рис. 6 представлены графики изменения массовой доли изоаскорбата натрия в фильтрате при различных температурах.

Из представленных на рис. 6 графиков следует, что при выбранных оптимальных условиях для установления равновесия в интервале температур 20–60 °С достаточно от 25 до 30 мин. Если (с учётом зависимости растворимости изоаскорбата натрия в воде от температуры) пересчитать эти данные в коэффициенты пересыщения и построить графики, то произойдёт почти полное их наложение друг на друга, свидетельствующее о том, что при выбранных режимах увеличение массовой доли твёрдой фазы компенсирует снижение абсолютной скорости роста кристаллов при охлаждении и, следовательно, о том, что оптимальный режим кристаллизации имеет почти линейный характер (линейная зависимость размера кристаллов от коэффициента пересыщения и скорости охлаждения кристаллизатора). Для достижения коэффициента пересыщения 1,05 будет достаточно 10 мин.

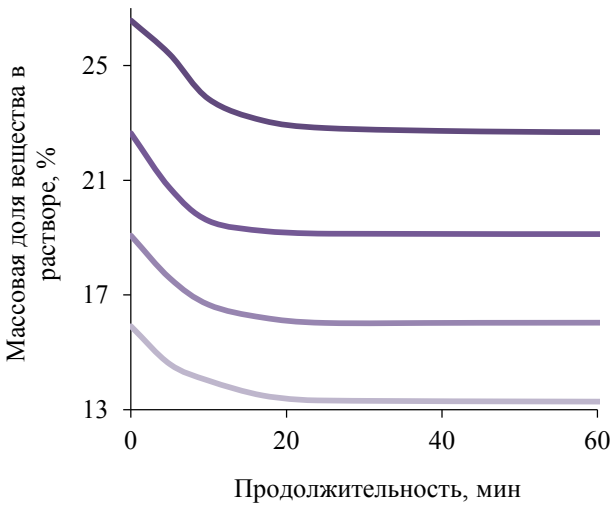

Рисунок 6 – Зависимость массовой доли изоаскорбата натрия в фильтрате от продолжительности кристаллизации при температурах, сверху вниз: 50 °С, 40 °С, 30 °С и 20 °С

Figure 6 – Dependence of the mass fraction of sodium isoascorbate in the filtrate on the crystallization time at temperatures from top to bottom: 50°C, 40°C, 30°C, and 20°C

Полученный на данном этапе, практический выход изоаскорбата натрия отличался от расчётного выхода на ± 2 %, что объясняется технологическими потерями и дополнительным осаждением целевого продукта при промывке кристаллов спиртом. После первой изогидрической кристаллизации и отделения кристаллов фильтрат подвергают повторной изотермической кристаллизации. Суммарный выход от двух кристаллизаций составляет более 90 %.

При кристаллизации, осуществляемой любым из описанных выше способов, кристаллы изоаскорбата натрия после отделения от фильтрата необходимо промыть. Целевой продукт быстро растворяется даже в холодной воде, поэтому для промывки следует использовать органический растворитель. С учётом представленных на рис. 5 данных, для промывки сначала целесообразно использовать раствор с массовой долей этилового спирта менее 96 %, а затем постепенно увеличивать его концентрацию. Промытые спиртом кристаллы относительно устойчивы. Экспериментально установлено, что в кристаллах, высушенных при атмосферном давлении, массовая доля основного вещества и цветность в пределах погрешности не отличались от таковых для высушенных под вакуумом кристаллов.

Кратко предлагаемую технологию можно представить следующим образом: прибавление раствора гидроксида натрия к раствору изоаскорбиновой кислоты, изогидрическая кристаллизация, отделение фильтрата, изотермическая кристаллизация фильтрата, отделение, промывка и сушка кристаллов. Независимо от способа кристаллизации, полученный по предлагаемой технологии, изоаскорбат натрия имел бесцветные, либо от белого до светло-кремового цвета кристаллы с массовой долей основного вещества не менее 99,0 % и соответствовал нормативным требованиям, предъявляемым к пищевой добавке Е316 [9, 23].

Результаты экспериментов воспроизводились до сходимости с доверительной вероятностью 0,95 и согласуются с результатами, полученными другими методами.

Выводы

В работе установлены основные закономерности влияния технологических параметров: материала реактора, вида и концентрации реагентов, pH среды, температурных режимов и продолжительности процессов синтеза и выделения на размер и цветность кристаллов, массовую долю основного вещества и выход пищевой добавки Е316 – изоаскорбата натрия. Показано, что изоаскорбат натрия целесообразно получать взаимодействием изоаскорбиновой кислоты с гидроксидом натрия в металлическом реакторе при температуре не выше 60 °С под слоем углекислого газа с последующим выделением целевого продукта (с массовой долей основного вещества не менее 99,0 %) из раствора путём изогидрической и, далее, изотермической кристаллизацией. Эти данные могут быть использованы при разработке промышленной технологии получения изоаскорбата натрия.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Благодарности

Выражаю благодарность Кабанову В. Л. за помощь с корректировкой статьи.

Финансирование

Материалы подготовлены в рамках НИР по теме 166.12 во ВНИИПД – Филиал ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В. М. Горбатова» РАН.

Список литературы

1. Dai, J. Plant phenolics: extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties / J. Dai, R. J. Mumper // Molecules. – 2010. – Vol. 15, № 10. – P. 7313–7352. DOI: https://oi.org/10.3390/molecules15107313.

2. Gülçin, I. Antioxidant activity of food constituents: an overview / I. Gülçin // Archives of Toxicology. – 2012. – Vol. 86, № 3. – P. 345–391. DOI: https://doi.org/10.1007/s00204-011-0774-2.

3. Krishnaiah, D. A review of the antioxidant potential of medicinal plant species / D. Krishnaiah, R. Sarbatly, R. Nithyanandam // Food and bioproducts processing. – 2011. – Vol. 89, № 3. – P. 217–233. DOI: https://doi.org/10.1016/j.fbp.2010.04.008.

4. Shahidi, F. Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects – A review / F. Shahidi, P. Ambigaipalan // Journal of Functional Foods. – 2015. – Vol. 18. – P. 820–897. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jff.2015.06.018.

5. The total antioxidant content of more than 3100 foods, beverages, spices, herbs and supplements used worldwide / M. H. Carlsen, B. L. Halvorsen, K. Holte [et al.] // Nutrition journal. – 2010. – Vol. 9, № 1. DOI: https://doi.org/10.1186/1475-2891-9-3.

6. Семенова, А. А. О технологической практике применения пищевых добавок в мясной промышленности / А. А. Семенова // Все о мясе. – 2009. – № 1. – С. 17–23.

7. Михайлов, М. М. Антиоксидант Е316 эриторбат натрия и его применение / М. М. Михайлов, И. В. Бобренёва // Статья в сборнике трудов XIII научно-практическая конференции с международным участием «Живые системы» / Московский государственный университет пищевых производств. – М., 2015. – С. 141–142.

8. Scientific Opinion on the reevaluation of erythorbic acid (E315) and sodium erythorbate (E316) as food additives // EFSA Journal. – 2016. – Vol. 14, № 1. DOI: https://doi.org/10.2903/j.efsa.2016.4360.

9. Технический регламент таможенного союза ТР ТС 029/2012 «Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств», 2012.

10. Effect of meat ingredients (sodium nitrite and erythorbate) and processing (vacuum storage and packaging atmosphere) on germination and outgrowth of *Clostridium perfringens* spores in ham during abusive cooling / M. Redondo-Solanoa, C. Valenzuela-Martineza, D. A. Cassada [et al.] // Food microbiology. – 2013. – Vol. 35, № 2. – P. 108–115. DOI: https://doi.org/10.1016/j.fm.2013.02.008.

11. Effects of Nitrite and Erythorbate on *Clostridium perfringens* Growth during Extended Cooling of Cured Ham / K. J. Osterbauer, A. M. King, D. L. Seman [et al.] // Journal of food protection. – 2017. – Vol. 80, № 10. – P. 1697–1704. DOI: https://doi.org/10.4315/0362-028X.JFP-17-096.

12. Figueiredo, B. Effect of addition of Sodium Erythorbate and Urucum on the Lipid Oxidation in Pork Meat / B. Figueiredo, N. Bragagnolo // 7 th International Congress on Pigments in Food. Novara, Italy, 2013. – P. 58.

13. Optimal Conditions for Lipase-catalyzed Condensation of Erythorbic Acid with Fatty Acids in Organic Solvents / Y. Watanabe, T. Fukuda, N. Takahashi [et al.] // Japan Journal of Food Engineering. – 2014. – Vol. 15, № 3. – P. 143–148. DOI: https://doi.org/10.11301/jsfe.15.143.

14. The nonlinear optical properties of the monoclinic d-isoascorbic acid crystal / K. R. Rao, R. Sanathkumar, H. L. Bhat [et al.] // Applied Physics B: Lasers and Optics. – 2016. – Vol. 122, № 11. DOI: https://doi.org/10.1007/s00340-016-6539-0.

15. Кукин, М. Ю. Изучение растворимости аскорбата натрия / М. Ю. Кукин, Л. В. Новинюк // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2014. – № 6. – С. 26–27.

16. Breeding Erythorbic Acid Yield Strains by Protoplast Mutagenesis / M. Liu, F. Zhang, Q. Zhou [et al.] // China Biotechnology. – 2013. – Vol. 33, № 6. – P. 30–37.

17. Pappenberger, G. Industrial production of L-ascorbic acid (Vitamin C) and D-isoascorbic acid / G. Pappenberger, H. P. Hohmann // Biotechnology of Food and Feed Additives / H. Zorn, P. Czermak. – Berlin, Heidelberg : Springer, 2013. – P. 143–188. DOI: https://doi.org/10.1007/10_2013_243.

18. Patent US3064010A Canada. Production of Sodium Isoascorbate Monohydrate / Huffman C. W.; patent holder Mallinkrodt Group Inc; applied on 12.09.1960; published on 13.11.1962.

19. Patent EP1026257A1 ER. Manufacture of L-ascorbic acid and D-erythorbic acid / Asakura A., Hoshino T., Kiyasu T. [et al.]; patent holder F Hoffmann-La Roche AG; applied on 18.01.1999; published on 09.08.2000.

20. Wang, J. New Conversion Technology of Sodium Isoascorbate / J. Wang, F. Cui, B. Ren // Journal of Zhengzhou University (Natural Science Edition). – 2010. – № 1. – P. 112–115.

21. Rao, K. R. Crystal growth and nonlinear optical properties of sodium D-isoascorbate monohydrate / K. R. Rao, H. L. Bhat, S. Elizabeth // CrystEngComm. – 2013. – Vol. 15, № 33. – P. 6594–6601. DOI: https://doi.org/10.1039/C3CE40751A.

22. Patent CN102372686A China. Method for preparing D-calcium erythorbate / Silian Yu., Qiang Z., Bin Yu. [et al.]; patent holder Univ. Jiangsu; applied on 02.12.2011; published on 14.03.2012.

23. Combined Compendium of Food Additive Specifications Vol. 4. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2006. – Vol. 4. – 296 p.

References

1. Dai J. and Mumper R.J. Plant phenolics: extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties. *Molecules*, 2010, vol. 15, no. 10, pp. 7313–7352. DOI: https://oi.org/10.3390/molecules15107313.

2. Gülçin I. Antioxidant activity of food constituents: an overview. *Archives of Toxicology*, 2012, vol. 86, no. 3, pp. 345–391. DOI: https://doi.org/10.1007/s00204-011-0774-2.

3. Krishnaiah D., Sarbatly R., and Nithyanandam R. A review of the antioxidant potential of medicinal plant species. *Food and Bioproducts Processing*, 2011, vol. 89, no. 3, pp. 217–233. DOI: https://doi.org/10.1016/j.fbp.2010.04.008.

4. Shahidi F. and Ambigaipalan P. Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects – A review. *Journal of Functional Foods*, 2015, vol. 18, pp. 820–897. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jff.2015.06.018.

5. Carlsen M.H., Halvorsen B.L., Holte K., et al. The total antioxidant content of more than 3100 foods, beverages, spices, herbs and supplements used worldwide. *Nutrition journal*, 2010, vol. 9, no. 1. DOI: https://doi.org/10.1186/1475-2891-9-3.

6. Semenova A.A. On technological practice of usage of food additives in meat industry. *All about the meat*, 2009, no. 1, pp. 17–23. (In Russ.).

7. Mikhaylov M.M. and Bobrenyova I.V. Antioksidant E316 ehritorbat natriya i ego primenenie [Antioxidant E316 erythorbate sodium and its application]. *Stat'ya v sbornike trudov XIII nauchno-prakticheskaya konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem "Zhivye sistemy"* [Proceedings of the XIII scientific-practical conference with international participation "Living Systems"]. Moscow, 2015, pp. 141–142. (In Russ.).

8. Scientific Opinion on the reevaluation of erythorbic acid (E315) and sodium erythorbate (E316) as food additives. *EFSA Journal*, 2016, vol. 14, no. 1. DOI: https://doi.org/10.2903/j.efsa.2016.4360.

9. Tekhnicheskiy reglament tamozhennogo soyuza TR TS 029/2012 "Trebovaniya bezopasnosti pishchevykh dobavok, aromatizatorov i tekhnologicheskikh vspomogatel'nykh sredstv" [Technical Regulations of the Customs Union TP CU 029/2012 "Safety requirements for food additives, flavors and technological aids"], 2012.

10. Redondo-Solanoa M., Valenzuela-Martineza C., Cassada D.A., et al. Effect of meat ingredients (sodium nitrite and erythorbate) and processing (vacuum storage and packaging atmosphere) on germination and outgrowth of *Clostridium perfringens* spores in ham during abusive cooling. *Food microbiology*, 2013, vol. 35, no. 2, pp. 108–115. DOI: https://doi.org/10.1016/j.fm.2013.02.008.

11. Osterbauer K.J., King A.M., Seman D.L., et al. Effects of Nitrite and Erythorbate on *Clostridium perfringens* Growth during Extended Cooling of Cured Ham. *Journal of food protection*, 2017, vol. 80, no. 10, pp. 1697–1704. DOI: https://doi.org/10.4315/0362-028X.JFP-17-096.

12. Figueiredo B. and Bragagnolo N. Effect of addition of Sodium Erythorbate and Urucum on the Lipid Oxidation in Pork Meat. *7 th International Congress on Pigments in Food*. Novara, Italy, 2013, pp. 58.

13. Watanabe Y., Fukuda T., Takahashi N., and Adachi S. Optimal Conditions for Lipase-catalyzed Condensation of Erythorbic Acid with Fatty Acids in Organic Solvents. *Japan Journal of Food Engineering*, 2014, vol. 15, no. 3, pp. 143–148. DOI: https://doi.org/10.11301/jsfe.15.143.

14. Rao K.R., Sanathkumar R., Bhat H.L., and Elizabeth S. The nonlinear optical properties of the monoclinic d-isoascorbic acid crystal. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 2016, vol. 122, no. 11. DOI: https://doi.org/10.1007/s00340-016-6539-0.

15. Kukin M.Yu. and Novinyuk L.V. Study of Sodium Ascorbate Solubility. *Storage and processing of farm products*, 2014, no. 6, pp. 26–27. (In Russ.).

16. Liu M., Zhang F., Zhou Q., Sun C., and Chen W. Breeding Erythorbic Acid Yield Strains by Protoplast Mutagenesis. *China Biotechnology*, 2013, vol. 33, no. 6, pp. 30–37.

17. Pappenberger G. and Hohmann H.P. Industrial production of L-ascorbic acid (Vitamin C) and D-isoascorbic acid. *In: Zorn H. and Czermak P. (eds) Biotechnology of Food and Feed Additives*. Berlin, Heidelberg, Springer Publ., 2013. 143–188 pp. DOI: https://doi.org/10.1007/10_2013_243.

18. Huffman C.W. *Production of Sodium Isoascorbate Monohydrate*. Patent US, no. US3064010A, 1966.

19. Asakura A., Hoshino T., Kiyasu T., and Shinjoh M. Manufacture of L-ascorbic acid and D-erythorbic acid. Patent ER, no. EP1026257A1, 1999.

20. Wang J., Cui F., and Ren B. New Conversion Technology of Sodium Isoascorbate. *Journal of Zhengzhou University (Natural Science Edition)*, 2010, no. 1, pp. 112–115.

21. Rao K.R., Bhat H.L., and Elizabeth S. Crystal growth and nonlinear optical properties of sodium D-isoascorbate monohydrate. *CrystEngComm*, 2013, vol. 15, no. 33, pp. 6594–6601. DOI: https://doi.org/10.1039/C3CE40751A.

22. Silian Yu., Qiang Z., Bin Yu., et al. *Method for preparing D-calcium erythorbate*. Patent CN, no. CN102372686A, 2012.

23. Combined Compendium of Food Additive Specifications. Vol. 4. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations Publ., 2006. 296 p.

Кукин Михаил Юрьевич
канд. техн. наук, научный сотрудник лаборатории техники и технологии переработки продуктов биосинтеза, Всероссийский научно-исследовательский институт пищевых добавок, 191014, Россия, г. Санкт-Петербург, Литейный проспект, 55, тел.: + 7 (812) 273-75-24, e-mail: vniipakk55@mail.ru
https://orcid.org/0000-0003-1722-4644

Mikhail Yu. Kukin
Cand.Sci.(Eng.), Researcher of the Laboratory of Biosynthesis Products Processing Technics and Technology, All-Russian Research Institute for Food Additives, 55, Liteiny Ave., St. Petersburg, 191014, Russia, phone: + 7 (812) 273-75-24, e-mail: vniipakk55@mail.ru
https://orcid.org/0000-0003-1722-4644