

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЛАКТОЗЫ

Исследованы параметры изомеризации лактозы в связи с получением лактулозы. Выделены основные группы катализаторов. Получена структура молекулы гуанидина. Проанализированы параметры процесса изомеризации лактозы в лактулозу. Проведен анализ закономерностей влияния основных технологических параметров на степень изомеризации лактозы в лактулозу.

Изомеризация, лактоза, лактулоза, трансформация лактозы.

Таблица 1

Кислотно-основные свойства оснований

| Наименование основания | Величина константы диссоциации | pK   |
|------------------------|--------------------------------|------|
| Гуанидин               | $3,55 \cdot 10^{-1}$           | 0,55 |
| LiOH                   | $6,8 \cdot 10^{-1}$            | 0,17 |
| Ca(OH) <sub>2</sub>    | $4,0 \cdot 10^{-3}$            | 1,40 |
| Ba(OH) <sub>2</sub>    | $2,3 \cdot 10^{-1}$            | 0,64 |

Известно, что для трансформации лактозы в лактулозу необходимы акцепторы протонов, поставщиками которых обычно являются различные реагенты, дающие при растворении щелочную среду. Поиску идеального катализатора (донора протонов) для изомеризации лактозы в лактулозу посвящено большое количество исследований. Он должен отвечать следующим требованиям: обеспечивать максимальную степень изомеризации при минимальном образовании побочных продуктов реакции; быть безопасным в экологическом отношении; иметь низкую стоимость, быть доступным; эффективно удаляться известными способами деминерализации; давать стабильные результаты изомеризации. Реальные катализаторы имеют определенные достоинства и недостатки.

Анализ литературных данных позволяет выделить три основных группы катализаторов. К первой относятся гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов - доступные и недорогие реагенты, позволяющие трансформировать в лактулозу около 30 % лактозы и относительно легко удаляемые известными методами деминерализации. К недостаткам можно отнести высокую скорость образования побочных красящих продуктов реакции, снижающих качество готового продукта. Вторая группа катализаторов включает сульфиты, фосфиты и другие слабощелочные реагенты, дающие невысокий выход лактулозы, но обеспечивающие низкую скорость протекания побочных реакций. В третью группу катализаторов входят высокоэффективные, но токсичные и трудноудаляемые алюминаты и бораты, позволяющие достигнуть степени изомеризации 80 % и более.

Априорная информация, а также многочисленные результаты собственных предварительных экспериментов позволили предположить возможность эффективного использования в качестве катализатора процесса изомеризации гуанидин. Анализ физико-химических свойств гуанидина показывает, что по кислотно-основным свойствам он не уступает сильным основаниям, в частности, гидроксиду кальция или бария (таблица 1).

С целью прогнозирования кислотно-основных свойств в процессе каталитической изомеризации лактозы в водно-щелочных средах рассмотрено строение молекулы гуанидина с использованием пакета прикладных программ HyperChem Release 7.01 for Windows Molecular Modeling System.

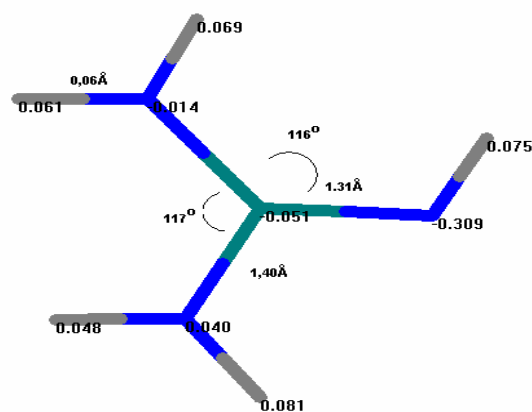


Рис. 1. Структура молекулы гуанидина (длина связи, валентные углы, заряды атомов)

Строение гуанидина получено расчетом геометрии молекулы методом молекулярной механики по алгоритму Polak-Ribeire, а также методом локального минимума в силовом поле Amber 2. Результаты расчетов показаны на рис. 2.

На представленном рисунке хорошо видны области повышенной электронной плотности, которые являются нуклеофильными центрами, играющими роль акцепторов протонов в процессе изомеризации лактозы.

Наиболее эффективным способом получения лактулозы является изомеризация лактозы в щелочных средах в присутствии катализаторов. Процесс получения лактулозы сопровождается протеканием целого ряда побочных реакций, которые снижают качество целевого продукта. В отечественных публикациях отмечается, что использование щелочных катализаторов, в частности, гуанидина, позволяет добиваться без образования побочных продуктов удовлетворительной конверсии лак-

тозы в лактулозу, однако о механизме реакции изомеризации, а также о возможности управления процессом изомеризации не сообщается.

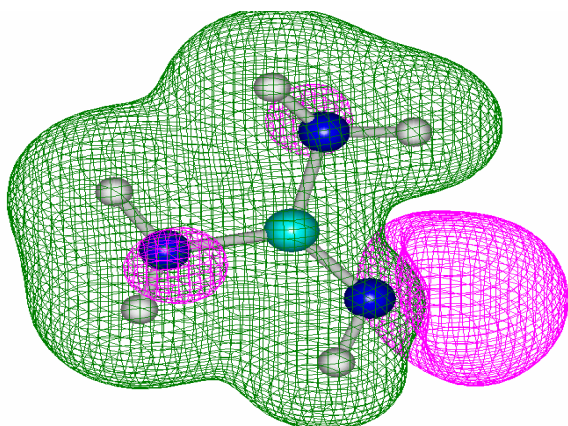


Рис. 2. Строение молекулы гуанидина

В рамках изучения влияния основных технологических параметров на процесс изомеризации лактозы в лактулозу в присутствии гуанидина проведена комплексная оптимизация вышеуказанного технологического процесса, которая заключается в определении условий проведения и возможности управления ходом технологического процесса, обеспечивающих максимально эффективный результат, т.е. качественные характеристики готового продукта и эффективность разработанной технологии.

Следует отметить, что современные методы получения лактулозы требуют использования реактивов комплексации, как, например, борной кислоты или тетрабората натрия. Известно, что обработка лактозы борной кислотой в молярном отношении 1:1 в присутствии четвертичных аминов или NaOH обеспечивает высокий выход лактулозы.

В соответствие с методологией априорного ранжирования, учитывая литературные данные и результаты предварительных экспериментов, осуществлен отбор основных переменных параметров, оказывающих значимое влияние на степень изомеризации лактозы в лактулозу, а также определены интервалы их варьирования.

В качестве переменных параметров выбраны следующие факторы:

- массовая доля лактозы в сгущенном фильтрате (от 20 до 50 %);
- рабочая pH раствора лактозы (от 9,5 до 12,0);
- массовая доля гуанидина и карбоната гуанидина (в зависимости от начальной и рабочей pH раствора лактозы от 0,5 до 7,0 %);
- температура (от 60 до 95 °C); продолжительность процесса (в зависимости от температуры процесса от 15 до 180 мин);

В результате изомеризации лактозы получена область искомого значения функции отклика на уровне 27 % лактулозы и 48,0-52,0 % для карбоната гуанидина.

Для этого температура процесса должна варьировать от 60 до 85 °C, pH от 9,8 до 10,8 и массовая доля лактозы в растворе от 30 до 44 % (рис. 3).

Несмотря на возможность выбора рациональных параметров, варьируемые факторы не позволяют получить значения целевой функции заданного уровня. Данный факт объясняется как процессом изомеризации образовавшейся лактулозы в растворе, так и высокой скоростью образования побочных продуктов (моносахаридов, сахариновых кислот и др.). Помимо этого, в растворе протекают реакции карамелизации, меланоидинообразования.

Следует отметить, что современные методы получения лактулозы требуют использования реактивов комплексации, таких как, например, борная кислота или тетраборат натрия. Для стабилизации параметров введены реагенты комплексации, а также использованы новые параметры процесса:

- массовая доля сульфита натрия ( $Z_1$ , %), который обладает как обесцвечивающим действием, так и способствует проведению процесса изомеризации;
- массовая доля тетрабората натрия ( $Z_2$ , %), который образует с лактулозой стабильные комплексы и препятствует процессу ее гидролиза в сильнощелочных средах, а также обладает буферными свойствами;
- активная кислотность процесса ( $Z_3$ , pH).

В качестве выходного параметра использовали долю лактозы в растворе ( $Y_Z$ , %).

При обработке результатов экспериментов получено уравнение:

$$Y_Z = -1021,768 + 866,557Z_1 + 82,772Z_2 + 328,904Z_3 + 3,23Z_2Z_3 - 1792,962Z_1^2 - 30,274Z_2^2 - 29,388Z_3^2 \quad (1)$$

Анализ уравнения (1) показывает, что исследуемые факторы оказывают влияние на процесс изомеризации. Их варьирование позволяет качественно (до 80 % и более) интенсифицировать процесс и повысить долю лактулозы в реакционной системе. Данный факт объясняется с позиции образования комплекса тетрагидроборат-лактоза, который тормозит образование как побочных продуктов гидролиза лактозы, так и появления дополнительных сахаридов в изомеризуемом растворе. Существенно, что цветность раствора не изменяется.

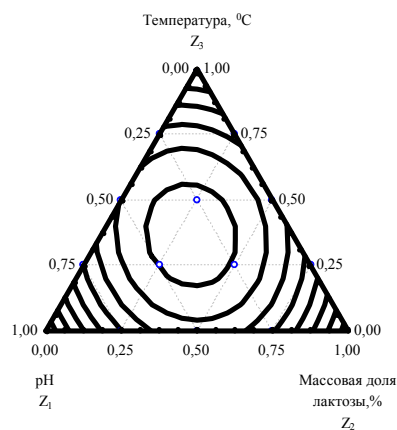


Рис. 3. Изолинии процесса изомеризации лактозы в лактулозу в зависимости от активной кислотности, массовой доли лактозы и температуры процесса изомеризации

Сечения поверхностей отклика в виде фазовой диаграммы представлены на рис. 4.

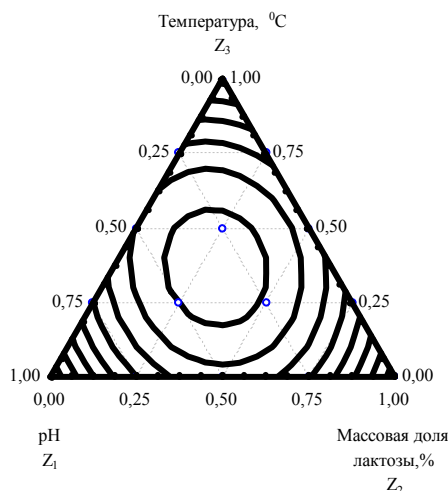


Рис. 4. Изолинии процесса изомеризации лактозы в лактулозу в зависимости от массовых долей сульфита натрия, тетрабората натрия и начальной рН раствора лактозы (катализатор - карбонат гуанидина)

Оптимизация позволила уменьшить долю вносимого тетрабората натрия в присутствии карбоната гуанидина в 2,3-2,4 раза, что значительно влияет на последующую деминерализацию ионным обменом.

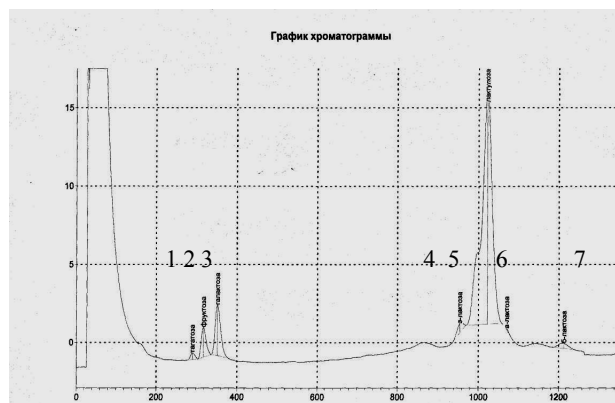
Известно, что продолжительность процесса изомеризации является производной величиной от температуры процесса. С целью получения объективных зависимостей влияния температуры на продолжительность процесса, а также установление влияния данного фактора на соотношение углеводов в растворе провели эксперименты, результаты которых показаны на рис. 5.

Анализ полученных результатов показал, что в растворе содержатся разнообразные моно- и дисахариды. Их выход зависит от продолжительности процесса изомеризации. Максимальный выход лактулозы отмечен после обработки раствора в течение 120 минут. В этом случае отмечается присутствие всего 15 % моносахаридов, а остальное приходится на долю непрореагировавшей лактозы.

Снижение продолжительности процесса изомеризации до 30 мин обуславливает невысокий выход лактулозы (на уровне 38-40 %), а доля непрореагировавшей лактозы достигает 50 %.

Увеличение продолжительности процесса изомеризации свыше 120 мин с целью увеличения степени изомеризации лактозы в лактулозу не позволяет достигнуть желаемого результата, поскольку высока скорость обратной реакции, а также интенсивно протекают побочные химические взаимодействия

что приводит к появлению неидентифицированных продуктов изомеризации в количестве до 2-3 %. В результате изомеризации получили раствор с рН 8-8,4.



| № | Имя       | Время | Высота    | Площадь    | Концентрация |
|---|-----------|-------|-----------|------------|--------------|
| 1 | тагатоza  | 287   | 0,421867  | 5,248368   | 0,939795     |
| 2 | фруктоза  | 314   | 1,896624  | 26,263733  | 4,702897     |
| 3 | галактоза | 348   | 3,244629  | 51,160301  | 9,160984     |
| 4 | э-лактоза | 945   | 0,586510  | 9,344271   | 1,673225     |
| 5 | лактuloза | 1012  | 14,994932 | 455,886153 | 81,632939    |
| 6 | α-лактоза | 1059  | 0,133855  | 1,741768   | 0,311888     |
| 7 | β-лактоза | 1201  | 0,335735  | 8,813986   | 1,578270     |

Рис. 5. Газожидкостная хроматограмма раствора лактулозы при рациональных параметрах процесса изомеризации

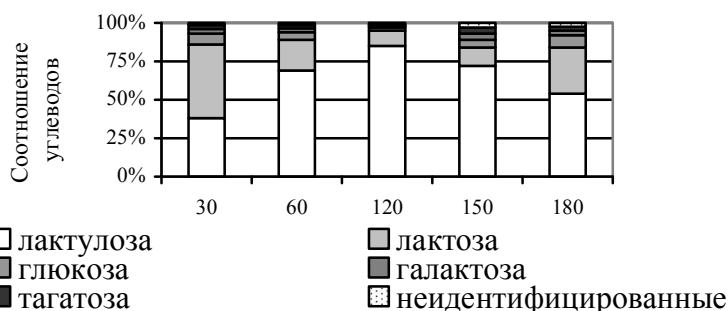


Рис. 6. Влияние продолжительности процесса на соотношение углеводов в изомеризуемом растворе

После окончания технологического процесса в реактор дополнительно вносили необходимые компоненты (лимонную или соляную кислоты). Несмотря на изменение рН, процесс трансформации сахаридов продолжался.

Установлено, что с целью ингибирования процесса появления побочных продуктов целесообразно использовать как снижение температуры, так перевод активной кислотности раствора в кислую область.

#### Список литературы

1. Брык М.Т. Мембранная технология в промышленности / М.Т. Брык, Е.А. Цапюк, А.А. Твердой. - Киев: Техника, 1990. - 289 с.

2. Дытнерский Ю.И. Мембранные процессы разделения жидких смесей. - М.: Химия, 1975. - 252 с.

ГУ «Ярославский государственный институт  
качества сырья и пищевых продуктов»,  
150030, г. Ярославль, Московский пр., 76а

## SUMMARY

**G.B. Gavrilov, B.G. Gavrilov**

### **Laws membran concentration whey fibers**

Are studied structure and properties of dairy whey in process kontsentrirovaniya by the return osmos. Are investigated viscosity characteristics syvorotki. Dependences of effective viscosity of ultrafiltrational concentrates with a various mass fraction of solids are chosen. Fraction the structure whey fibers of ultra filtrates is studied.

Dairy whey, return osmosis, processing, fractional structure.

