

УДК 661.831.74

Применение аскорбата натрия в пищевой промышленности и сравнительная характеристика двух способов его получения

Канд. техн. наук **М.Ю. Кукин**, mk-1980_2@mail.ru

канд. техн. наук **Л.В. Новинюк**, vniipakk55@mail.ru

Всероссийский научно-исследовательский институт пищевых добавок

Литейный пр., д. 55, Санкт-Петербург, 191014

Одним из перспективных ингредиентов, применяемых в пищевой промышленности, обладающим не только технологическими свойствами, но и витаминной активностью, является аскорбат натрия (пищевая добавка E301). Он может использоваться в продукции, рекомендованной людям, плохо переносящим витамин С. Эффект от применения аскорбата натрия достигается за счет его антиоксидантных свойств. В статье рассмотрена технология аскорбата натрия. На первом этапе получают раствор, содержащий аскорбат натрия, затем выделяют целевой продукт. Предложено выделять аскорбат натрия из раствора путем изотермической кристаллизации или осаждением этиловым спиртом. Рассмотрены основные технологические особенности двух способов получения аскорбата натрия. Дан анализ достоинств и недостатков этих способов. Оба рассмотренных способа обеспечивают высокий выход и получение аскорбата натрия, соответствующего требованиям нормативно-технической документации.

Ключевые слова: аскорбат натрия; пищевая добавка; антиоксидант; кристаллизация; получение; отечественная технология.

Application of sodium ascorbate in the food industry and the comparative characteristic of two ways of its manufacture

Ph. D. **M.Y. Kukin**, mk-1980_2@mail.ru

Ph. D. **L.V. Novinjuk**, vniipakk55@mail.ru

All-Russia Research Institute for food additives

Liteyny pr. 55, St. Petersburg, 191014

One of perspective ingredients in the food industry, which having not only processing behavior, but also vitamin activity, is the sodium ascorbate (a food additive E301). It can be used in products which are recommended for people who has intolerance of the vitamin C. Effect of sodium ascorbate is reached by its antioxidative properties. The article describes the technology for producing sodium ascorbate. At the first stage receive the solution, containing a sodium ascorbate, then separate a main product. It is proposed to separate a sodium ascorbate from solution by isothermal crystallization or sedimentation with ethanol. The main technological moments of two ways of receiving the sodium ascorbate are considered. The analysis of merits and demerits of these ways is given. Both offered ways provide high yield and receiving sodium ascorbate, which comply with the requirements of the technical documentation.

Keywords: sodium ascorbate, food additive, antioxidant, crystallization, manufacture, domestic technology.

Аскорбат натрия (пищевая добавка E301) широко востребован в пищевой промышленности. Согласно Техническому регламенту Таможенного союза 029/2012 аскорбат натрия разрешен в России для использования в пищевых продуктах [1, 2]. Обычно его применяют в качестве антиоксиданта, в первую очередь, для предотвращения окислительной порчи продуктов с высоким содержанием жира, поскольку они в наибольшей степени подвержены окислительной деструкции [3].

В мясных продуктах аскорбат натрия обеспечивает устойчивый и равномерный посол, стабилизирует окраску, позволяет уменьшить дозировку нитрита натрия и снижает его остаточное содержание в готовом продукте. Механизм действия аскорбата натрия основан на том, что в процессе выдержки мяса в посоле внесенный нитрит натрия взаимодействует с белками мяса, образуя нитрозомиоглобин и нитрозогемоглобин ярко-красного цвета, и мясо в процессе тепловой обработки не теряет естественной окраски, но в связи с окислением нитрозомиоглобин может переходить в метмиоглобин, имеющий серый цвет. Добавление аскорбата натрия (аскорбиновой кислоты) при посоле в значительной степени защищает мясо от окисления. Благодаря этому изделия после посола и термообработки сохраняют яркий цвет [4]. Учитывая, что свободная аскорбиновая кислота очень активно реагирует с нитритом натрия, эти компоненты не рекомендуется вводить одновременно. Преимущество использования аскорбата натрия состоит в том, что он взаимодействует с нитритом значительно медленнее и может быть использован в составе посолочных смесей [5].

Немаловажно, что аскорбиновая кислота в форме натриевой соли более мягко воздействует на слизистую оболочку органов пищеварения, становясь безопасной даже для тех людей, которые плохо переносят витамин С [6].

В России, несмотря на востребованность, аскорбат натрия в настоящее время не производят, а ввозят из-за рубежа. Следовательно, разработка конкурентоспособной отечественной технологии аскорбата натрия является актуальной на текущий момент и перспективу.

В ФГБНУ ВНИИПД были проведены исследования с целью разработки относительно простой технологию, которую возможно реализовать даже на малом предприятии. Поскольку получение аскорбата натрия путём многостадийного органического синтеза [7] может быть реализовано только на крупном химическом предприятии, то этот способ не рассматривался.

Известно, что аскорбат натрия также может быть получен путем растворения аскорбиновой кислоты в воде и прибавления эквивалентного количества бикарбоната натрия, с последующим осаждением образовавшегося аскорбата натрия изопропанолом [8]. В книге Шнайдемана Л.О. «Производство витаминов» [9] описывается способ получения аскорбата натрия путём нейтрализации насыщенного водного раствора аскорбиновой кислоты бикарбонатом натрия при температуре (55-70)°С и осаждения полученной соли из водного раствора спиртом.

Наиболее подробное описание технологии аскорбата натрия дано в патенте США [10]. Согласно этому патенту даже следы щелочи вызывают изменение окраски раствора аскорбиновой кислоты даже в атмосфере углекислого газа. Авторы патента утверждают, что в сравнении с метилом, карбонатом или гидроксидом натрия наименьшее изменение окраски происходит при использовании бикарбонат натрия. Согласно этому патенту, в атмосфере углекислого газа при температуре 55–70°С 1 кг аскорбиновой кислоты растворяют в смеси из 1 кг воды без кислорода и 1 дм³ метанола. Сразу же после растворения максимально быстро, но, избегая вспенивания, в течение 3-5 мин прибавляют 0,47 кг бикарбоната натрия. После завершения реакции (прекращение выделения углекислого газа) к раствору аскорбата натрия в течение 18–22 мин прибавляют 10 дм³ метанола с температурой 55–65°С. В реакторе поддерживается температура от 55°С до 70°С. После прибавления метанола реакционную массу перемешивают еще 15 мин и охлаждают, кристаллы аскорбата натрия отфильтровывают и промывают несколькими частями безводного метанола. Кристаллы сушат при атмосферном давлении при температуре от 35°С до 40°С. Выход кристаллического L-аскорбата натрия составляет 92,5–94,3% от теории. Недостатком этого способа является относительно большой расход легкогорючего и ядовитого метанола (более 10 кг спирта на 1 кг готовой продукции).

Из литературных источников следует, что раствор аскорбата натрия может быть получен путем взаимодействия аскорбиновой кислоты с бикарбонатом, карбонатом или гидроксидом натрия, затем проводят кристаллизацию целевого продукта из раствора [10, 11]. Кристаллизация является мощным

фактором очистки, поэтому распылительная сушка в данном случае нецелесообразна. Аскорбат натрия хорошо растворим в воде (около 50%) и плохо растворим в органических растворителях. Его растворимость в воде слабо зависит от температуры [12], вероятно, поэтому во всех найденных нами литературных источниках аскорбат натрия осаждали прибавлением преимущественно этилового или метилового спирта (от 5 до 11 кг спирта на 1 кг сухого аскорбата натрия).

Растворимость аскорбата натрия в воде при различных температурах представлена на рисунке 1.

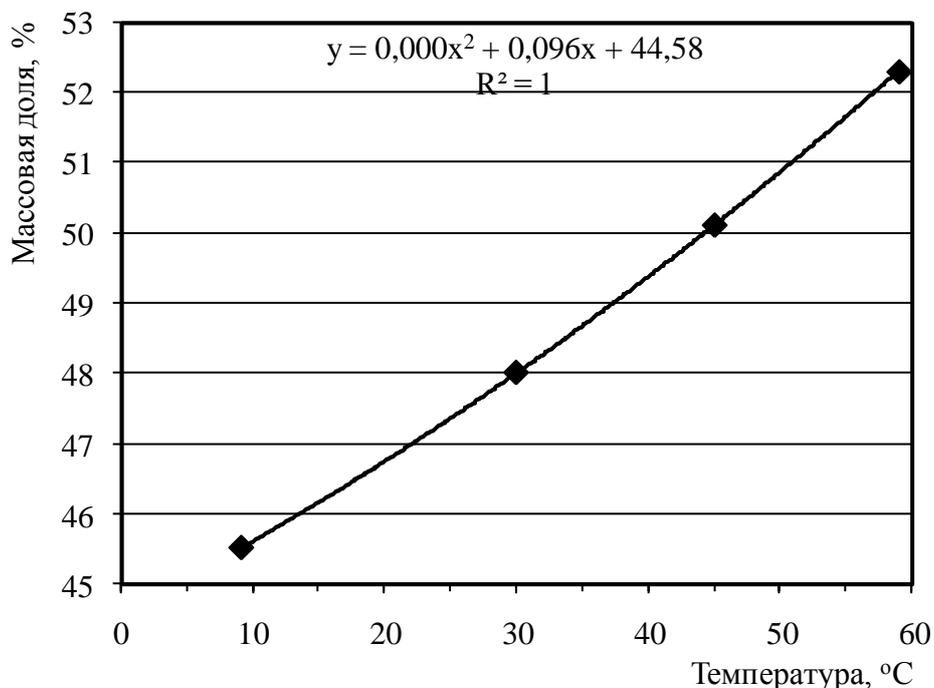


Рис. 1. Массовая доля основного вещества в насыщенных растворах аскорбата натрия в интервале температур от 9°C до 59°C

При кристаллизации веществ, растворимость которых слабо зависит от температуры, пересыщение в растворе также может быть создано путём выпаривания растворителя при постоянной температуре (изотермическая кристаллизация). Исходя из этого, в ФГБНУ ВНИИПД проведены исследования по совершенствованию имеющейся технологии выделения аскорбата натрия из раствора путем осаждения спиртом и по созданию новой технологии, основанной на изотермической кристаллизации.

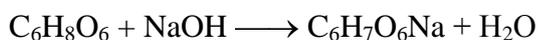
Оба направления предусматривают на первом этапе получение раствора аскорбата натрия. Известно, что аскорбиновая кислота разрушается при взаимодействии со щелочами и при контакте с кислородом воздуха, следовательно, надо избегать высоких значений pH и проводить процесс под вакуумом или в среде защитного газа (например, CO_2). Вероятно поэтому, в литературных источниках были найдены подробные описания только таких технологий, где аскорбиновая кислота взаимодействует с бикарбонатом или карбонатом натрия. Однако, в пересчёте на натрий, гидроксид натрия дешевле, реакция с ним идёт быстрее и без выделения углекислого газа, что позволяет избежать вспенивания реакционной массы. Это снижает себестоимость по сырью и увеличивает эффективность использования оборудования.

Следует стремиться к получению наиболее концентрированного раствора и с учетом растворимости в воде только гидроксид натрия позволяет вводить его в технологически удобной форме раствора. Бикарбонат и карбонат натрия должны вноситься в сухом виде, либо полученный раствор аскорбата натрия будет недостаточно концентрированным и потребуются проводить дополнительное

упаривание перед кристаллизацией. Пробные эксперименты, проведенные в атмосфере углекислого газа при температуре 45°C, не выявили при одинаковом значении рН и концентрации существенной разницы в окраске растворов, образующихся при взаимодействии аскорбиновой кислоты с гидроксидом, карбонатом или бикарбонатом натрия.

В результате проведенных исследований были подобраны режимы, позволяющие получить исходный раствор аскорбата натрия с массовой долей сухих веществ, соответствующей степени насыщения 0,98 при температуре проведения последующей кристаллизации (рис. 1). Для этого аппарат заполняют необходимым количеством питьевой воды, затем постепенно в сухом виде подают расчетное количество аскорбиновой кислоты. При перемешивании проводят частичное растворение аскорбиновой кислоты. В образовавшуюся суспензию при перемешивании небольшими порциями вводят расчетное количество 46–48-процентного раствора гидроксида натрия.

Аскорбиновая кислота является двухосновной, но ее считают одноосновной, поскольку $pK_1 = 4,12$; $pK_2 = 11,57$. С натрием она реагирует как одноосновная кислота. Это взаимодействие можно представить уравнением



Массовое соотношение между аскорбиновой кислотой, питьевой водой и 47-процентным раствором гидроксида натрия составляет 1 : (0,80-0,84) : (0,485-0,495). Нейтрализацию проводят при температуре не выше 40°C. Реакция является экзотермической, поэтому аппарат охлаждают. Процесс нейтрализации заканчивают при рН раствора аскорбата натрия от 6,8 до 7,5. Выбранные режимы и без использования углекислого газа (или водорода) обеспечивали минимальное разрушение раствора аскорбата натрия и позволили получить в результате кристаллизации целевой продукт с массовой долей основного вещества 99,2–99,7%.

Кристаллический аскорбат натрия выделяли из исходного раствора осаждением этанолом или путём изотермической кристаллизации. Независимо от способа выделения кристаллы аскорбата натрия отделяли на центрифуге от маточного раствора, промывали спиртом и сушили.

С целью проверки литературных данных по выделению аскорбата натрия из растворов путем осаждения спиртом была проведена серия экспериментов. В стеклянном реакторе с мешалкой к свежеприготовленному исходному раствору аскорбата натрия в атмосфере углекислого газа на первом этапе прибавляли небольшое количество спирта и затравку в виде кристаллов аскорбата натрия, затем на втором этапе при различных температурах и с различной скоростью вносили от 2 до 6 объемов 96-процентного этанола и выдерживали реакционную массу для установления равновесия. Суспензию охлаждали, фильтровали, промывали кристаллы этанолом и сушили их при температуре 50°C до постоянной массы. Результаты некоторых экспериментов представлены в таблице. Потери при сушке косвенно характеризуют размер образующихся кристаллов аскорбата натрия. Чем меньше потери при сушке, тем крупнее кристаллы.

Таблица

Зависимость выхода кристаллов аскорбата натрия и их размера, характеризуемого потерями при сушке, от режимов осаждения спиртом

№	Масса аскорбиновой кислоты, г	Температура, °С	Первый этап		Второй этап		Потери при сушке, %	Выход готового продукта, %	рН 5 %-го раствора
			Объём спирта, см ³	Масса затравки, г	τ , мин	Объём спирта, см ³			
1	60,2	60	30	0,5	105	270	10,7	94,0	7,95
2	61,2	30	20	0,5	170	280	14,2	94,0	7,96
3	60,6	40	8	0,5	235	290	13,5	94,4	7,91
4	60,7	25	20	0,5	35	280	36,6	94,8	7,9

Из представленных данных следует, что выход целевого продукта определяется прежде всего не режимами кристаллизации, а количеством прибавляемого спирта и при соотношении аскорбиновая кислота: спирт 1:5 выход составляет 94–95%. Уменьшение температуры и продолжительности процесса осаждения спиртом приводит к значительному уменьшению размера кристаллов и, следовательно, к росту количества растворителя на поверхности и между кристаллами. При температуре 60°С нами были получены слегка желтоватые кристаллы с массовой долей основного вещества 99,2%.

Оказалось, что установленные в результате этих экспериментов оптимальные режимы кристаллизации были близки к литературным данным ($t \geq 60^\circ\text{C}$). В тоже время, отработанные нами режимы получения исходного раствора имели существенные преимущества по сравнению с известными способами получения аскорбата натрия, что позволило подать заявку на изобретение [13].

Процесс выделения аскорбата натрия из растворов путём изотермической кристаллизации изучали на установке, обеспечивающей перемешивание и поддержание требуемой температуры кипения раствора под вакуумом (оптимально $35 \pm 5^\circ\text{C}$).

При кристаллизации стремятся получить наиболее крупные кристаллы при условии, что в них доля основного вещества и примеси будут соответствовать нормативной документации. Из литературных данных известно, что, чем выше коэффициент пересыщения, тем больше образуется новых центров кристаллизации и тем мельче получаются кристаллы готового продукта. Было установлено, что в случае, если сразу после внесения затравки проводится интенсивное упаривание, то резко увеличивается коэффициент пересыщения и готовый продукт получается мелкокристаллическим. При интенсификации упаривания в период, когда сформировалось значительное количество твердой фазы, происходит рост имеющихся кристаллов, а не образование новых центров кристаллизации.

При выборе режимов кристаллизации большое значение имеет время, необходимое для установления равновесия в системе. Был проведён эксперимент с целью моделирования установления равновесия в середине процесса изотермической кристаллизации. В пересыщенный 60-процентный раствор аскорбата натрия вносили 0,5% затравки и при постоянной температуре 45°С в атмосфере углекислого газа при работающей мешалке проводили кристаллизацию. После внесения затравки отбирали через определенные интервалы времени по 2–4 см³ суспензии, быстро фильтровали ее, взвешивали с точностью до четвертого знака и методом йодометрического титрования определяли массовую долю основного вещества в фильтрате. Результаты экспериментов представлены на рисунке 2.

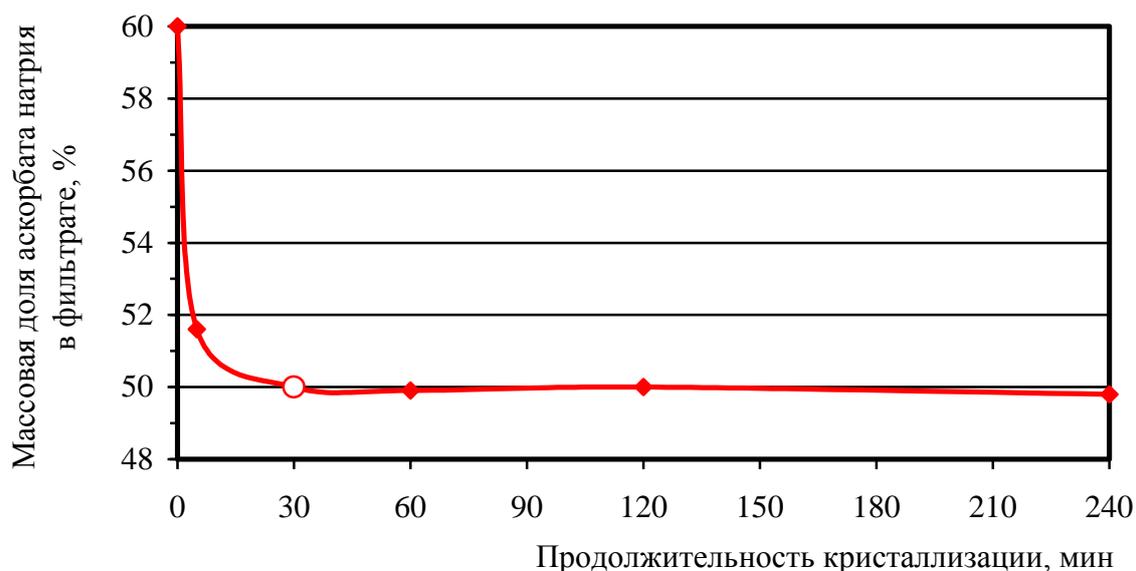


Рис. 2. Время после внесения затравки, необходимое для установления равновесия в кристаллизующейся при температуре 45°C массе аскорбата натрия

График, представленный на рисунке 2, свидетельствует о быстром установлении равновесия, поскольку при температуре 45°C для снижения массовой доли аскорбата натрия с 60% в исходном растворе до 50% в фильтрате (насыщенный при 45°C раствор) достаточно 30 мин.

Исходя из этого и с учетом влияния коэффициента пересыщения на размер кристаллов, был предложен «S-образный» график упаривания, при котором, на первом этапе исходный ненасыщенный раствор упаривают до концентрации, соответствующей коэффициенту пересыщения 1,01–1,04 при заданной температуре, затем вносят в него 0,5–2,0% кристаллов аскорбата натрия в качестве затравки. После внесения затравки необходимо время для прохождения индукционного периода, поэтому упаривание приостанавливают. Затем постепенно интенсифицируют кипение так, чтобы максимальная скорость увеличения концентрации была достигнута во второй половине процесса. По мере испарения влаги в реактор с целью поддержания требуемого коэффициента заполнения прибавляют исходный раствор аскорбата натрия. Затем, в связи с увеличением концентрации и вязкости реакционной массы, интенсивность кипения уменьшают. Продолжительность процесса кристаллизации и интенсивность кипения суспензии аскорбата натрия подбирают так, чтобы за 30 мин до завершения кристаллизации в момент сброса вакуума массовая доля аскорбата натрия в суспензии составляла приблизительно 81% (массовую долю аскорбата натрия контролируют путем взятия и титрования проб суспензии, либо путем измерения количества образовавшегося конденсата). После сброса вакуума реакционную массу выдерживают без упаривания 0,5 ч с целью установления равновесия и увеличения выхода целевого продукта (увеличение выдержки более 0,5 ч нецелесообразно, поскольку это не повышает выход целевого продукта при кристаллизации и почти не увеличивает размер образующихся кристаллов). После завершения кристаллизации полученную суспензию разделяли на центрифуге. Кристаллы промывали спиртом и сушили, а фильтрат собирали и подвергали повторной изотермической кристаллизации. Второй фильтрат собирали, очищали углем и подвергали изотермической кристаллизации. Суммарный выход от трёх кристаллизаций составил 91%. Массовая доля основного вещества в готовом продукте 99,7%. При выбранных режимах кристаллизации и количестве вносимой затравки 1,0%, потери при сушке целевого продукта в среднем составили 6,7%, следовательно, кристаллы аскорбата натрия, полученные путем изотермической кристаллизации, были несколько крупнее, чем при осаждении спиртом. Визуально кристаллы, полученные путём изотермической

кристаллизации, были не только крупнее, но и светлее. На разработанную технологию получения аскорбата натрия путём изотермической кристаллизации также была подана заявка изобретение [14].

Оба рассмотренных способа получения аскорбата натрия обеспечивают примерно одинаковый выход целевого продукта и соответствие его физико-химических и органолептических показателей требованиям нормативно-технической документации [1, 15]. Однако кристаллы аскорбата натрия, полученные в результате изотермической кристаллизации, были заметно крупнее, немного светлее и содержали в среднем на 0,4% больше основного вещества, чем кристаллы, полученные путём осаждения спиртом. Вероятно, прежде всего, это связано с тем, что осаждение спиртом необходимо проводить при более высокой температуре (аскорбат натрия частично разрушается, кристаллы растут относительно быстро и захватывают примеси).

Поскольку целевой продукт, полученный путем изотермической кристаллизации, не имеет существенных преимуществ перед продуктом, полученным путем осаждения спиртом, то при выборе способа получения следует уделить основное внимание технологическим особенностям. Преимуществом осаждения аскорбата натрия этиловым спиртом является то, что процесс кристаллизации не требует сложного оборудования, занимает 2–4 ч и проводится в 1 этап. Недостатком этого способа является использование большого количества пожароопасного спирта. Как следствие этого возрастают требования к пожарной безопасности, необходима очистка и ректификация отработанного спирта. Хотя ректификация не является дорогостоящим процессом, но за счет того, что на 1 кг целевого продукта требуется до 10 кг 96-процентного спирта, она вносит существенный вклад в себестоимость аскорбата натрия. Кроме того, использование большого количества спирта приводит к низкому выходу аскорбата натрия с единицы объема реактора (~15%).

Преимуществом выделения аскорбата натрия путем изотермической кристаллизации является отказ от спирта на этапе кристаллизации и более высокий выход продукта с единицы объема реактора (~38%). Основным недостатком этого способа является то, что для обеспечения выхода 91% необходимо провести не одну, а 3 кристаллизации от 6 до 10 ч каждая. Аппаратурное оформление процесса значительно сложнее, чем при осаждении спиртом.

Учитывая представленные выше характеристики двух способов получения аскорбата натрия нельзя однозначно отдать предпочтение одному из них. Выбор будет зависеть от конкретных условий реализации проекта. При очень малых объемах производства целесообразно отдать предпочтение способу, основанному на осаждении спиртом. Для получения особо чистого аскорбата натрия целесообразно использовать изотермическую кристаллизацию.

Таким образом, полученные результаты могут быть положены в основу отечественной промышленной технологии аскорбата натрия, что позволит решить вопрос импортзамещения востребованной пищевой добавки.

Литература

1. Технический регламент Таможенного союза ТРТС 029/2012. Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств. Введ. 20.07.2012.
2. СанПиН 2.3.2. 1293-03. Гигиенические требования по применению пищевых добавок. М.: 2003. 416 с.
3. *Сарафанова Л.А.* Пищевые добавки: энциклопедия. СПб.: Профессия, 2012. 776 с.
4. *Кецелашвили Д.В.* Технология мяса и мясных продуктов. Часть 2: Учебное пособие в 3-х частях. Кемерово: Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, 2004. 159 с.
5. *Винникова Л.Г.* Технология мяса и мясных продуктов: учебник. Киев: ИНКОС, 2006. 600 с.
6. *Громова О.* Витамин С (обзор) // Эстетическая медицина. 2007. Т. 6. № 1. С. 13-24.
7. Process for preparing sodium (or potassium) L-ascorbate. Patent China CN1130627, 1996.
8. Аскорбат натрия [Электронный ресурс]. URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki>. (дата обращения: 19.04.2015).

9. Шнайдман Л.О. Производство витаминов. М.: Пищевая промышленность, 1973. 439 с.
10. Method of preparing sodium L-ascorbate. Patent US249524. 1950.
11. Процесс приготовления аскорбата натрия повышенной чистоты: пат. № RO70040. 1984.
12. Кукин М.Ю., Новинюк Л.В. Изучение растворимости аскорбата натрия // Хранение и переработка сельхозсырья. 2014. № 6. С. 26-27.
13. Способ получения пищевой добавки аскорбата натрия. Заявка на изобретение № 2014116943. Приоритет 25.04.2014.
14. Способ получения пищевой добавки аскорбата натрия. Заявка на изобретение № 2014148608. Приоритет 02.12.2014.
15. Combined Compendium of Food Additive Specifications FAO JECFA Monographs 1, Volume I, Volume 4 – Analytical methods, test procedures and laboratory solutions used by and referenced in food additive specifications. – Rome, 2006 (FHP).

References

1. Technical regulations of the Customs union of TRCU 029/2012. *Safety requirements of food additives, flavors and technological aids*. 20.07.2012.
2. SanPiN 2.3.2. 1293-03. *Hygienic specifications to use of the food additives*. М.: 2003. 416 p.
3. Sarafanova L.A. *Food additives: encyclopedia*. St. Petersburg, Profession, 2012. 776 p.
4. Ketselashvili D.V. *Technology of meat and meat products*. Part 2: The manual in 3 parts. Kemerovo: Kemerovo institute of technology of the food industry, 2004. 159 p.
5. Vinnikova L.G. *Technology of meat and meat products*. Textbook. Kiev, INKOS, 2006. 600 p.
6. Gromova O. Vitamin C (review). *Aesthetic medicine*. 2007. V. 6. № 1. pp. 13-24.
7. *Process for preparing sodium (or potassium) L-ascorbate*. Patent China no. CN1130627, 1996.
8. *Sodium ascorbate*. URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki> (accessed 19.04.2015).
9. Shnaydman L.O. *Production of vitamins*. Moscow, Food industry, 1973. 439 p.
10. *Method of preparing sodium L-ascorbate*. Patent no. US249524. 1950.
11. *Process for preparing sodium ascorbate of advanced purity*. Patent no. RO70040. 1984.
12. Kukin M.Y., Novinyuk L.V. Studying of solubility of sodium ascorbate. *Storage and processing of agricultural raw materials*. 2014. № 6. pp. 26-27.
13. Way of receiving a food additive of an ascorbate of sodium. Request for the invention № 2014116943. Priority 25.04.2014.
14. Way of receiving a food additive of an ascorbate of sodium. Request for the invention № 2014148608. Priority 02.12.2014.
15. Combined Compendium of Food Additive Specifications FAO JECFA Monographs 1, Volume I, Volume 4 – Analytical methods, test procedures and laboratory solutions used by and referenced in food additive specifications. – Rome, 2006 (FHP).