

## Технологические аспекты выделения пищевой добавки E316 – изоаскорбата натрия

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

*ВНИИ пищевых добавок – филиал Федерального научного центра пищевых систем имени В.М. Горбатова РАН  
191014, Россия, Санкт-Петербург, Литейный пр., 55*

Исследовали технологические аспекты выделения пищевой добавки E316 – изоаскорбата натрия из растворов. Изучена зависимость растворимости изоаскорбиновой кислоты и изоаскорбата натрия в воде при температуре от 8 до 82°C; зависимость растворимости изоаскорбата натрия от массовой доли этилового спирта в растворе при температуре 25 и 50°C; зависимость массовой доли изоаскорбата натрия в фильтрате и коэффициентов пересыщения раствора от продолжительности кристаллизации при температурах 20; 30; 40 и 50°C. Определена средняя скорость окислительной деградации растворов изоаскорбата натрия при наличии/отсутствии контакта с нержавеющей сталью и кислородом воздуха при температурах 24; 38; 61; 82°C и продолжительности процесса 5 и 24 ч. Эксперименты проводили на изоаскорбате натрия, полученном в результате взаимодействия раствора гидроокиси натрия с раствором D(-)-изоаскорбиновой кислоты фирмы Acros organics. Для защиты от контакта с кислородом воздуха использовали углекислый газ. Для определения содержания изоаскорбатов в исходном сырье, растворах и кристаллах готового продукта использовали метод йодометрического титрования. Растворимость, коэффициенты пересыщения и скорость окислительной деградации определяли по изменению массовой доли изоаскорбата натрия в растворах. В результате проведенных исследований установлено, что для достижения суммарного выхода целевого продукта более 90% от выхода по реакции и снижения себестоимости технологического процесса целесообразно проводить выделение кристаллов изоаскорбата натрия из раствора путем изогидрической кристаллизации с последующим отделением фильтрата и его изотермической кристаллизацией. В металлическом оборудовании не следует проводить процесс при температуре выше 60°C, а для неметаллического оборудования можно увеличить температуру до 85°C. Выявленные закономерности могут быть использованы для выбора оптимальных технологических режимов синтеза и выделения изоаскорбата натрия при разработке технологии его получения с целью импортозамещения.

**Ключевые слова:** растворимость; кристаллизация; равновесие; деградация; изоаскорбат натрия; пищевая добавка.  
DOI: 10.17586/2310-1164-2019-12-4-31-39

## Technological aspects of the separation of the food additive E316 – sodium isoascorbate

Ph. D. **Mikhail Yu. Kukin**, mk-1980\_2@mail.ru

*All-Russian Research Institute for Food Additives – Branch of Gorbatov Research Center for Food System of RAS  
55, Liteyny ave., St. Petersburg, 191014, Russia*

Investigated the technological aspects of the separation of food additive E316 – sodium isoascorbate from solutions. The dependence of the solubility of isoascorbic acid and sodium isoascorbate in water was studied at a temperature of 8°C to 82°C; the dependence of the solubility of sodium isoascorbate on the mass fraction of ethyl alcohol in solution at a temperature of 25°C and 50°C; the dependence of the mass fraction of sodium isoascorbate in the filtrate and the supersaturation coefficients of the solution on the duration of crystallization at temperatures of 20°C, 30°C, 40°C, and 50°C. The average rate of oxidative degradation of sodium isoascorbate solutions was determined in the presence/absence of contact with stainless steel and oxygen of air at temperatures of 24°C, 38°C, 61°C, 82°C and a process duration of 5 h and 24 h. The experiments were performed on sodium isoascorbate obtained by the interaction of a solution of sodium hydroxide with a solution of D(-)- isoascorbic acid from Acros organics. To protect against contact with atmospheric oxygen, carbon dioxide was used. To determine the content of isoascorbates in the feedstock, solutions and crystals of the finished product, the iodometric titration method was used. Solubility, supersaturation coefficients, and oxidative degradation rate were determined by measuring the mass fraction of sodium isoascorbate in solutions. As a result of the studies, it was found that in order to achieve a total yield of the target product of more than 90% of the yield by reaction and to reducing of the technological process cost, it is advisable to separate sodium isoascorbate crystals from solution by isohydric crystallization, followed by separation of the filtrate and its isothermal crystallization. In metal equipment, the process should not be carried out at temperatures above 60°C,

**and for non-metal equipment you can increase the temperature to 85°C. The revealed patterns can be used to select the optimal technological regimes for the synthesis and extraction of sodium isoascorbate in the development of the technology for its production for import substitution.**

**Keywords:** solubility; crystallization; equilibrium; sodium isoascorbate; degradation food additive.

## Введение

В настоящее время пищевая добавка Е316 – изоаскорбат натрия является одним из наиболее часто применяемых антиоксидантов. Преимущественно его используют при производстве мясных продуктов для стабилизации процесса посола и снижения остаточного содержания нитрита натрия в готовых изделиях [1, 2]. В соответствии с Техническим регламентом таможенного союза ТРТС 029/2012 изоаскорбат натрия разрешен в Российской Федерации к применению при производстве пищевой продукции [3].

В Российской Федерации пищевая добавка Е316 не производится, а импортируется из-за рубежа. Разработка отечественной технологии получения изоаскорбата натрия с целью импортозамещения является актуальной задачей. Известно, что он может быть получен химическим синтезом, химическим синтезом с применением ферментов в качестве катализаторов на отдельных технологических стадиях и микробиологическим способом [4–6]. При любом из них целесообразно выделять готовый продукт из маточного раствора путем кристаллизации.

Целесообразно получать крупные и однородные по размеру кристаллы, поскольку их проще отделять, промывать и сушить, они меньше слипаются и пр. В промышленных условиях выращивают не единичные кристаллы, а проводят массовую кристаллизацию. Оптимизация процесса массовой кристаллизации в значительной степени зависит от физико-химических свойств кристаллизуемого вещества [7–9], однако в доступной литературе данные о свойствах изоаскорбата натрия и особенностях его выделения из растворов представлены недостаточно.

Наиболее простым и дешевым вариантом является изогидрическая кристаллизация (создание пересыщения за счет охлаждения раствора). Изотермическая кристаллизация (создание пересыщения за счет испарения растворителя при постоянной температуре) и комбинированный способ требуют более сложного и дорогостоящего оборудования. Также возможно создание пересыщения путем прибавления вещества, уменьшающего растворимость целевого продукта [10, 11]. При выборе конкретного способа создания пересыщения следует учитывать такие особенности кристаллизуемого вещества, как растворимость, устойчивость и др. [7, 11].

Целью работы являлось изучение и оптимизация технологических аспектов выделения пищевой добавки Е316 – изоаскорбата натрия из растворов и в дальнейшем использование результатов исследований при разработке технологии его получения.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучить зависимость растворимости изоаскорбиновой кислоты и изоаскорбата натрия в воде от температуры;
- изучить зависимость растворимости изоаскорбата натрия от массовой доли этилового спирта в растворе;
- изучить зависимость массовой доли изоаскорбата натрия в фильтрате и коэффициентов пересыщения раствора от продолжительности кристаллизации;
- определить среднюю скорость окислительной деградации растворов изоаскорбата натрия.

## Материалы и методы исследований

Эксперименты проводили на изоаскорбате натрия, полученном в результате взаимодействия раствора гидроксида натрия (ч.д.а.) с раствором D(-)-изоаскорбиновой кислоты фирмы Acros organics (98%). Поскольку избыток катионов не только снижает растворимость соответствующих солей [12], но и способствует гидролизу аскорбатов, процесс вели до рН равного 7,5, соответствующего точке эквивалентности для 10%-го раствора изоаскорбата натрия [13]. Для определения содержания изоаскорбатов в исходном сырье, растворах и кристаллах готового продукта использовали метод йодометрического титрования [14]. Для измерения рН использовали рН-метр с комбинированным электродом и термокомпенсатором.

Поскольку в молекуле изоаскорбата натрия содержится кристаллизационная влага ( $C_6H_7O_6Na \cdot H_2O$ ), то результаты экспериментов представлены в пересчете на кристаллогидрат с молекулярной массой 216,1 г/моль.

Предварительно готовили концентрированный раствор гидроокиси натрия и выдерживали его не менее одного месяца для удаления присутствующих в исходном реактиве карбонатов. Перед его использованием титрованием определяли массовую долю основного вещества в растворе.

При определении растворимости в воде и растворах этилового спирта избыточное количество изоаскорбиновой кислоты или ее натриевой соли помещали в стеклянную емкость и в условиях, препятствующих контакту с кислородом воздуха и испарению влаги, перемешивали при определенной температуре. Перед взятием пробы надосадочной жидкости мешалку отключали. Большая часть кристаллов оседала на дно менее чем за 1 мин. После быстрого фильтрования пробы и взвешивания жидкой фракции определяли перешедшее в раствор количество вещества. Эксперимент проводили до получения совпадения результатов титрования двух последовательных проб. Холостой опыт показал, что этиловый спирт не влияет на результаты анализа.

При изучении зависимости массовой доли изоаскорбата натрия в фильтрате от продолжительности изогидрической кристаллизации брали раствор с массовой долей изоаскорбата натрия 27,9% и при температуре 60°C вносили в него затравку в количестве 1% от массы содержащегося в нем изоаскорбата натрия. Процесс вели при перемешивании. Суспензию охлаждали до температуры 50°C со скоростью 80°C/ч, выдерживали при этой температуре заданное время, отбирали и анализировали пробы надосадочной жидкости. Для температур 40; 30 и 20°C указанным выше способом получали каждый раз новую суспензию и при температуре на 10°C выше требуемой начинали охлаждать ее со скоростью 80°C/ч.

В растворенном виде изоаскорбат натрия неустойчив. Разрушение целевого продукта под действием внешних факторов оценивали по уменьшению массовой доли изоаскорбата натрия в исследуемых растворах. Постановка эксперимента заключалась в следующем. Готовили раствор изоаскорбата натрия в дистиллированной воде с массовой долей основного вещества приблизительно 10% и титрованием определяли точное значение концентрации. Свежеприготовленный раствор переливали в металлическую или стеклянную емкость, закрывали стеклом и в атмосфере углекислого газа или без использования углекислого газа выдерживали заданное время при определенной температуре. Перед началом эксперимента и в конце эксперимента емкости с раствором взвешивали и с учетом испарившейся воды (не более 0,4% от массы раствора) йодометрическим титрованием определяли точное значение массовой доли изоаскорбата натрия в исследуемых растворах. Для каждого конкретного значения времени и температуры брали свежеприготовленный раствор.

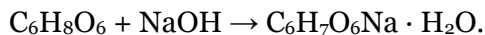
### **Результаты и их обсуждение**

Известно, что изоаскорбат натрия может быть получен в результате взаимодействия изоаскорбиновой кислоты с гидроокисью натрия, натрием углекислым и натрием углекислым кислым. Чем выше значение pH, тем быстрее изоаскорбат натрия подвергается окислению и гидролизу. Исходя из этого, целесообразно вносить соединения натрия в раствор изоаскорбиновой кислоты, а не наоборот и проводить процесс при стехиометрическом соотношении компонентов. Отклонение от этого соотношения приведет к снижению выхода и увеличению цветности готовых кристаллов.

Массовая доля основного вещества в сырье из различных партий может несколько отличаться, поэтому взаимодействие соединений натрия с изоаскорбиновой кислотой целесообразно контролировать не только по количеству внесенных компонентов, но и по pH реакционной массы. Экспериментально установлено, что при использовании углекислого натрия, углекислого кислого натрия и гидроокиси натрия эквивалентные значения pH соответственно равны 5,6; 7,0 и 7,5 ед. pH (для растворов с массовой долей сухих веществ приблизительно 10%). Эти данные совпадают с аналогичными результатами, полученными при взаимодействии аскорбиновой кислоты с соответствующими соединениями натрия [13]. В промышленных условиях концентрации и температуры будут несколько выше, что соответственно отразится на эквивалентных значениях pH.

При получении с натрием углекислым окисление и гидролиз изоаскорбата натрия проявляются в меньшей степени, чем при получении с натрием углекислым и гидроокисью натрия при

соответствующих эквивалентных значениях pH, но в лабораторных условиях эти различия оказались несущественными и не оказали заметного влияния на качество и выход готового продукта. Предпочтительным сырьем является гидроокись натрия, поскольку она обладает большей растворимостью в сравнении с карбонатами и при взаимодействии с ней не выделяется углекислый газ, что позволяет увеличить коэффициент заполнения реактора, ускорить и упростить процесс прибавления натрийсодержащего реагента к изоаскорбиновой кислоте. Изоаскорбиновая кислота взаимодействует с гидроокисью натрия следующим образом



Экспериментально установлено, что при растворении 1 кг изоаскорбиновой кислоты поглощается приблизительно 120 кДж тепла, а при взаимодействии с гидроокисью натрия выделяется приблизительно 285 кДж тепла.

Растворимость играет важную роль в процессах, связанных с кристаллизацией, однако, в открытых источниках данные о влиянии температуры и органических растворителей на равновесные концентрации растворов изоаскорбата натрия и изоаскорбиновой кислоты почти не встречаются. Результаты экспериментов по определению зависимости растворимости изоаскорбиновой кислоты и изоаскорбата натрия (полученного путем взаимодействия с гидроокисью натрия до эквивалентного значения pH) в воде от температуры сведены в таблицу 1. Данные по влиянию температуры на растворимость в воде изоаскорбиновой кислоты сопоставимы с данными, представленными в работе [15], но получены с большей точностью и в более широком температурном интервале.

Таблица 1 – Зависимость растворимости изоаскорбиновой кислоты и изоаскорбата натрия в воде от температуры

Table 1. The dependence of the solubility of isoascorbic acid and sodium isoascorbate in water on temperature

Температура, °С	Равновесные концентрации, г на 100 г раствора	
	изоаскорбиновая кислота	изоаскорбат натрия (в пересчете на моногидрат)
8	22,0 ± 0,2	10,6 ± 0,2
26	30,7 ± 0,2	14,7 ± 0,2
44	42,5 ± 0,3	20,6 ± 0,2
62	56,9 ± 0,4	27,3 ± 0,2
82	75,4 ± 0,4	36,2 ± 0,3

Показано, что при увеличении температуры растворимость изоаскорбиновой кислоты и изоаскорбата натрия в воде заметно увеличивается, благодаря чему они могут быть выделены из раствора путем изогидрической кристаллизации. В отличие от этих соединений растворимость натриевой соли аскорбиновой кислоты незначительно зависит от температуры и, следовательно, кристаллизацию аскорбата натрия не следует проводить путем снижения температуры горячего насыщенного раствора [16].

В интервале температур от 8 до 82°С получены математические выражения, описывающие зависимость равновесных концентраций изоаскорбата натрия и изоаскорбиновой кислоты в воде, соответственно,  $C_1$  и  $C_2$  от температуры ( $t$ , °С), г/100 г раствора:

$$C_1 = 0,0019t^2 + 0,180t + 9,0 \tag{1}$$

$$C_2 = 0,004t^2 + 0,365t + 18,7. \tag{2}$$

Изоаскорбат натрия может быть выделен из раствора за счет прибавления вещества, снижающего его растворимость, например, этилового спирта. При этом за одну кристаллизацию можно получить относительный выход более 90% от выхода по реакции. Результаты экспериментов по определению равновесных концентраций изоаскорбата натрия в растворах этилового спирта при температуре 25 и 50°С сведены в таблицу 2.

Таблица 2 – Зависимость растворимости изоаскорбата натрия от массовой доли этилового спирта в растворе при температуре 25 и 50°С

Table 2. The dependence of sodium isoascorbate solubility on the mass fraction of ethyl alcohol in solution at a temperature of 25°С and 50°С

Массовая доля этилового спирта в растворе, %	Равновесная концентрация изоаскорбата натрия, г на 100 г раствора	
	25°С	50°С
0,0	14,5 ± 0,2	22,6 ± 0,3
15,3	8,0 ± 0,1	14,3 ± 0,2
30,0	4,33 ± 0,06	8,7 ± 0,1
50,0	1,51 ± 0,03	3,4 ± 0,05
63,3	0,56 ± 0,02	1,40 ± 0,03
76,0	0,16 ± 0,01	0,44 ± 0,02
86,4	0,04 ± 0,01	0,13 ± 0,01
95,0	менее 0,01	0,04 ± 0,01

Представленные в таблице 2 данные позволяют оптимизировать процесс осаждения изоаскорбата натрия и рассчитать, какое количество этанола следует прибавить, чтобы обеспечить желаемый выход кристаллов готового продукта. Выбор конкретного соотношения между этанолом и раствором изоаскорбата натрия будет определяться себестоимостью ректификации отработанного спирта, рабочим объемом кристаллизатора и желаемым выходом кристаллов. Полученный после разделения суспензии спиртосодержащий раствор целесообразно направлять на ректификацию, поскольку при осаждении спиртом на 1 т целевого продукта требуется от 6 до 12 т этанола с массовой долей не менее 94%.

При любом способе создания пересыщения массовая кристаллизация изоаскорбата натрия будет приводить к образованию относительно мелких и легко растворяющихся даже в холодной воде кристаллов. После разделения суспензии кристаллы необходимо промыть, чтобы избежать их слипания и загрязнения веществами, содержащимися в маточном растворе. Режимы промывки следует подбирать таким образом, чтобы избежать самопроизвольной кристаллизации остатков маточного раствора на поверхности кристаллов и минимизировать потери целевого продукта с промывными водами. Представленные в таблице 2 данные позволяют подобрать оптимальные концентрации этилового спирта в промывочном растворе. Экспериментально установлено, что для промывки 1 кг кристаллов изоаскорбата натрия достаточно 0,5 кг растворов с массовой долей этилового спирта, увеличивающейся от 60 % в начале промывки до 96 % в конце.

При нагревании, наряду с ростом растворимости также заметно увеличиваются скорость гидролиза и окисления изоаскорбата натрия. При снижении температуры возрастает вязкость реакционной массы, что затрудняет отделение и промывку кристаллов целевого продукта. Эти факторы ограничивают температурный интервал при получении изоаскорбата натрия. Целесообразно, чтобы после взаимодействия изоаскорбиновой кислоты с соединениями натрия был получен истинный раствор с концентрацией, являющейся оптимальной для выбранного способа кристаллизации.

Зная зависимость растворимости от температуры можно расчетным путем получить оптимальное соотношение реагентов для определенного температурного интервала и рассчитать выход готового продукта (без учета потерь). Например, согласно уравнению (2), температуре 20°С соответствует массовая доля изоаскорбата натрия в растворе 13,2%, а температуре 60°С и коэффициенту пересыщения 1,05 соответствует массовая доля 27,9%. Для получения таких концентраций 1 кг безводной изоаскорбиновой кислоты в соответствии с уравнением (1) следует растворить при температуре не ниже 16°С в 2,95 кг подготовленной воды. К полученному раствору постепенно прибавляют 0,475 кг 47,7%-го раствора гидроокиси натрия, увеличивая температуру реакционной массы пропорционально количеству прибавленной гидроокиси натрия. В момент достижения эквивалентного значения рН получают истинный раствор, имеющий концентрацию 27,9% (в пересчете на моногидрат), что соответствует коэффициенту пересыщения 1,05 при температуре 60°С. Это весовое соотношение можно соответственно представить в виде 1:2,95:0,475.

Независимо от способа кристаллизации, значительное пересыщение раствора приводит к самопроизвольному кристаллообразованию, уменьшению размера кристаллов готового продукта и захвату примесей из маточного раствора. В лабораторных условиях раствор изоаскорбата натрия

с коэффициентом пересыщения 1,2 при температуре 60°C был устойчив более чем 1 ч, следовательно, при меньших значениях коэффициента пересыщения длительность индукционного периода позволит передать раствор изоаскорбата натрия из реактора в кристаллизатор без риска самопроизвольной кристаллизации в трубопроводах.

Для изогидрической кристаллизации изоаскорбата натрия оптимальный температурный интервал составляет от 20 до 60°C. В этом интервале при коэффициенте пересыщения 1,05 расчетный выход составит 60,7% от выхода по реакции

$$X = \frac{(27,9 - 13,2) \cdot 100}{100 - 13,2} \cdot \frac{100}{27,9} = 60,7\% . \tag{3}$$

Расширив температурный интервал можно незначительно увеличить выход, но это существенно затруднит технологический процесс и даже при предельных значениях температур не обеспечит выход готового продукта 85% и более от выхода по реакции. Упаривание и повторная изогидрическая кристаллизация полученного после отделения кристаллов фильтрата будут сопровождаться значительной деградацией изоаскорбата натрия и увеличением цветности кристаллов готового продукта. Изотермическая кристаллизация и осаждение спиртом обеспечивают больший выход за одну кристаллизацию, но сложнее в осуществлении и дороже в пересчете на единицу массы готового продукта. Наиболее целесообразно сочетание изогидрической кристаллизации с последующей изотермической кристаллизацией фильтрата.

При оптимизации кристаллизации важной задачей является определение времени, необходимого для перехода из состояния пересыщения в равновесное состояние. В момент достижения равновесия концентрации изоаскорбата натрия в фильтрате снижается до значения, соответствующего его растворимости при данной температуре. Необходимое для этого время зависит, прежде всего, от природы вещества, количества твердой фазы, степени пересыщения раствора, гидродинамического режима и температуры в кристаллизаторе. Степень влияния каждого из этих факторов на конечный результат определяется конкретными режимами ведения кристаллизации. В таблице 3 представлены результаты экспериментов по изучению установления равновесия в суспензиях с массовой долей изоаскорбата натрия 28% (в пересчете на моногидрат).

Таблица 3 – Зависимость массовой доли изоаскорбата натрия в фильтрате и коэффициентов пересыщения раствора от продолжительности кристаллизации при температурах 20; 30; 40 и 50°C  
 Table 3. Dependence of the mass fraction of sodium isoascorbate in the filtrate on the duration of crystallization at temperatures of 50°C, 40°C, 30°C and 20°C

Продолжительность кристаллизации, мин	Массовая доля изоаскорбата натрия в фильтрате (в пересчете на моногидрат), %				Коэффициент пересыщения раствора			
	20°C	30°C	40°C	50°C	20°C	30°C	40°C	50°C
0	15,910	19,070	22,640	26,570	1,199	1,189	1,184	1,172
5	14,590	17,584	20,727	25,387	1,100	1,096	1,084	1,120
10	14,012	16,660	19,582	23,830	1,056	1,039	1,024	1,051
17	13,493	16,210	19,220	23,080	1,017	1,011	1,005	1,018
25	13,325	16,026	19,137	22,820	1,004	1,000	1,001	1,007
45	–	16,030	–	22,701	–	1,000	–	1,001
65	–	–	–	22,670	–	–	–	1,000
80	13,268	16,040	19,122	–	1,000	1,000	1,000	–

Анализ результатов, представленных в таблице 3, показал, что при указанных условиях скорость снижения коэффициента пересыщения до близкого к единице значения почти не зависит от температуры проведения кристаллизации. Поскольку массовая доля изоаскорбата натрия в суспензии остается неизменной, уменьшение скорости кристаллообразования в результате снижения температуры компенсируется увеличением количества твердой фазы, возникающим в результате снижения растворимости изоаскорбата натрия. Следовательно, изогидрическую кристаллизацию изоаскорбата натрия целесообразно проводить уменьшая температуру с постоянной скоростью, а изотермическую – при постоянной скорости удаления растворителя. При массовой доле изоаскорбата натрия в суспензии 27,9%

в температурном интервале от 20 до 50°C для установления коэффициента пересыщения 1,05 требуется от 8 до 12 мин, а для перехода из состояния пересыщения в равновесное состояние – (30 ± 5) мин.

На процесс кристаллизации влияют не только температура и концентрация, но и другие факторы, зависящие от используемого оборудования, например разрушение и агрегация кристаллов при их соприкосновении друг с другом, с перемешивающими элементами и с внутренней поверхностью реактора [17]. Определив для конкретных условий зависимость размера кристаллов от коэффициента пересыщения, можно рассчитать оптимальную скорость снижения температуры для получения кристаллов определенного размера.

В сухом виде изоаскорбат натрия относительно устойчив, но в виде раствора он легко подвергается деградации в результате окисления и гидролиза. Деградация заметно ускоряется при увеличении pH, нагревании, контакте с воздухом и металлами. При pH менее 8 деградация происходит преимущественно за счет окисления.

Нами изучено влияние нержавеющей стали, кислорода воздуха и температуры на скорость окислительной деградации растворов изоаскорбата натрия. Установлено, что накопление продуктов полураспада ускоряет окисление, поэтому на рисунке результаты экспериментов представлены в виде средних скоростей окисления для конкретной продолжительности процесса.

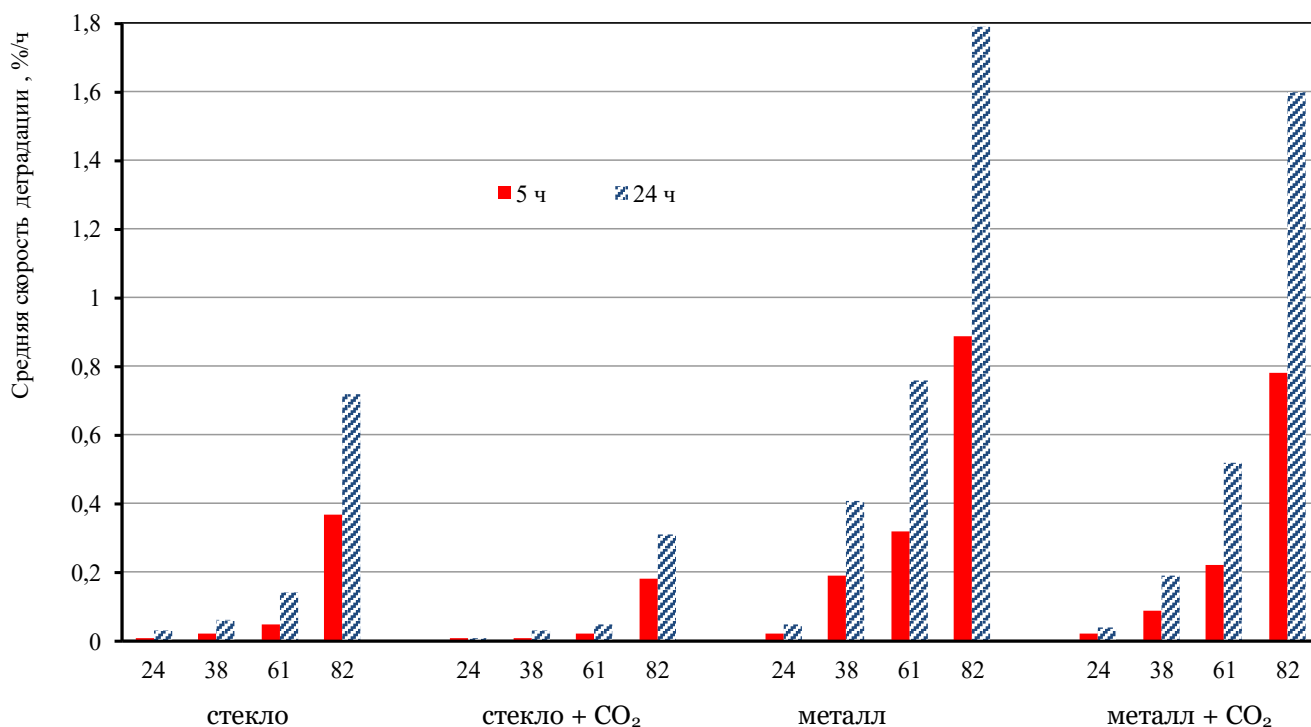


Рисунок – Зависимость средней скорости окислительной деградации растворов с массовой долей изоаскорбата натрия 10% от контакта с металлом и кислородом воздуха (без углекислого газа) при температурах 24; 38; 61; 82°C и продолжительности процесса 5 и 24 ч

Figure. The dependence of the average rate of oxidation of solutions with a mass fraction of sodium isoascorbate of 10% on contact with the metal and oxygen of the air (without carbon dioxide) at temperatures of 24°C, 38°C, 61°C, 82°C and a duration of 5 h and 24 h

Из представленных на рисунке графиков следует, что в стеклянном реакторе (при отсутствии контакта с металлом) наряду с тем, что скорость окисления значительно ниже, углекислый газ защищает изоаскорбат натрия от окисления кислородом воздуха эффективнее, чем в металлическом реакторе. С ростом температуры увеличивается скорость окисления и снижается эффективность защитного действия углекислого газа.

Суммарная продолжительность этапов синтеза и выделения целевого продукта составляет несколько часов, поэтому при использовании изготовленного из стали оборудования не следует проводить процесс при температуре выше 60°C, а для неметаллического оборудования и для оборудования с внутренним неметаллическим покрытием, можно увеличить температуру до 85°C (при условии изоляции от атмосферного воздуха).

Установлено, что при сопоставимых по скорости окисления условиях, цветность раствора изоаскорбата натрия в металлическом реакторе была выше, чем в стеклянном реакторе. Вероятно, это связано с влиянием компонентов стали на содержащиеся в сырье примеси, поскольку окисленная форма изоаскорбиновой кислоты является бесцветной. Кристаллизация является мощным фактором очистки, поэтому показатели качества полученного при скорости окисления 0,2%/ч готового продукта соответствовали требованиям нормативно-технической документации. Изготовленное из нержавеющей стали оборудование имеет ряд существенных преимуществ по сравнению со стеклянным оборудованием, поэтому целесообразно получать изоаскорбат натрия в металлическом оборудовании при температуре не выше 60°C.

### Выводы

Изучено влияние массовой доли этилового спирта и температуры на растворимость изоаскорбата натрия и изоаскорбиновой кислоты в воде, температуры и продолжительности кристаллизации на массовую долю изоаскорбата натрия в жидкой фракции и коэффициент пересыщения раствора, влияние контакта с металлом и кислородом воздуха, температуры и продолжительности процесса на среднюю скорость окислительной деградации растворов изоаскорбата натрия.

Для достижения суммарного выхода целевого продукта более 90% от выхода по реакции и снижения себестоимости технологического процесса целесообразно проводить выделение кристаллов изоаскорбата натрия из раствора путем изогидрической кристаллизации с последующим отделением фильтрата и его изотермической кристаллизацией. В металлическом оборудовании не следует проводить процесс при температуре выше 60°C, а для неметаллического оборудования можно увеличить температуру до 85°C.

Выявленные закономерности могут быть использованы для выбора оптимальных технологических режимов синтеза и выделения изоаскорбата натрия при разработке технологии его получения с целью импортозамещения.

### Литература

- Gülçin I. Antioxidant activity of food constituents: an overview. *Archives of Toxicology*. 2012, V. 86, no. 3, pp. 345–391.
- EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to food (ANS). Scientific Opinion on the reevaluation of erythorbic acid (E 315) and sodium erythorbate (E 316) as food additives. *EFSA Journal*. 2016, V. 14, no. 1, p. 4360.
- Технический регламент таможенного союза ТР ТС 029/2012 «Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств» (принят Решением Совета Евразийской экономической комиссии от 20 июля 2012 г. № 58).
- Fu Z., Chen W. P., Wang P. Studies on the optimization of D-erythorbic acid production by *Penicillium griseo-roseum* FZ-13 in relevant fermented culture medium. *African Journal of Microbiology Research*. 2013, V. 7, no. 9, pp. 730–735.
- Asakura A., Hoshino T., Kiyasu T., Shinjoh M. Manufacture of L-ascorbic acid and D-erythorbic acid. Patent US, no. 6146860, 2000.
- Wang J., Cui F., Ren B. New Conversion Technology of Sodium Isoascorbate. *Journal of Zhengzhou University (Natural Science Edition)*. 2010, V. 1, P. 026.
- Chen J., Sarma B., Evans J.M.B., Myerson A.S. Pharmaceutical crystallization. *Crystal Growth & Design*. 2011, V. 11, no. 4, pp. 887–895.
- Стрикленд-Констэбл Р.Ф. Кинетика и механизм кристаллизации. Л.: Недра, 1971. 412 с.
- Mullin J.W. Crystallization. Elsevier, 2001. 594 p.
- Alvarez A.J., Myerson A.S. Continuous plug flow crystallization of pharmaceutical compounds. *Crystal Growth & Design*. 2010, V. 10, no. 5, pp. 2219–2228.
- Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М.: Химия, 1968. 304 с.
- Кудряшова О.С., Матвеева К.Р. Влияние гидроксида натрия на кристаллизацию солей в системе  $\text{HCOONa-NaCl-H}_2\text{O}$  // Химическая промышленность сегодня. 2014. № 11. С. 40–44.
- Кукун М.Ю. Изучение закономерностей получения импортозамещающей пищевой добавки Е316 – изоаскорбата натрия // Техника и технология пищевых производств. 2018. № 4. С. 39–47.
- Combined compendium of food additive specifications*. V. 1–4. Analytical methods, test procedures and laboratory solutions used by and referenced in food additive specifications. Monographs 1. Rome: FAO JECFA 2006.
- Rao K.R. Sanathkumar R., Bhat H.L., Suja E. The nonlinear optical properties of the monoclinic d-isoascorbic acid crystal. *Applied Physics B*. 2016. V. 122, no. 11, P. 270.



16. Кукин М.Ю., Новинюк Л.В. Изучение растворимости аскорбата натрия // Хранение и переработка сельхозсырья. 2014. № 6. С. 26–27.
17. Линников О.Д. Механизм формирования осадка при спонтанной кристаллизации солей из пересыщенных водных растворов // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 4. С. 343–364.

### **References**

1. Gülçin I. Antioxidant activity of food constituents: an overview. *Archives of Toxicology*. 2012, V. 86, no. 3, pp. 345–391.
2. EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to food (ANS). Scientific Opinion on the reevaluation of erythorbic acid (E 315) and sodium erythorbate (E 316) as food additives. *EFSA Journal*. 2016, V. 14, no. 1, p. 4360.
3. TR TS 029/2012. Technical Regulations of the Customs Union 029/2012. Safety Requirements for food additives, flavoring agents and technological processing aids. 308 p. (*In Russian*).
4. Fu Z., Chen W. P., Wang P. Studies on the optimization of D-erythorbic acid production by *Penicillium griseoroseum* FZ-13 in relevant fermented culture medium. *African Journal of Microbiology Research*. 2013, V. 7, no. 9, pp. 730–735.
5. Asakura A., Hoshino T., Kiyasu T., Shinjoh M. Manufacture of L-ascorbic acid and D-erythorbic acid. Patent US, no. 6146860, 2000.
6. Wang J., Cui F., Ren B. New Conversion Technology of Sodium Isoascorbate. *Journal of Zhengzhou University (Natural Science Edition)*. 2010, V. 1, P. 026.
7. Chen J., Sarma B., Evans J.M.B., Myerson A.S. Pharmaceutical crystallization. *Crystal Growth & Design*. 2011, V. 11, no. 4, pp. 887–895.
8. Strickland-Constable R.F. Kinetics and mechanism of crystallization from the fluid phase and of the condensation and evaporation of liquids. Academic press, 1968, 412 p. (*In Russian*).
9. Mullin J.W. Crystallization. Elsevier, 2001. 594 p.
10. Alvarez A.J., Myerson A.S. Continuous plug flow crystallization of pharmaceutical compounds. *Crystal Growth & Design*. 2010, V. 10, no. 5, pp. 2219–2228.
11. Matusevich L.N. Crystallization from solutions in the chemical industry. Moscow, Himiya Publ., 1968, 304 p. (*In Russian*).
12. Kudryashova O.S., Matveeva K.R. Sodium hydroxide influence on salts crystallization in the HCOONa-NaCl-H<sub>2</sub>O. *Chemical Industry Today*. 2014, no. 11, pp. 40–44 (*In Russian*).
13. Kukin M.Yu. Import-Substituting food additive E316 (*Sodium Isoascorbate*): production patterns. *Food Processing: Techniques and Technology*. 2018, no. 4, pp. 39–47 (*In Russian*).
14. *Combined compendium of food additive specifications*. V. 1–4. Analytical methods, test procedures and laboratory solutions used by and referenced in food additive specifications. Monographs 1. Rome: FAO JECFA 2006.
15. Rao K.R., Sanathkumar R., Bhat H.L., Suja E. The nonlinear optical properties of the monoclinic d-isoascorbic acid crystal. *Applied Physics B*. 2016. V. 122, no. 11, P. 270.
16. Kukin M.Yu., Novinyuk L.V. Study of sodium ascorbate solubility. *Storage and Processing of Farm Products*. 2014, no. 6, pp. 26–27 (*In Russian*).
17. Linnikov O.D. Mechanism of precipitate formation during spontaneous crystallization from supersaturated aqueous solutions. *Russian Chemical Reviews*. 2014, V. 83, no. 4, pp. 343–364 (*In Russian*).

Статья поступила в редакцию 01.10.2019