

3. Остапов В.В. Доктрина продовольственной безопасности и здоровье человека (в части обеспечения необходимыми растительными жирами) // Масложировая пром-сть, 2011; N 1. - С. 24-26

4. Вологодское маслоделие. История развития: Монография / Г.В. Твердохлеб, В.О. Шемякин, Г.Ю. Сажин, П.В. Никифоров. СПб.: СПбГУ-НиПТ, 2002. - 245 с.

5. Serpil Metin and Richard W. Hartel /Crystallization of Fats and Oils //Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, Six Volume Set. Edited by Fereidoon Shahidi. Copyright # 2005 John Wiley & Sons, Inc. V.1, p.45-76.

6. E. ten Grotenhuis, G.A. van Aken, K.F. van Malssen and H. Schenk / Polymorphism of milk fat

studied by differential scanning calorimetry and real-time X-ray powder diffraction// Journal American Oil Chemical Society, Vol. 76, no. 9 (1999), p.1031-1039.

7. ГОСТ 26929-94 «Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов». 12 с. Введен 01.01.1996.

8. ГОСТ 30178-96 «Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов». 11 с. Введен 01.01.1998.

9. ГОСТ Р 52179-2003 «Маргарины, жиры для кулинарии, кондитерской, хлебопекарной и молочной промышленности. Правила приемки и методы контроля». 39 с. Введен 01.01.2005.

УДК 663.81 (045)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ РАЗДЕЛЕНИЯ ИНВЕРТНОГО СИРОПА И ПОЛУЧЕНИЯ ОБОГАЩЕННЫХ ФРУКТОЗОЙ СИРОПОВ НА СОДЕРЖАНИЕ ПРОДУКТОВ ДЕГРАДАЦИИ САХАРОВ

Л.А. Бахолдина, В.И. Шестернин, А.Л. Верещагин

Исследовалось влияние условий разделения инвертного сиропа и получения обогащенных фруктозой сиропов на содержание в них 5-гидроксиметилфурфурола.

Ключевые слова: 5-гидроксиметилфурфурол, инвертный сироп, изопропанол, ацетон.

ВВЕДЕНИЕ

Сахароза может служить исходным сырьем для производства глюкозно-фруктозных сиропов (ГФС) в тех странах, где возделывается сахарная свекла или другие сахаросодержащие культуры. В настоящее время глюкозно-фруктозные сиропы широко используются в качестве заменителей сахара в пищевых продуктах, как для здорового, так и для диетического питания.

Исходя из условий сельскохозяйственного производства в Российской Федерации и существующей технологической базы, реальным представляется производство ГФС, высокофруктозных сиропов (ВФС) и фруктозы из свекловичного сахара и картофельного или зернового крахмала. Применяемые за рубежом технологии не могут быть перенесены в российскую производственную практику. Высокая стоимость производства ВФС обусловлена необходимостью использования дорогостоящего хроматографического оборудования на стадиях предварительной очистки и непосредственного обогащения фруктозой углеводных сиропов (ГФС или инвертного сиропа) [1].

Накопленный научный и технологический мировой опыт по производству ВФС и фруктозы позволяет усовершенствовать и упростить соответствующее производство до уровня, приемлемого в условиях РФ, сохраняя при этом высокую эффективность и рентабельность. В частности, обогащение фруктозой низкосодержащих (до 50 % фруктозы) глюкозно-фруктозных сиропов, получаемых обычным кислотным гидролизом сахарозы (инвертного сиропа), можно произвести за счет избирательной (специфической) экстракции химических компонентов сиропов в присутствии таких органических растворителей, как ацетон [2], без использования ферментов и хроматографического разделения [1].

Недостатки этого известного способа заключаются в недостаточно высоком выходе обогащенного фруктозой сиропа и не высоком относительном содержании фруктозы в нем. Технический результат предложенного позднее способа с использованием изопропанола заключается в увеличении выхода обогащенного фруктозой сиропа и относительного содержания фруктозы в нем [3].

Получение исходного глюкозно-фруктозного сиропа из сахарозы, путем кислотного гидролиза сопровождается разложением глюкозы и фруктозы до токсичного для человека 5-гидроксиметилфурфура (5-ГМФ). Его содержание в пищевых продуктах регламентируется органами здравоохранения. Содержание 5-ГМФ в пищевых продуктах ограничено: в фруктовых и овощных соках – не более 20 мг/л (мг/кг), для апельсинового и грейпфрутового сока – не более 10 мг/л, в соковой продукции для детского питания – не более 20 мг/л, а в меде не должно превышать 25 мг/кг (N 178-ФЗ «Технический регламент на соковую продукцию из фруктов и овощей», СанПиН 2.3.2.1078-01, СанПиН 2.3.2.2650-10). Целью данной работы является исследование влияния условий разделения инвертного сиропа и получения обогащенных фруктозой сиропов на содержание 5-ГМФ, разработка метода очистки сиропов от 5-ГМФ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разделение инвертного сиропа проводили путем введения в него ацетона [2] и изопропанола [3].

Исходный инвертный сироп представляет собой 52,6-56,5 мас.% сухих веществ углеводного состава: 18,4-20,6 % сахарозы; 36,7-40,6 % фруктозы; 41,0-42,4 % глюкозы к массе сухих веществ; pH 2,8.

В исходный инвертный сироп добавляли ацетон в количестве 150 % к массе сиропа, перемешивали при температуре 20 °С, отстаивали и разделяли образовавшиеся две фазы, затем их упаривали под вакуумом при температуре 18-60 °С до содержания сухих веществ примерно 80 %. Получали из органической (верхней) фазы сироп обогащенный фруктозой, а из водной (нижней) фазы сироп

обогащенный глюкозой. Таким образом, органическая фаза обогащается фруктозой, а водная – обедняется.

Разделение исходного инвертного сиропа путем введения изопропанола проводили следующим образом: изопропанол добавляли в количестве 200 % к массе сиропа, перемешивали при температуре 20 °С, охлаждали до температуры 2 °С, отстаивали в течение 10-18 дней до образования кристаллов, отделяли образовавшиеся кристаллы глюкозы от жидкой фазы. Затем кристаллы высушивали и растворяли в воде до содержания 80 % сухих веществ. Получали из кристаллической фазы сироп обогащенный глюкозой. Жидкую фазу разделили на органическую и водную, для исследования распределения 5-ГМФ между фазами. Фазы упаривали под вакуумом при температуре 20-72 °С.

Качественный анализ состава полученных сиропов проводили с помощью метода бумажной хроматографии [4]. Для хроматографии использовалась бумага марки Munk Tell Chrom – Paper, FN1, 150 г/м². Для разделения сахаров применяли следующие смеси растворителей: н-бутанол – уксусная кислота – вода (6:2:3); н-бутанол – этанол – вода (6:3:2); н-бутанол – диоксан – вода (4:4:1).

Проявляли хроматограммы резорциновым и анилиновым проявителями. С резорцином реагирует фруктоза, сахароза, давая розово-красную окраску. С анилином образуют темно-серые пятна глюкоза и сахароза.

На рисунке 1 представлены хроматограммы одного и того же сиропа в разных системах растворителей проявленных резорциновым проявителем. Разделение, сахаров обеспечивает только система растворителей н-бутанол – этанол – вода.

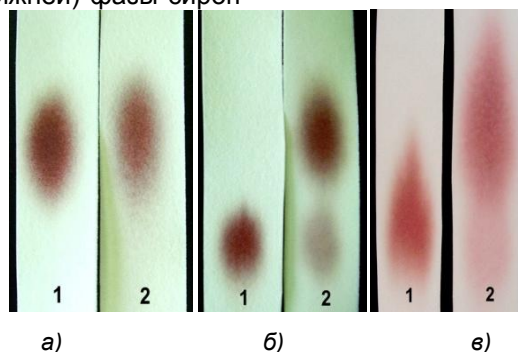


Рисунок 1 - Хроматография сиропа в разных системах растворителей: а) н-бутанол – уксусная кислота – вода; б) н-бутанол – этанол – вода; в) н-бутанол – диоксан – вода. 1 – стандартный раствор сахарозы (свидетель); 2 – исследуемый сироп

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Качественный анализ сиропов, полученных путем разделения ацетоном и изопропанолом

показал, что все сиропы и кристаллическая фаза содержат фруктозу, глюкозу и сахарозу, за исключением сиропа из органической фазы (разделение изопропанолом, рисунок 2).

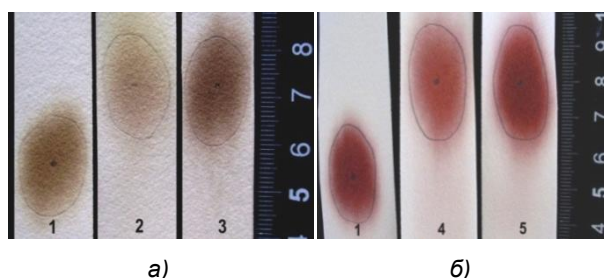


Рисунок 2 - Хроматография сиропа, полученного из органической фазы (разделение изопропанолом): а) резорциновый проявитель; б) анилиновый проявитель; 1 – стандартный раствор сахарозы; 2 – сироп в резорциновом проявителе; 3 – стандартный раствор фруктозы; 4 – сироп в анилиновом проявителе, 5 – стандартный раствор глюкозы

Количественное определение сахаров определяли методом капиллярного электрофореза с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель». В таблице 2 и 3

представлены экспериментальные данные по количественному соотношению сахаров в полученных сиропах.

Таблица 2 - Экспериментальные данные по количественному соотношению сахаров в сиропах, полученных путем разделения ацетоном

Сиропы	Доля СВ перешедшая в сироп, %	Фруктоза, %	Глюкоза, %	Сахароза, %
Исходный	100	40,6	41,0	18,4
Сироп из органической фазы	6,0	52,5	41,9	5,5
Сироп из водной фазы	75,3	37,5	42,0	20,5

Таблица 3 - Экспериментальные данные по количественному соотношению сахаров в сиропах, полученных путем разделения изопропанолом

Сиропы	Доля СВ перешедшая в сироп, %	Фруктоза, %	Глюкоза, %	Сахароза, %
Эксперимент 1				
Исходный	100	40,6	41,8	17,6
Сироп из органической фазы	26,9	52,7	47,3	0
Сироп из водной фазы	41,7	39,3	42,0	17,7
Сироп из кристаллической фазы	17,6	20,3	69,3	10,4
Эксперимент 2				
Исходный	100	36,7	42,4	20,9
Сироп из органической фазы	18,8	47,7	49,6	2,7
Сироп из водной фазы	50,0	40,3	47,3	12,4
Сироп из кристаллической фазы	14,6	20,1	69,1	11,8
Эксперимент 3				
Исходный	100	38,8	41,0	20,2
Сироп из органической фазы	19,2	53,3	45,4	1,3
Сироп из водной фазы	52,6	38,5	35,0	26,5
Сироп из кристаллической фазы	11,3	17,7	72,2	10,1

ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ПРОДУКТЫ ПИТАНИЯ

В результате разделения инвертного сиропа ацетоном сироп из органической фазы обогатился фруктозой на 11,9 %. Выход такого сиропа невелик, в органическую фазу перешло 6,0 % сухих веществ.

Разделение же инвертного сиропа путем введения изопропанола более перспективен в практическом применении, если увеличить выход кристаллической глюкозы и тем самым, получать из жидкой фазы высокообогащенный фруктозой сироп.

Сиропы, полученные из органических и водных фаз, различаются по цвету. Сиропы из органических фаз намного темнее. Потемнение сиропа в процессе упаривания указывает на интенсивное образование продуктов разложения сахаров, в том числе 5-ГМФ. В таблице 4 представлены данные по количественному содержанию 5-ГМФ и приведены значения pH.

Таблица 4 - Содержание 5-ГМФ и pH сиропов

Сироп	Макс. T _{упаривания} , °C	ГМФ, мг/кг	pH
Разделение ацетоном			
Исходный сироп	–	49,2	2,75
Сироп из органической фазы	60	759	1,82
Сироп из водной фазы	57	9,6	4,1
Разделение изопропанолом			
Эксперимент 1			
Исходный сироп	–	35,5	2,8
Сироп из органической фазы	72	2121	2,2
Сироп из водной фазы	67	29,4	3,6
Эксперимент 2			
Исходный сироп	–	49,2	2,8
Сироп из органической фазы	50	470	2,3
Сироп из водной фазы	50	10,5	3,8
Эксперимент 3			
Исходный сироп	–	49,6	2,8
Сироп из органической фазы	52	324	2,24
Сироп из водной фазы	50	8,6	3,9

Определение 5-ГМФ [5] показало, что как и предполагалось, в сиропах, полученных из органических фаз, содержится большое количество 5-ГМФ 324-2121 мг/кг. Влияние на накопление может оказывать продолжительность и максимальная температура упаривания, а так же значение pH сиропа. Сироп из водной фазы содержит меньшее количество 5-ГМФ по сравнению с исходным сиропом, следовательно, 5-ГМФ экстрагируется в органическую фазу.

Таким образом, условия разделения инвертного сиропа органическими растворителями положительно влияют на накопление токсичного 5-ГМФ, что отрицательно влияет на качество получаемых сиропов и ограничивает их применение в пищевой промышленности. Такие сиропы нуждаются в очистке от 5-ГМФ.

Нами были проведены эксперименты по очистке сиропов, полученных из органических фаз, от 5-ГМФ экстракцией этилацетатом.

В связи с высокой вязкостью сиропа (80 % сухих веществ, количество 5-ГМФ 470 мг/кг), его разбавляли примерно до 25 % сухих веществ. Экстракцию проводили при 18 °C. Этилацетат добавляли в соотношении 1:1, перемешивали и по истечении каждых 30 минут отбирали пробу. На рисунке 3 представлен график изменение концентрации 5-ГМФ от продолжительности экстракции. Проводить экстракцию более 30 минут одной и той же порцией этилацетата не имеет смысла, так как концентрация ГМФ практически не меняется. Таким образом, было принято решение провести дробную экстракцию.

В результате дробной экстракции (рисунок 4) количество 5-ГМФ снизилось практически в 10 раз.

ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ПРОДУКТЫ ПИТАНИЯ

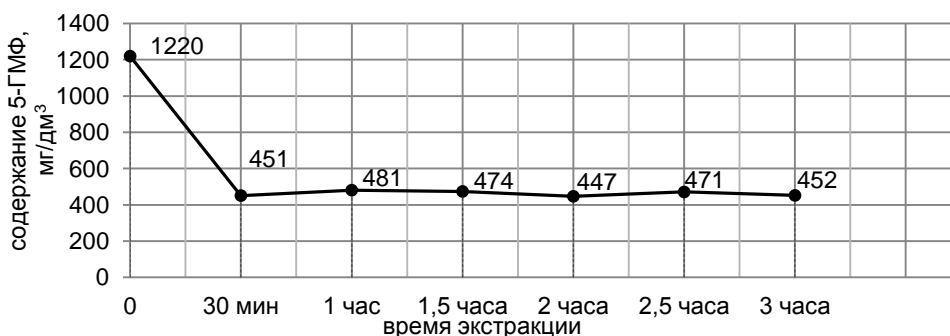


Рисунок 3 - График зависимости изменения 5-ГМФ от продолжительности экстрагирования одной порцией этилацетата



Рисунок 4 - График зависимости изменения 5-ГМФ в процессе дробной экстракции этилацетатом

После экстракции сироп упарили до содержания СВ 83,6 %, количество ГМФ в сиропе составило 71 мг/кг сиропа. Количество ГМФ снизилось в 6,6 раз.

Содержание сахаров в этилацетате проверяли методом бумажной хроматографии и на капиллярном электрофорезе. На хроматограммах, проявленных аналиновым и резорциновым проявителями, сахара не проявились. На электрофореграмме отсутствуют пики. Сахара в этилацетате отсутствуют. Таким образом, метод очистки сиропа этилацетатом эффективен, потери сахаров при очистке исключаются.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при разделении инвертного сиропа органическими растворителями 5-ГМФ экстрагируется в органическую фазу и в процессе упаривания органической фазы его количество резко возрастает.

2. Лимонная кислота так же частично экстрагируется в органическую фазу, о чем свидетельствует низкий pH сиропа.

3. Метод разделения инвертного сиропа изопропанолом перспективен и может иметь практическое применение, при увеличении выхода кристаллической фазы и применении методов очистки от 5-ГМФ сиропов из органической фазы.

Нами предложен низкотемпературный способ очистки сиропов с высоким содержанием 5-ГМФ, путем экстракции этилацетатом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данильчук Ю.В. Технология пищевых высокофруктозных сиропов из сахарной свеклы [Текст], диссертация канд. техн. наук / Данильчук Юлия Валерьевна; «Московский государственный университет пищевых производств» – Москва, 2006. – 185 с.
2. Патент 2297457 Российской Федерации, МПК С13К 3/00, С13К 11/00. Способ разделения глюкозно-фруктозного сиропа [Текст] / В.П. Данильчук, Ю.В. Данильчук, Ю.И. Сидоренко. - № 2005133881/13, заявл. 02.11.2005; опублик. 20.04.2007. Бюл. №11 – 4 с.
3. Патент 2347818 Российской Федерации, МПК С13К 3/00, С13К 11/00. Способ получения фруктозосодержащего сиропа [Текст] / В.П. Данильчук, Ю.В. Данильчук, Н.Д. Лукин. - № 2007138231/13, заявл. 16.10.2007; опублик. 27.02.2009. Бюл. № 6 – 4 с.
4. Починок Х.Н. Методы биохимического анализа растений [Текст] / Х.Н. Починок – Киев: «Наукова думка», 1976. – 326 с.: ил.
5. Заявка 102004050209 Германия МПК8 G 01 N 33/02. Mittel und Verfahren zum Nachweis von Furfuralen [Текст] / Wagner Berthold, Beil-Seidler Stefanie - № 102004050209.9; Заявл. 15.10.2004; Опублик. 20.04.2006.