

УДК 665.1:54.05:542

Зенкина Е.В., Демидов И.Н., Эбралидзе И.И.

ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ УКРАИНЫ

Исследованиям неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) посвящено большое количество работ [1]. Однако наиболее исследованными НПАВ остаются сложные эфиры жирных кислот и глицерина (моно- и диацилглицерины) [2], сложные эфиры жирных кислот и сорбита (спены)[3], этоксилированные сложные эфиры жирных кислот и сорбита (твины) [4], а также простые эфиры полиэтиленоксида и жирных спиртов [5].

Тем не менее, химия липидов рассматривает 4 основных класса веществ, которые могут являться НПАВ:

- 1) ацилполиолы – сложные эфиры жирных кислот и многоатомных спиртов (в том числе, глицерина, сорбита и сахаров);
- 2) алкилполиолы – простые эфиры высших жирных спиртов и многоатомных спиртов;
- 3) липопептиды (или ацилпептиды) – вещества, содержащие небольшую пептидную цепь, соединенную с жирной (часто гидрокси-) кислотой;
- 4) гликолипиды – простые эфиры гидроксикислот и сахаров.

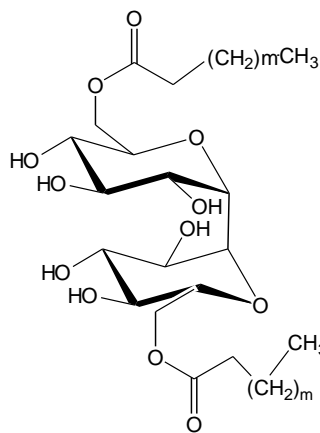


Рисунок 1 – Эфир трегалозы

Представители каждого класса по-своему уникальны, однако их широкое применение было ещё до недавнего времени сильно ограничено сложностью получения индивидуальных веществ путём классического химического синтеза.

В последнее время появилось достаточно много публикаций описывающих получение тех или иных представителей липидных НПАВ с помощью альтернативных ферментных технологий. Так эфиры трегалозы (Рис.1), относящиеся к ацилполиолам, могут быть выделены из внеклеточных жидкостей актиномицетов *Mycobacterium*, *Corynebacterium* и *Brevibacterium* [6].

Софоролипиды (рис. 2) и рамнолипиды, представители гликолипидов, могут быть получены при использовании соответственно *Candida* и *Pseudomonas* [7,8].

Гидрофильная часть липопептидов обычно содержит от четырёх до восьми аминокислот, образующих соответственно от одного до двух полных витка в α -спирали. Эта вторичная структура пептидов не только препятствует коагуляции, но и обычно образует трёхмерный каркас, структурирующий водную фазу эмульсии. Наиболее распространённый представитель

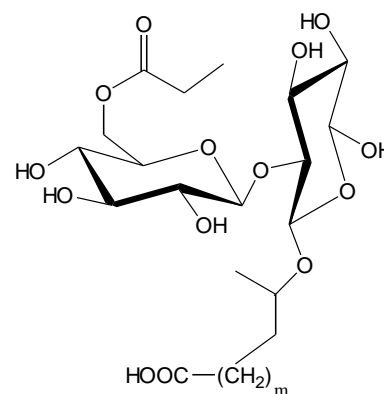


Рисунок 2 – Софоролипид

липопептидов, сурфактин, получают в США в промышленных масштабах, используя *Bacillus subtilis* [9]. Наиболее значимым преимуществом биотехнологических методов получения НПАВ является возможность получения химически чистых продуктов без использования таких растворителей как диметилформамид (ДМФА) или диметилсульфоксид (ДМСО). Ещё в ранних исследованиях жирсахаров остаточные количества ДМФА были признаны неопасными для здоровья человека, что позволило применять такие ацилполиолы, как эфиры жирных кислот и сахарозы в косметической, пищевой и фармацевтической промышленности [10].

Тем не менее, поиск других, менее токсичных растворителей для использования в химическом синтезе ацилполиолов является очень актуальным.

Полиэфиры сахарозы и насыщенных жирных кислот не являются ПАВ и используются в качестве пищевых жирозаменителей [11]. Эти эфиры практически не гидролизуются в желудочно-кишечном тракте, их энергетическая ценность равна нулю. Это даёт возможность использовать полиэфиры в производстве низкокалорийных продуктов. Моно- ди- и триацилгликозиды являются НПАВ. Они, как и полигликозиды, являются безкалорийными продуктами. В данной статье описывается процесс получения НПАВ на основе моно- ди- и триолеилсахарозы.

Выбор жирнокислотного остатка в данном случае не влияет на пищевую ценность. Тем не менее, выбор жирнокислотного остатка имеет большое значение, т.к. он влияет как на гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ), так и на сроки хранения НПАВ. Насыщенные жирные кислоты меньше подвержены окислению, однако и они, и продукты на их основе часто твёрдые при комнатной температуре вещества. Для использования эмульгаторов на основе пальмитиновой и стеариновой кислот, их необходимо предварительно расплавлять, что ограничивает возможности их применения в современных энергосберегающих технологиях. Полиненасыщенные жирные кислоты, напротив, дают жидкие при комнатной температуре продукты. Недостатком таких продуктов является их достаточно быстрое окисление. Поэтому нами в качестве жирнокислотного остатка был выбран компромиссный вариант - мононенасыщенная олеиновая кислота. Источником химически чистой олеиновой кислоты долгое время служило дорогое оливковое масло. Однако в настоящее время в Украине выведен новый сорт подсолнечника «Эней», жирнокислотный состав которого отличается повышенным (около 90%) содержанием олеиновой кислоты [12]. Масло, полученное из этого сорта подсолнечника методом холодного прессования, было использовано в качестве источника олеиновой кислоты.

Сахар также является крупнотоннажным продуктом, традиционно выпускаемым в Украине. Внедрение результатов работ Л.Л. Товажнянского с сотрудниками по оптимизации сахарного производства [13] на многих заводах Украины приводит к значительному снижению себестоимости сахара, и этот продукт становится особенно привлекательным в качестве сырья для НПАВ.

Разработанный в ходе данной работы процесс получения НПАВ на основе моно- ди- и триолеилсахарозы включает следующие стадии:

- получение натриевых мыл олеиновой кислоты из семян подсолнечника сорта «Эней»;
- получение хлорангидрида олеиновой кислоты;
- этрификация сахарозы олеил хлоридом.

Натриевые мыла получали по следующей методике: 100 г масла подсолнечника «Эней» омыляли кипячением 40 мл 50 %-ного раствора NaOH с добавлением 20 мл этанола. После полного омыления (получения твёрдой белой массы) продукт переكري-

стализовывали для удаления избытка гидроксида натрия. Для этого его переносили в двухлитровую колбу и растворяли в 250 мл технического этанола. После полного растворения продукта в колбу добавляли 1 л технического ацетона. При этом раствор мутнел из-за выпадения в осадок олеата натрия. Колба оставлялась на ночь при 0 °С. После чего чистый олеат натрия отфильтровывали и высушивали при 30 °С под вакуумом. Выход олеата натрия составил 95 % от теоретического.

Олеоил хлорид получали по следующей методике: 73 г (0,24 моль) олеата натрия помещали в 2 л трехгорлую колбу, оснащенную магнитной мешалкой, обратным холодильником, делительной воронкой на 100 мл и устройством для продувания инертным газом. В колбу добавляли 850 мл дихлорметана, несколько кристалликов хлорида натрия, включали мешалку и продували азотом. Оксалил хлорид в количестве 33 г (0,26 моль) разбавляли 33 мл дихлорметана и переносили в делительную воронку. Раствор оксалил хлорида прикапывали к раствору олеата натрия в течение трех часов при перемешивании и продувании азотом, после чего мешалку отключали и реакционную смесь оставляли на ночь. На следующий день выпавшие кристаллы хлорида натрия отфильтровывали на Шотт-фильтре, а раствор упаривали досуха под вакуумом на роторно-плёночном испарителе при 60 °С. Выход олеоил хлорида, желтой маслянистой жидкости с острым запахом, составил 90 %.

Классический способ получения моно- и диацил сахарозы для последующего использования в качестве эмульгаторов и антиразбрызгивателей маргариновых эмульсий предложен в начале 60-х [14] и внедрён в производство в 1967 году [15], Однако он не получил широкого распространения именно из-за использования в технологическом процессе ДМФА. В последнее время появились сведения о возможности этерификации сахарозы октаноил хлоридом в водной среде [16]. Именно эта методика и была использована и модифицирована для получения моноолеоил сахарозы. В работе [16] показано, что оптимальными условиями этерификации сахарозы в водной фазе для получения ПАВ являются: рН 10, исходная концентрация сахарозы в растворе 40 %, молярное соотношение сахароза: октаноил хлорид 1:0,25 время реакции 1 час и температура 15 °С. Выход монооктаноил сахарозы при этом составляет 12 %. Увеличение времени реакции ведёт к увеличению количества полиэфиров сахарозы. Это может быть объяснено тем, что при классическом щелочном катализе константы скорости этерификации сахарозы возрастают в ряду: сахароза < моноэфир < диэфир < триэфир.

Для получения оптимальных условий этерификации сахарозы олеоил хлоридом нами был использован полный факторный эксперимент. Факторами варьирования были время реакции, температура и рН. В результате анализа полученной математической модели найдены следующие оптимальные условия: время реакции – 180 минут, температура 1 °С и рН 8. Результаты эксперимента, проведенного при этих условиях, совпадают с предсказанными по модели. Выход моноолеоил сахарозы составил 62 %. Данные результаты позволяют рекомендовать следующую методику получения моноолеоил сахарозы: 50 г (147 ммоль) сахарозы растворяли в 75 мл воды и добавляли при перемешивании 10М раствор гидроксида натрия до рН 8. К полученному раствору в течение 1 часа прикапывали 12,2 мл (37 ммоль) олеоил хлорида. Контроль протекания реакции проводили методом отбора проб и экспресс-хроматографированием в тонком слое. В качестве элюента использовали систему хлороформ: этанол: ацетон: вода в соотношении 14:5:5:1. При этом индексы удержания составляют: для три- и полиолеоил сахарозы $R_f=0,7-0,9$; для диолеоил сахарозы $R_f=0,5$; для моноолеоил сахарозы $R_f=0,35$. После нейтрализации реакционной смеси 0,5М раствором соляной кислоты ацилполиолы трижды экстрагировали 30 мл 1-бутанола. После удаления растворителя под вакуу-

мом общий выход продукта (смеси моно-, ди-, три- и полиолеоил сахарозы) составил 78 %.

Таким образом, в результате технико-экономических исследований было установлено, что в промышленности Украины на сегодняшний день существует большая потребность в НПАВ. Тем не менее, собственного производства НПАВ в Украине нет, что ведёт к экспорту НПАВ. Модернизация действующих и развитие новых, энергосберегающих и экологически более безопасных технологий НПАВ является приоритетной задачей, т.к. позволит создать свою промышленную базу поверхностно-активных веществ на основе украинского возобновляемого сырья. Внедрение таких технологий в производство создаст дополнительные рабочие места, послужит дополнительным источником поступлений в бюджет Украины. В данной работе в рамках одного из приоритетных направлений в области совершенствования технологии поверхностно-активных веществ разработан новый процесс получения НПАВ, относящихся к классу ацилполиолов. Впервые предложен процесс получения ПАВ путём этерификации сахарозы олеоил хлоридом в водной среде. Традиционно этот процесс осуществляется в токсичном и высококипящем ДМФА, удаление которого из реакционной смеси производится энергоёмкой лиофилизацией (криогенной выпаркой). Таким образом, новый процесс является менее энергоёмким и более экологически безопасным. Дальнейшее совершенствование разработанного процесса позволит создать технологию получения НПАВ на основе возобновляемого сырья Украины.

Литература

1. Shinoda K., Carlsson A., Lindman B. On the importance of hydroxy groups in the polar headgroup of nonionic surfactants and membrane lipids// *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1996, Vol. 64, pp. 253-271
2. Зенкина Е.В., Османова О.В., Демидов И.Н., Эбралидзе И.И. Использование подсолнечника сорта «Эней» для получения моноолеоил глицеринов// *Вестник НТУ «ХПИ»*, 2004, с.35-42
3. Ratnayake, W. M. N.; Plouffe, L.; Hollywood, R.; L'Abbe, M. R.; Hidiroglou, N.; Sarwar, G.; Mueller, R. Influence of sources of dietary oils on the life span of stroke-prone spontaneously hypertensive rats// *Lipids*, 2000, Vol. 35, N4, pp. 409-420
4. Dalgleish, Douglas G.; Srinivasan, Magesh; Singh, Harjinder. Surface Properties of Oil-in-Water Emulsion Droplets Containing Casein and Tween 60// *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1995, Vol. 43, N9, pp. 2351-2355
5. J.Wu, Y. Xu, T. Dabros, H. Hamza. Development of a method for measurement of relative solubility of nonionic surfactants // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2004, Vol. 232, pp. 229-237
6. Haferburg D, Hommel R, Claus R, Kleber H-P. Extracellular microbial lipids as biosurfactants. *Adv Biochem Eng / Biotechnol*, 1986; 33:53-93
7. Weber L., Stach J., Haufe G., Hommel R., Kleber H-P. Elucidation of the structure of an unusual cyclic glycolipid from *Torulopsis apicola*// *Carbohydrate Res.*, 1990, Vol. 206, pp.13-19.
8. Guerra-Santos L. H., Kappeli O., Fiechter A. Dependence of *Pseudomonas aeruginosa* continuous culture biosurfactant production on nutritional and environmental factors// *Appl Microbiol Biotechnol.*, 1986; Vol. 24, pp. 443-448.

9. Sen R., Swaminathan T. Application of response-surface methodology to evaluate the optimal environmental conditions for the enhanced production of surfactin// *Appl Microbiol Biotechnol.*, 1997, Vol. 47, pp. 358-363

10. Nobile, L.; Martinuzzi, C. Fatty acid esters of sucrose. Итальянский патент № IT 650389, 1962.

11. Akoh, C. C.; Swanson, B. G. Synthesis and properties of alkyl glycoside and stachyose fatty acid polyesters // *JAOCs*, 1989, Vol. 66, № 9, pp. 1295-301.

12. Демидов І. М., Зенкіна О.В. Особливості одержання саломасів з високоолеїнової олії// *Вестник Национального технического университета «ХПИ»*, 2003, №14, с.15-18

13. ТОВАЖНЯНСКИЙ Л.Л., КАПУСТЕНКО П.А., УЛЬЕВ Л.М., БОЛДЫРЕВ С.А. Тепловая интеграция и энергосбережение в сахарной промышленности // *Вестник НТУ "ХПИ"*, Вып. 9. Т. 1.– Харьков, НТУ "ХПИ", 2002.– С. 94-105.

14. Меннинг А.Р. Жирсахара как эмульгаторы и антиразбрызгиватели для маргариновых эмульсий// *Тр. ВНИИЖ*, 1963, вып. XXIV, с. 154-161

15. Меннинг А.Р., Фарбман Л.С., Леонтьева В.П., Игнатъева Т.И.// *Получение дистеарата сахарозы в опытно-производственных условиях* // *Тр. ВНИИЖ*, 1967, вып. XXVI, с. 330-335.

16. Wernicke A., Belniak S., Thévenet S., Descotes G., Bouchu A. and Queneau Y. Synthesis of sucrose carbonates in aqueous medium// *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1998, Vol. 7, pp. 1179-1182

УДК 665.1:54.05:542

Зенкіна О.В., Демидов І.М., Ебралідзе І.І.

ПРОЦЕС ОТРИМАННЯ НЕІОНОГЕННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА ОСНОВІ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ УКРАЇНИ

Запропоновано новий процес отримання композиції неіоногенних поверхнево-активних речовин (НПАР) на основі моноолеоїл сахарози. Нова методика етерифікації сахарози олеоїл хлоридом в водній фазі дає можливість уникнути використання диметилформаміду. Подальше удосконалення процесу дасть можливість розробити технологію отримання НПАР з української сировини, що поновлюється.