

Monoglycerider – deres fremstilling og anvendelse

Monoglycerider er de mest anvendte emulgatorer i fødevarerindustrien. De har mange forskellige funktioner afhængig af produkttype og –sammensætning. Her beskrives fremstillingsmetoder og anvendelsesområder

Af Lars Wiebe, G5LW@danisco.dk og Niels Krog, G8NK@danisco.dk, Danisco Cultor

Når man modtager undervisning i kemi på en højere læreanstalt, er monoglycerider ikke det, der står forrest i lærebogen over emner, der forelæses i. Der omtales for det meste kun triglycerider og deres opbygning, som estre af glycerol, hvor hver hydroxylgruppe er forestret med en fedtsyre.

En fedtsyre er typisk omtalt som en fedtsyre i den homologe række fra C_6 til C_{22} . Carboxylsyrene vil typisk være mættede eller umættede med 1 til 3 dobbeltbindinger.

De forskellige typer estre, der kan tænkes dannet af glycerol og fedtsyrer, fremgår af nedenstående, hvor man ved forestring med en fedtsyre får et monoglycerid. Fedtsyren kan være placeret i 1-stillingen (forestring på den primære hydroxylgruppe) eller 2-stillingen, hvor forestringen sker på den sekundære hydroxylgruppe.

Sker der en forestring med to fedtsyrer, dannes der et diglycerid, hvor syregrupperne kan sidde i 1,2-positionerne eller 1,3-positionerne.

I tilfælde af et triglycerid er der kun en mulighed. Alle hydroxygrupper er forestret med en carboxylsyre.

Dette virker umiddelbart meget simpelt, men ser man på variationen af fedtsyrer i de naturligt forekommende fedtsyrer, så vil der ikke alene være tale om regio-isomere stoffer, men også om blandinger af forskellige stoffer, hvor variationsbredden er forårsaget af de forskellige naturligt forekommende fedtsyrer.

Figur 1 giver nogle eksempler på glycerider med forskellig forestringsgrad. I det aktuelle eksempel er benyttet n-octadecansyre, nok bedre kendt som stearinsyre.

Tabel 1 viser, hvor stor variation der er på fedtsyre-sammensætningen i naturligt forekommende triglycerider. Man bemærker endvidere, at langt de fleste typer triglycerider, der benyttes i denne sammenhæng er af vegetabilsk oprindelse.

Et monoglycerid kan principielt fremstilles på fire måder:

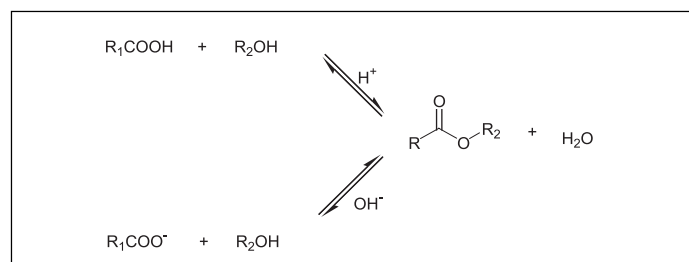
- Ved direkte forestring af glycerol med en carboxylsyre (fedtsyre)
- Ved transesterification af et triglycerid med glycerol
- Ved transesterification af en fedtsyreester med glycerol
- Acylering af glycerol med et syrechlorid eller et anhydrid

Her omtales kun de to første metoder, som er de industrielt mest anvendte.

Direkte forestring

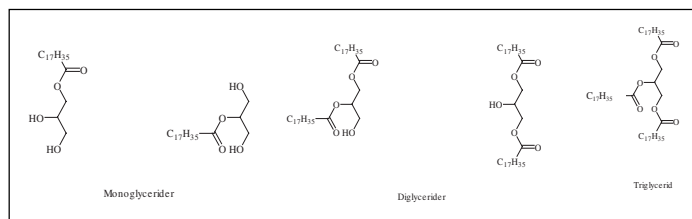
Normalt når man taler om forestring, så menes der oftest en syrekatalyseret forestring. Benyttes der base, så taler man om en basisk hydrolyse, måske bedre kendt som en forsæbning. Sæbe fremstilles netop ved basisk hydrolyse af fedtstoffer. Der er næppe mange, som i den situation tænker på, at den basiske hydrolyse i virkeligheden er en ligevægtsreaktion. Det er naturligt, da der oftest er betydelige mængder vand til stede. Findes vandet kun i beskedne mængder og fjernes det i samme takt, som det dannes, så fås en basekatalyseret forestring¹, hvor den mest almindelige mekanisme er $B_{AC}2$

Mekanismen kan beskrives på følgende måde (figur 2):



Figur 2. Den syre-/basekatalyserede forestring.

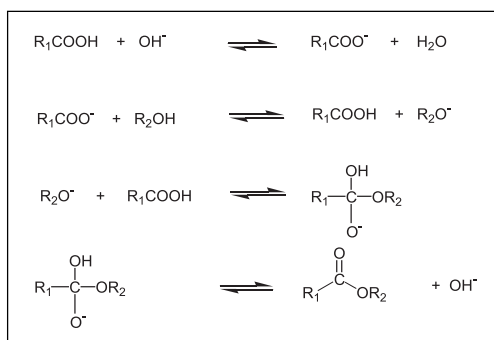
I figur 3 er princippet i den basekatalyserede forestring vist. Det fremgår tydeligt, at der er tale om ligevægte. Den første reaktion er en reaktion mellem den benyttede base, der kan være natriumhydroxid i katalytiske mængder og carboxylsyren,



Figur 1. Strukturformler for mono-, di- og triglycerider.

	C_8	C_{10}	C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{18}	C_{18-1}	C_{18-2}	C_{22-1}
	Caprylic	Capric	Lauric	Myristic	Palmitic	Stearic	Oleic	Linoleic	Eruic
Svinefedt					27.0	13.5	43.5	10.5	
Talg					25.0	21.5	42.0	3.0	
Soja					11.5	4.0	24.5	53.0	
Raps, lav eruca					4.5	1.5	46.4	21.5	12.2
Raps, høj eruca					3.5	0.9	12.7	13.9	52.7
Palmekerne	2.5	5.0	48.5	17.5	10.5	1.5	12.5	2.0	
Kokos	6.5	6.0	49.5	19.5	8.5	2.0	6.0	1.5	
Solsikke				0.5	7.0	5.0	19.5	67.5	
Palme				1.5	45.0	2.5	74.0	9.0	

Tabel 1. Fedtsyrebasis for monoglycerider.



Figur 3. Den basekatalyserede forestring.

hvorved der dannes vand. Den dannede carboxylation indgår i en ligevægt med alkoholen og danner alkoholationen, der danner det tetraedriske intermediat, som henfalder til esteren og en hydroxylion. Fjernes det indgående vand kontinuert, er den resulterende reaktion dannelse af esteren.

Denne reaktion benyttes i stor skala til forestring af alkoholer med fedtsyrer. Med alkohol menes der typisk glycerol eller f.eks. sorbitolderivater.

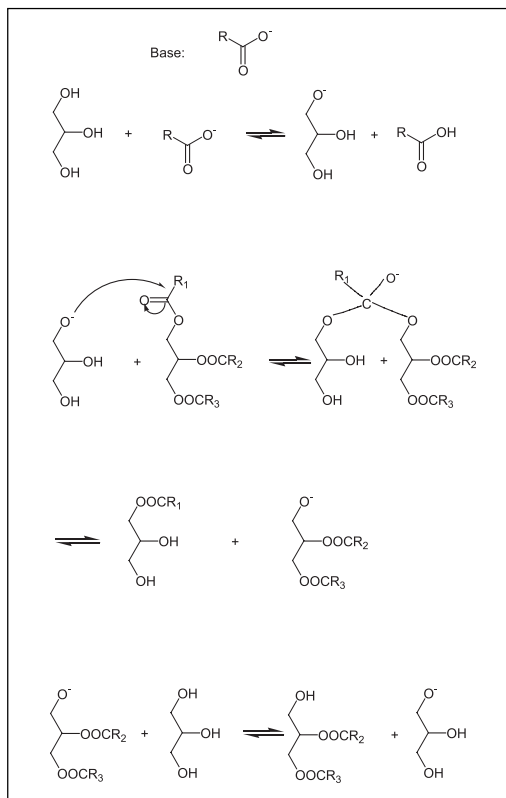
Reaktionen stoppes, når der ikke kan afdestilleres mere vand, og når restindholdet af fedtsyre er lavt f.eks. ved et St < 1².

Omestring af triglycerider

Triglycerider kan f.eks. omestres med glycerol i nærvær af en basisk katalysator. Reaktionen er i princippet den samme, som gør sig gældende for den basekatalyserede forestring, blot er den sure komponent ikke en fedtsyre, men derimod en alkohol-gruppe i glycerolmolekylet.

Et andet forhold, der kendetegner reaktionen, er, at der ikke dannes flygtige produkter, som følge af hovedreaktionen. Der dannes biprodukter, som f.eks. propenal, der er et kendt biprodukt fra opvarmning af triglycerider. Det sker også i alle husholdninger, hvor der laves mad, der involverer fedtstoffer. Reaktionsvejen er vist i figur 4.

∩



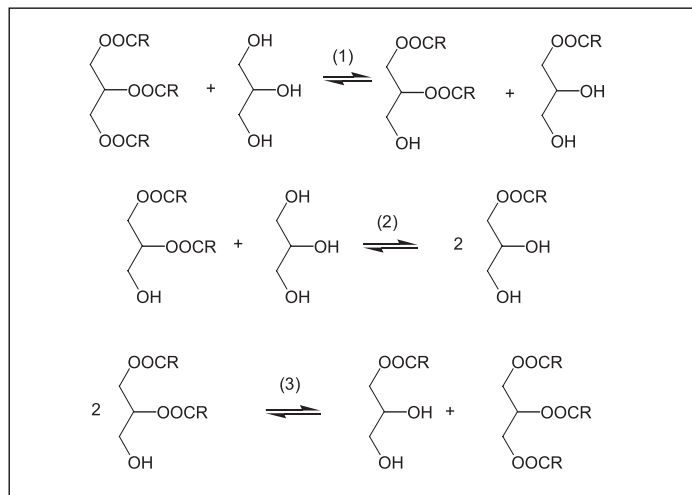
Figur 4.

Den benyttede base, som kan være natriumhydroxid vil hurtigt angribe et molekyle triglycerid og danne et molekyle natriumcarboxylat, f.eks. natriumstearat eller natriumpalmitat. Det er den initiale reaktion inden den egentlige omeststringsreaktion indtræder. Reaktionen, som er trivial, er ikke vist.

Figur 4 viser princippet i transesterifikationen med glycerol. Reaktionen stopper ikke ved dannelse af et diglycerid. Dette diglycerid kan også reagere med et molekyle glycerol og danne to molekyler monoglycerid.

Endelig er der også den mulighed, at to molekyler diglycerid reagerer med hinanden og danner et molekyle monoglycerid og et molekyle triglycerid.

Samlet ser det endelige reaktionsmønster ud som på figur 5.



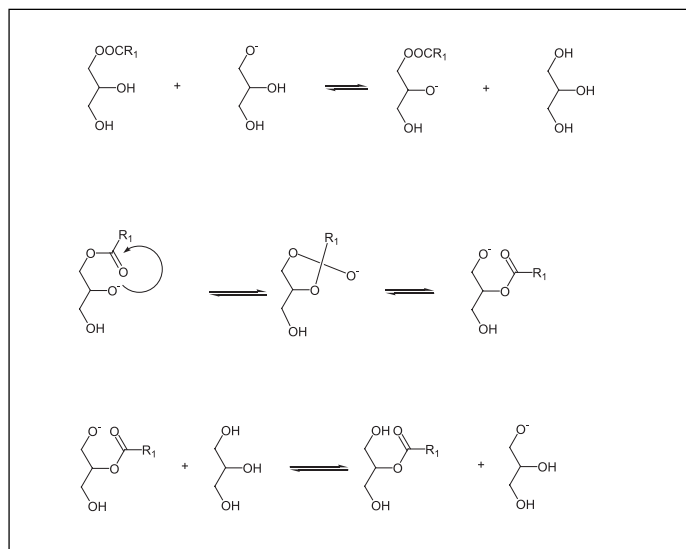
Figur 5. Monoglyceridlige vægte.

Af figur 5 fremgår det, at der er tale om adskillige parallelle reaktioner, som alle indgår i det samlede reaktionsbillede. Lægges hertil antallet af forskellige fedtsyrer, der kan optræde, da de er naturlige komponenter i de benyttede triglycerider, er det åbenbart, at der på én gang er tale om ret simple men alligevel komplicerede reaktioner.

Både den basekatalyserede forestring og den tilsvarende transesterifikation benyttes teknisk i stor stil.

Det er udelukkende slutproduktet, der afgør, hvilken reaktionsvej, der vælges. Er det afgørende, at der kun indgår en bestemt carboxylsyre, benyttes forestringsmetoden. Er det mindre kritisk med dette forhold, så vil det være transesterifikationen, der er den dominerende og foretrukne reaktion.

Når der først er dannet et molekyle monoglycerid, er der mulighed for, at det kan reagere intramolekylært. Ved denne



Figur 6. 1,2-omlejring af monoglycerider.

reaktion sker der en acylvandring fra C_1 til C_2 så 1-monoglyceridet bliver til 2-monoglyceridet (figur 6).

På samme måde kan 1,2-diglyceridet omlejres til 1,3-diglyceridet.

Reaktionen mellem et triglycerid og glycerol forløber uendeligt langsomt ved stuetemperatur, men meget villigt ved forhøjet temperatur. Det betyder, at jo højere reaktionstemperaturen er, jo hurtigere forløber reaktionen.

Kortvejsdestillation

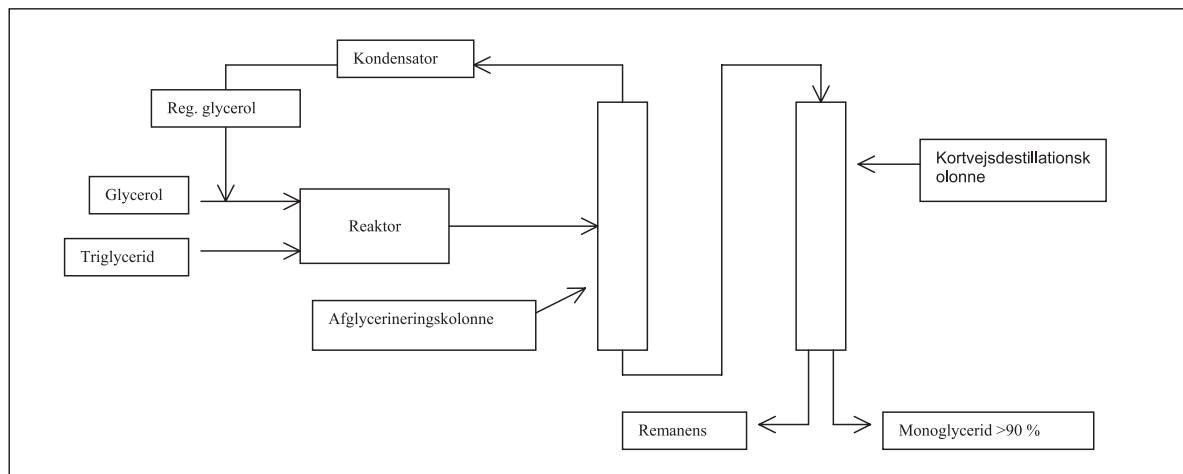
Reaktionsblandingen kan naturligvis benyttes, som den er, men hovedproduktet er det destillerede monoglycerid.

Monoglycerider er i sagens natur meget højt kogende stoffer, der typisk vil have kogepunkter på ca. 200°C ved så lave tryk som 10^{-3} – 10^{-2} mbar.

Med betingelser som disse kan man ikke benytte en traditionel fraktioneringskolonne med et vist antal bunde i en kolonne med struktureret fyld. Her skal der benyttes en anden type destillationskolonne, som kaldes en kortvejsdestillationskolonne.

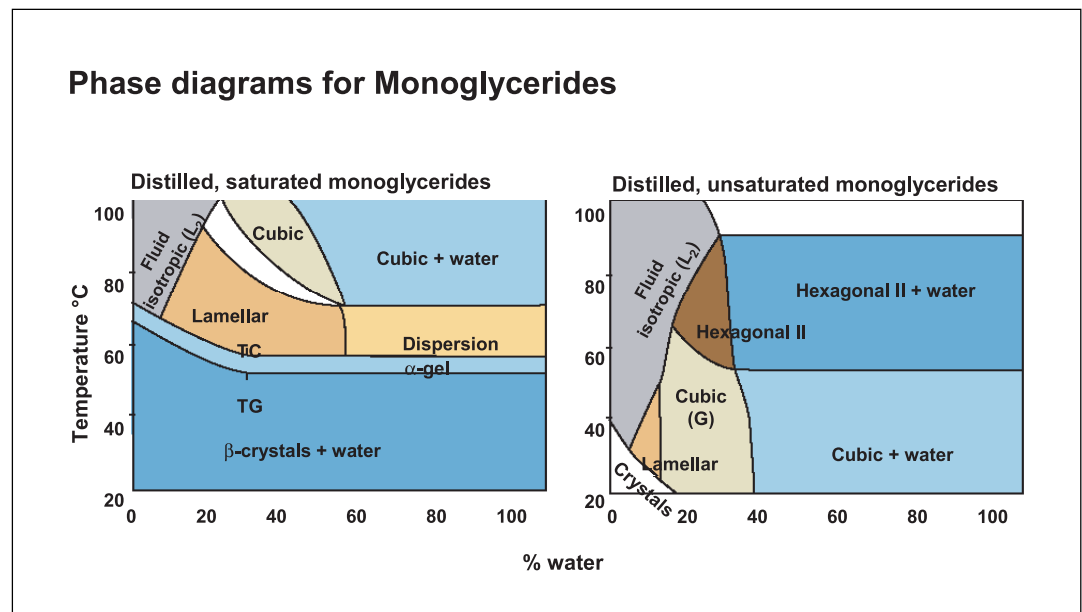
Inden reaktionsblandingen ledes til kortvejsdestillationskolonnen, skal den befris for overskud af glycerol, hvilket sker i en kolonne med struktureret fyld ved lavt tryk. Glycerolen »flasher« og kondenseres i en kondensator med henblik på genbrug.

Princippet i destillationen (figur 7), som ikke rummer meget mere end et trin, er, at fødeblandingen tilføres kolonnens indvendige yderside, der er opvarmet til lidt over det



Figur 7. Fremstilling af destilleret monoglycerid.

Figur 8. Fasediagrammer af destillerede monoglycerider i vand som funktion af temperaturen.



flygtigste stofs kogepunkt. Den flygtige komponent forlader herved væskefasen og går over i gasfasen. Molekylerne drives nu mod en »kold finger«, dvs. kondensatoren, der sidder koncentrisk med yderkappen, og kondenseres her.

Fødeblandingen separeres i en destillatfase, som f.eks. kan være det rendestillerede monoglycerid. Destillatet bliver ved fornuftig drift af kolonnen let over 90% rent monoglycerid. Remanensfasen består af tri-, di- samt lidt monoglycerid.

Det færdige, destillerede produkt kan nu videreforarbejdes til spraykrystalliseret pulver, flakes, pellets, blokvarer, flydende i form af tankleverancer eller benyttes til andre processer, som også resulterer i emulgatorer. Det vil dog føre for vidt at komme ind på her.

Anvendelsesområder

Monoglycerider er langt de mest anvendte emulgatorer i fødevarerindustrien. De har mange forskellige funktioner afhængig af produkttype og sammensætning. Globalt set udgør monoglycerider og deres derivater i form af estre af organiske syrer (eddikesyre, mælkesyre, vinsyre og citronsyre) vægtmæssigt ca. 75% af samtlige fødevareremulgatorer. Blandt de mange kommercielt tilgængelige typer monoglycerider udgør destillerede monoglycerider langt hovedparten.

Ud fra et fysisk-kemisk synspunkt kan monoglycerider betragtes som svagt-polære, fedtopløselige lipider, der er uopløselige i vand, men som kan danne flydende krystallinske faser, såkaldte mesofaser, afhængig af temperaturen. Forskellige typer mesofaser med lamellar, kubisk eller hexagonal struktur kan dannes afhængig af fedtsyresammensætningen og monoesterindholdet. Monoglyceriders funktionelle egenskaber er relateret til fedtsyrekædelængde og umættethedsgrad, som endvidere bestemmer variationer i monoglyceriders smeltepunkter samt dispergerbarhed i vand.

Destillerede monoglycerider af mættede fedtsyrer, f.eks. stearin- og palmitinsyre, danner lamellare faser i vandige systemer, og derfor er disse mest interessante i fødevarer, hvor interaktioner med vandopløselige fødevarer ingredienser, som f.eks. stivelseskomponenter (amylose) eller proteinstoffer, er vigtige. Monoglyceriddispersioner i lamellar form har endvidere en kraftig skumstabiliserende evne, hvilket er vigtigt i mange oppiskede fødevarer.

De traditionelle anvendelser af monoglycerider, der omfatter vand-i-olie (W/O) emulsioner såsom margarine og minari-

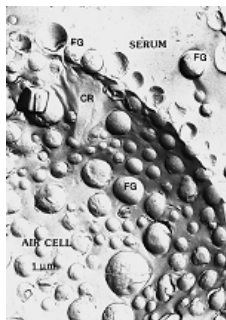
ne, olie-i-vand (O/W) emulsioner som iscreme, vegetabiliske fløder m.v., beror på monoglyceriders overfladekemiske egenskaber, såsom reduktion af grænsefladespænding samt interaktioner med adsorberet protein. Desuden bruges monoglycerider pga. specielle interaktioner med stivelseskomponenter i bageriprodukter, cerealier og andre stivelsesbaserede produkter.

Ved fremstilling af margarine- og navnlig minarineprodukter med højt vandindhold bidrager monoglycerider til at opnå en god vanddråbefordeling, som er af stor vigtighed for produktets smag og mikrobiologiske holdbarhed. Vandfasen i margarine og minarine er fordelt i små dråber af størrelsesordenen 10-50 µm. Jo større dråberne er, jo bedre er smagsformiddlingen (frigivelse af aromastoffer), men desto dårligere er produktets mikrobiologiske holdbarhed.

I O/W-emulsioner bruges der flest monoglycerider i iscreme og dessertprodukter (vegetabiliske fløder). Sådanne emulsioner indeholder normalt mælketrostof, hvoraf navnlig proteinstofferne er af stor betydning for emulsionsstabiliteten. Det skyldes, at proteiner adsorberes kraftigt til fedtkuglernes overflade og beskytter disse mod koalescens under opbevaring.

Når emulsioner, som f.eks. iscrememiks og fløder, oppiskes til et skum, er det vigtigt for piskeevnen, skummets konsistens og holdbarhed, at emulsionen delvis destabiliseres under piskningen. Her spiller monoglycerider en væsentlig rolle. Funktionen af monoglycerider i sådanne proteinholdige emulsioner er at gøre den proteinholdige grænsefladefilm på fedtkuglerne ustabil under den mekaniske påvirkning, som foregår under piskningen. Herved sker der en delvis sammenklumpning (partial coalescence) af fedtkuglerne, så de danner et tredimensionalt netværk, som stabiliserer skumstrukturen. Under elektronmikroskopet ses det, at mikrostrukturen af iscreme eller flødeskum består af små luftbobler, som er omgivet af delvist sammenklumpede fedtkugler, figur 9 (side 26). Dette bidrager kraftigt til skummets konsistens, smag og holdbarhed.

Ud over at have overfladeaktive egenskaber, som er grundlaget for emulsionstekniske anvendelser, kan monoglycerider påvirke tekstur og konsistens af fedtbaserede produkter som f.eks. jordnøddesmør. Fedtfasen i sådanne produkter består af flydende olier, som har tendens til at skille ud på overfladen af produktet under opbevaring. Dette kan undgås ved tilsætning af mættede monoglycerider, som udkrystalliserer i olien



Figur 9.
Mikrostruktur af flødeskum.
FG = fedtkugle, CR = fedtkrystal

og danner et netværk af krystaller som øger viskositeten af fedtfasen, hvorved produktet forbliver homogent og stabilt, samtidig med at det er smørbart.

I bageriprodukter og cerealier er den vigtigste funktion af monoglycerider at modvirke retrogradering (krystallisering) af stivelsesfasen, der er årsag til kvalitetsnedsættende ændringer under opbevaring. Et typisk eksempel er hvedebrød, som i frisk tilstand er blød i krummen og sprød i skorpen, men ændres til at blive stift og tørt i krummen samtidig med at skorpen mister sin sprødhed i løbet af nogle dages opbevaring efter fremstillingen. Monoglycerider anvendes også i andre stivelsesbaserede produkter, som kartoffelmospulver, makaroni eller pastaprodukter, som får en bedre konsistens i tilberedt form, når der er tilsat monoglycerider under produktionen.

Den funktionelle effekt af monoglycerider i sådanne produkter er i sagens natur ikke af emulgeringsmæssig karakter, men derimod en specifik reaktion mellem monoglyceridmolekylet og stivelseskomponenterne. Stivelse består af to komponenter, amylose og amylopektin i forholdet ca. 1:4. Amylose er et vandopløseligt polysaccharid, som forklistrer under de processer, der anvendes under brødbagning eller

fremstilling af pasta, m.v. Når hvedebrød opbevares retrograderer amylosen, hvilket påvirker brødets konsistens i negativ retning. Det modvirkes af monoglycerider, som via en kompleksdannelse med amylosen forhindrer retrograderingen, hvorved brødet bibeholder sin bløde konsistens i længere tid. En skematisk fremstilling af ændringerne af stivelsesfraktionen i brød er vist i figur 10. Dannelsen af monoglycerid-amylose-komplekset sker både i stivelseskornene samt med den del af amylosen, der er diffunderet ud i stivelseskornene under dejens æltning og fermentering.

I pasta og andre stivelsesprodukter giver amylosen anledning til en klistret konsistens efter tilberedningen. Det kan forhindres ved at tilsætte monoglycerider under fremstillingen af det præfabrikerede stivelsesprodukt.

Endvidere anvendes monoglycerider i stor udstrækning i industrielt fremstillede kager, kagemiks, småkager, knækbrød og kiks, og blandt specielle anvendelser af monoglycerider kan nævnes en blødgørende effekt i tyggegummi.

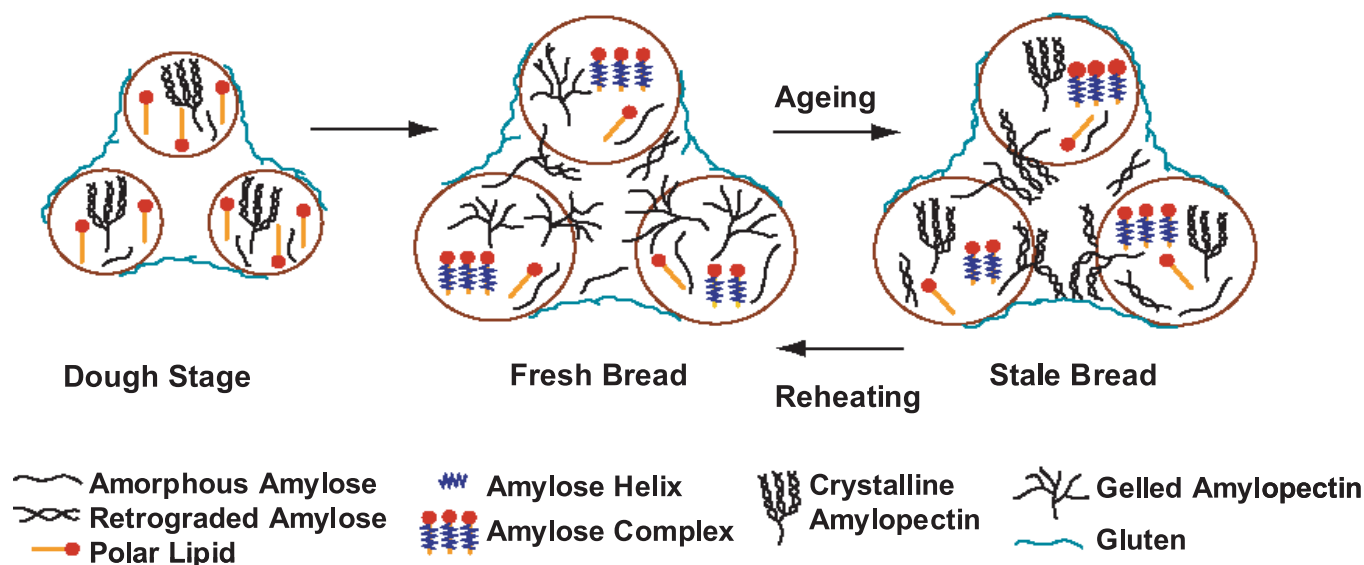
En oversigt over fødevareremulgatorers funktion i levnedsmidler findes i Ingredient Interactions - Effects on Food Quality. (Editor A.G.Gaonkar), Published by Marcel Dekker Inc., New York (1995). Chapter 13, Interactions of Emulsifiers with other Components in Food (by Niels Krog).

Desuden er monoglycerider anvendt i stor udstrækning udenfor fødevarerbranchen i kosmetikprodukter (f.eks. Nivea creme), farmaprodukter (tabletter m.v.) og som blødgørende og antistatisk middel i plastprodukter.

Fodnoter

1. Se f.eks. Advanced Organic Chemistry by Jerry March, third edition (McGraw-Hill) chapter 0-11, Hydrolysis of Esters.
2. Man titrerer restindholdet af syre med KOH og angiver syreindholdet som mg KOH/g prøve. Dette tal kaldes syretallet St.

Model for Bread Crumb Staling



(Zobel & Kulp, Baked Goods Freshness, eds. Hebeda & Zobel; Marcel Dekker, Inc., 1996)

Figur 10. Skematisk fremstilling af stivelsesretrogradering i hvedebrød.