



**HAL**  
open science

## **Contribution à la valorisation du lactosérum. II. Synthèse du lactitol**

Martine Guidini, Denise Papillon, D. Raphalen, B. Bariou, M. Duclos

► **To cite this version:**

Martine Guidini, Denise Papillon, D. Raphalen, B. Bariou, M. Duclos. Contribution à la valorisation du lactosérum. II. Synthèse du lactitol. *Le Lait*, 1983, 63 (633\_634), pp.443-462. <hal-00928990>

**HAL Id: hal-00928990**

**<https://hal.science/hal-00928990v1>**

Submitted on 11 May 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

## Contribution à la valorisation du lactosérum

### II. Synthèse du lactitol

par

Martine GUIDINI, Denise PAPILLON, D. RAPHALEN  
et B. BARIOU

avec la collaboration technique de M. DUCLOS

#### Résumé

Nous avons préparé du lactibol (4-O- $\beta$ -D-galactopyranosyle-D-sorbitol) à partir de solutions aqueuses de lactose puis de lactosérum déprotéiné.

Les résultats contradictoires des hydrogénations précédemment effectuées nous ont amenés à étudier systématiquement les paramètres de la réaction.

La réduction du lactose en présence du nickel de Raney peut, en effet, s'accompagner de son isomérisation en lactulose susceptible alors d'être réduit en donnant un mélange de lactitol et lactulitol (4-O- $\beta$ -D-galactopyranosyle-D-mannitol). L'hydrolyse de ces disaccharides en monosaccharides peut également avoir lieu et être suivie de la réduction de ces derniers.

L'identification de ces composés a été réalisée à l'aide de la chromatographie liquide haute performance et de la R.M.N. du  $^{13}\text{C}$  (pour le lactitol et le lactulitol).

L'hydrogénation quantitative du lactose a lieu dans les conditions suivantes : pH 7, P = 100 bars, T° = 120° C, concentration en lactose = 30 à 40 % en poids, % lactose/% nickel de Raney = 3,7, temps de réaction = 5 h.

Dans ces conditions, le perméat de lactosérum préalablement concentré ne donne pas quantitativement du lactitol. Il est nécessaire non seulement d'éliminer les sels minéraux, mais également les substances azotées et les vitamines qu'il contient ; ceci peut être réalisé par passage sur résines échangeuses d'ions.

*Mots clés* : Lactose - Lactosérum - Lactitol - Hydrogénation.

## Summary

*Lactitol (4-O-β-D-galactopyranosyl-D-glucitol) was first prepared from aqueous solutions of lactose and then from whey permeate.*

*Previous works on catalytic hydrogenation of lactose giving inconsistent results, the reaction was reviewed and each parameter was studied.*

*During reduction with Raney nickel, isomerization into lactulose can occur and further reduction of this last leads to a mixture of lactitol and lactulitol (4-O-β-D-galactopyranosyl-D-mannitol).*

*All these sugars can be identified by High Performance Liquid Chromatography and <sup>13</sup>C N.M.R. (for lactitol and lactulitol).*

*Optimum conditions for lactitol preparation were: pH 7, P=100 bars, T°=120°C, lactose concentration=30-40%, % lactose/% Raney nickel=3,7, reaction time=5 hours.*

*Using this method, the reduction of whey permeate, previously concentrated, was not quantitative. Not only salts had to be removed but also organic substances especially amines (which catalysed isomerization of lactose into lactulose). This was done by ion exchange.*

*Key words:* Lactose - Whey - Lactitol - Hydrogenation.

## I. INTRODUCTION

Au cours des dernières années, la production de lactosérum n'a cessé de croître.

Il est possible de récupérer par ultrafiltration (Maubois, 1975) les lactoprotéines qu'il contient; cette opération donne également un filtrat ou perméat composé essentiellement d'eau, de lactose et de sels minéraux appelé « jus lactosé ».

Le lactose (4-O-β-D-galactopyranosyle-D-glucose) a une solubilité limitée, un faible pouvoir sucrant et peut présenter une intolérance physiologique, ensemble de propriétés restreignant son utilisation dans l'industrie agro-alimentaire.

D'autres applications peuvent être envisagées après transformation; ainsi l'hydrogénation catalytique du lactose conduit au lactitol (4-O-β-D-galactopyranosyle-D-sorbitol).

Ce composé a un pouvoir sucrant supérieur à celui du lactose et il possède une plus grande stabilité thermique (Saijonmaa et coll., 1978; Van Velthuijsen, 1979); de plus, peu assimilé par l'organisme, il présente des propriétés non caloriques (Van Velthuijsen, 1979; Hayashibara, 1971).

La réduction catalytique du lactose (fig. 1) a été étudiée par de nombreux chercheurs qui ont en général obtenu en plus du lactitol, divers produits de dégradation du lactose (Ipatiew, 1912 ; Sendrens, 1920 ; Karrer et Buchi, 1937 ; Wolfrom et coll., 1938). Deux études récentes ont conduit à des résultats contradictoires :

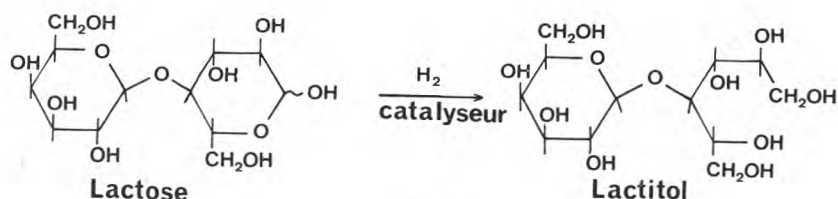


fig. 1

Hydrogénation catalytique du lactose.

*Catalytic hydrogenation of lactose.*

- Hayashibara en 1971 et 1976 réduit des solutions de lactose à 30 % sous une pression de 50 à 100 atm. d'hydrogène et en augmentant graduellement la température jusqu'à 130° C. Il obtient un produit qui ne contient aucune trace de sucre réducteur. Par hydrolyse, ce composé donne 50 % de sucre réducteur (galactose), ce qui amène Hayashibara à conclure que le lactose a été entièrement transformé en lactitol.

- Saijonmaa en 1978 puis Linko en 1980, se basant sur une analyse par chromatographie en phase gazeuse des produits de réaction, prétendent que dans les conditions de Hayashibara, on obtient un mélange de différents produits dus à l'hydrolyse du lactose et à son « épimérisation » en lactulose.

Pour une solution à 30 % de lactose, sous une pression d'environ 90 bars, ils étudient l'influence de la température et indiquent un rendement maximum de lactitol (97 %) au bout de 6 h à 100° C. Pour une température supérieure le rendement décroît rapidement et n'est plus que de 3 % à 120° C (Linko, 1982).

Parallèlement à ces travaux, des études récentes (Olano et Martinez-Castro, 1981 ; Polanskii, 1981) ont été consacrées à l'isomérisation du lactose par chauffage en présence de catalyseurs basiques. A côté des produits de dégradation et d'hydrolyse, ces auteurs obtiennent essentiellement du lactulose (4-O-β-D-galactopyranosyle-D-fructose) et également un faible pourcentage d'épilactose (4-O-β-D-galactopyranosyle-D-mannose).

Nous nous sommes intéressés à la préparation du lactitol à partir du perméat de lactosérum. Cela nous a amenés, dans un premier

stade, à rechercher les conditions optimales (pH, pression, température, temps de réaction, concentration, quantité de catalyseur) d'hydrogénation de solutions aqueuses de lactose. Compte tenu des travaux précédents nous avons dû mettre au point une méthode d'analyse des produits d'isomérisation, d'hydrolyse et d'hydrogénation susceptibles de se former.

## II. MATERIEL ET METHODES

### A. Matières premières

Les produits utilisés sont le lactose Merck 7660 et Aldrich L 25-4, le nickel de Raney en suspension aqueuse Merck 820 0875 et un perméat de lactosérum doux, fourni par le Laboratoire de Technologie Laitière de l'I.N.R.A. de Rennes, dont la composition moyenne figure dans le tableau 1.

TABLEAU 1 - TABLE 1

Composition moyenne du perméat de lactosérum doux  
*Average composition of sweet whey permeate*

Composants	%
Lactose	4,9
Protéines	0,03
Substances azotées non protéiques	0,1
Sels minéraux	0,5
Matières grasses	0,01

Le perméat est concentré par évaporation sous pression réduite, dans un évaporateur rotatif Büchi. Les phosphates qui précipitent sont filtrés sur Büchner et le filtrat est :

— soit directement hydrogéné dans les conditions qui ont été mises au point pour le lactose ;

— soit préalablement déminéralisé sur résines échangeuses d'ions (échangeurs de cations fortement acides Merck 4765 ; échangeurs d'anions fortement basiques Merck 4767).

## B. Protocole d'hydrogénation

L'hydrogénation est effectuée dans un autoclave Prolabo de 1 litre équipé d'une agitation mécanique et chauffé par un manteau chauffant Prolabo. Le lactose en solution aqueuse (ou le perméat de lactosérum) et le catalyseur sont introduits dans le réacteur à température ambiante ; l'autoclave est alors purgé avec de l'hydrogène puis la pression est réglée à la valeur désirée. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé et agité.

Dans la suite de ce travail, les pressions d'hydrogène indiquées sont en fait les pressions initiales ; le temps de réaction est le temps total, incluant le temps de mise en régime.

L'autoclave sorti du four se refroidit lentement à l'air. Le mélange réactionnel est filtré et analysé.

## C. Techniques d'analyse des sucres

L'analyse des produits de réaction a été réalisée par chromatographie liquide à haute performance C.L.H.P. et par R.M.N. du carbone 13.

- *C.L.H.P.* : l'appareillage se compose :
  - d'une pompe Constamétric III (Soparès) ;
  - d'une vanne d'injection munie d'une boucle de remplissage de 10  $\mu$ l ;
  - d'un détecteur par réfractométrie différentielle Waters Associates R 401 thermostaté ;
  - d'un intégrateur HP 3880 A.

Les sucres en solution aqueuse à 5 g/l ou 10 g/l ont été étudiés sur deux types de phase stationnaire avec un éluant binaire eau-acétonitrile (fig. 2a et 2b). Les temps de rétention des sucres sont donnés en minutes.

La formation éventuelle de lactulose lors de la réaction d'hydrogénation est mise en évidence sur la colonne Li-NH<sub>2</sub>, mais le lactose et le lactitol ne sont totalement séparés que par la colonne Si-60. La présence de monosaccharides est décelable sur l'une ou l'autre de ces deux colonnes.

Pour une analyse complète des produits provenant de l'hydrogénation du lactose nous sommes donc amenés à utiliser successivement les deux systèmes chromatographiques Li-NH<sub>2</sub> et Si-60.

Après élution des produits sur les deux colonnes, un étalonnage direct est effectué par intégration des pics chromatographiques correspondant à chaque sucre.

• *R.M.N. du <sup>13</sup>C* : la R.M.N. du <sup>13</sup>C a été utilisée pour s'assurer que le lactitol était le seul produit hydrogéné à se former lors de la réduction du lactose dans les conditions optimales.

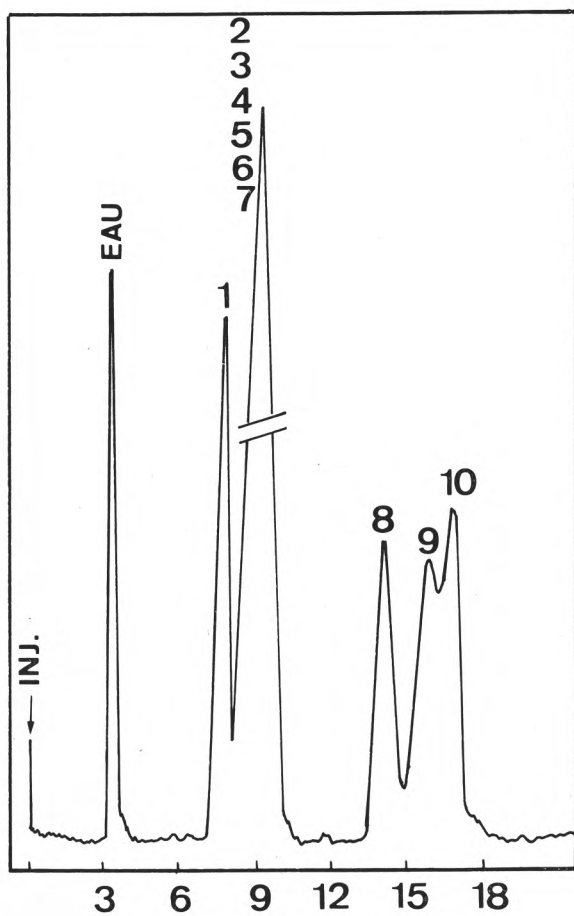


fig 2 a

Chromatogramme (C.L.H.P.) des sucres étalons)

*Chromatogram (H.P.L.C.) of standard sugars*

Colonne Lichrosorb-NH<sub>2</sub>, L = 250 mm, mélange éluant : acétonitrile-eau (75-25), débit : 1 ml/min, température : 20° C.

*Lichrosorb-NH<sub>2</sub> column, L = 250 mm, eluted at 1 ml/min with a 75-25 acetonitrile-water mixture, temperature : 20° C.*

Ces analyses ont été effectuées au Centre de Mesures Physiques de Rennes, avec un appareil WP 80 DS, dans les conditions suivantes :

— 20,115 MHz ;

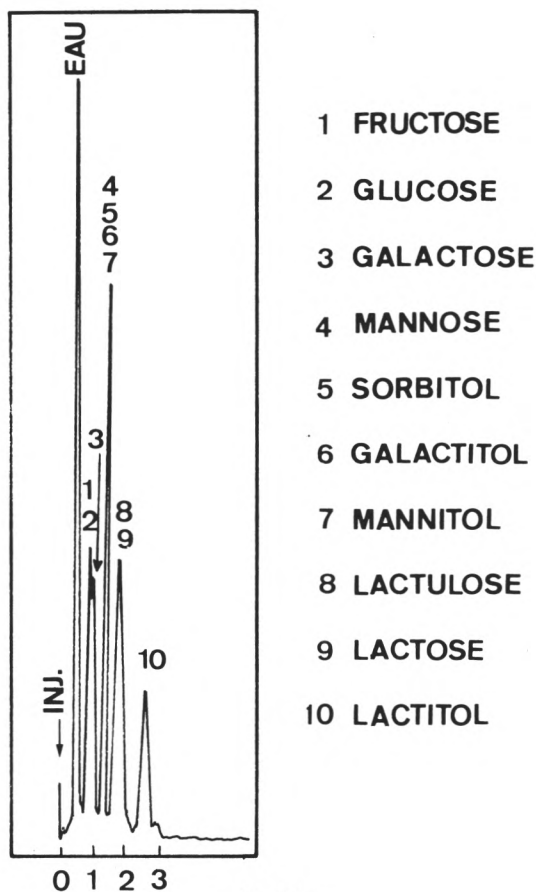


fig 2 b

Chromatogramme (C.L.H.P.) des sucres étalons

*Chromatogram (H.P.L.C.) of standard sugars*

Colonne Lichrosorb Si-60, L = 150 mm, mélange éluant : acétonitrile-eau (83-17), débit : 5 ml/min, température : 20° C.

*Lichrosorb Si-60 column, L = 150 mm, eluted at 5 ml/min with a 83-17 acetonitrile-water mixture, temperature : 20° C.*

- solvant : D<sub>2</sub>O ;
- étalon interne : D.S.S. ;
- température : 36° C ;
- découplage total.

### III. RESULTATS EXPERIMENTAUX - DISCUSSION

Les différents paramètres susceptibles d'intervenir dans la réaction sont le pH, la température, la pression d'hydrogène, le temps, la concentration de la solution aqueuse de lactose et la quantité de catalyseur.

L'examen des différents travaux réalisés récemment suggère d'opérer à un pH proche de 7 (en milieu acide on obtiendrait des monosaccharides hydrogénés et en milieu basique il se formerait du lactulose hydrogéné, des monosaccharides hydrogénés et divers produits de décomposition). Le pH étant précisé, nous nous sommes intéressés dans un premier stade à définir la température et la pression de travail; ces conditions doivent être telles qu'il n'y ait ni isomérisation, ni hydrolyse du lactose. Cela nous a amenés à entreprendre une étude préliminaire concernant d'une part la stabilité thermique du lactose à pH 7 et d'autre part l'hydrogénation catalytique du lactulose de façon à identifier les produits d'hydrogénation qu'il serait susceptible de donner.

#### A. Stabilité thermique du lactose

Nous avons réalisé une série d'expériences en chauffant 250 g de solution aqueuse de lactose à 30 % en poids dans le réacteur en l'absence d'hydrogène et de catalyseur; la pression de travail est

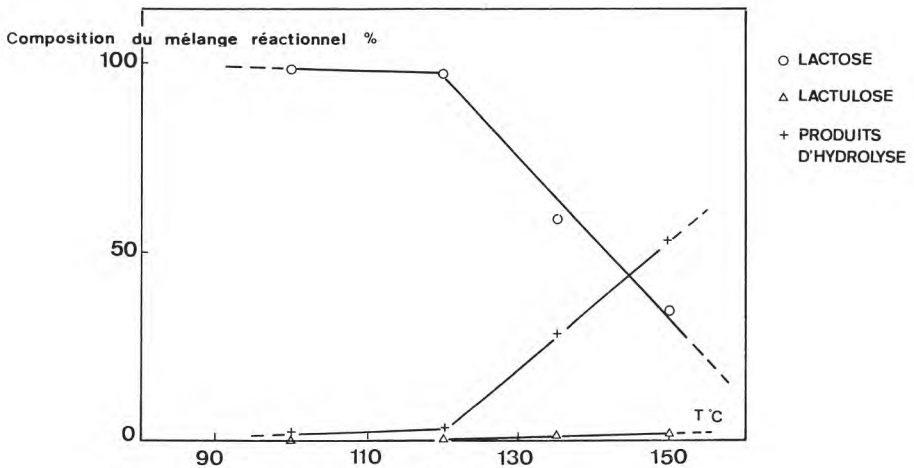


fig. 3

Stabilité thermique du lactose.

*Thermal stability of lactose.*

due à l'air contenu initialement dans le réacteur et à la vapeur d'eau formée ; le temps de réaction est de 5 h.

La figure 3 donne les pourcentages de lactose restant, de lactulose et de monosaccharides formés en fonction de la température (les analyses ont été faites par C.L.H.P. sur colonne Lichrosorb-NH<sub>2</sub> avec un mélange éluant eau-acétonitrile 25/75). On peut constater que pour une température de réaction inférieure ou égale à 120° C, on ne détecte pas de lactulose et il se forme peu de produits d'hydrolyse (glucose et galactose).

Bien qu'elle ne permette pas d'apporter de conclusions définitives sur la température optimale d'hydrogénation, cette première étude laisse cependant entrevoir la possibilité de travailler à des températures supérieures à celles indiquées par T. Saijonmaa (Saijonmaa, 1978).

## B. Hydrogénation du lactulose

Par analogie avec l'hydrogénation du fructose qui conduit au sorbitol et au mannitol, on peut attendre de l'hydrogénation du lactulose deux dérivés : le 4-O-β-D-galactopyranosyle-D-sorbitol (ou lactitol) et le 4-O-β-D-galactopyranosyle-D-mannitol (ou lactulitol).

L'hydrolyse de ces produits ainsi que celle du lactulose de départ pourrait conduire à différents monosaccharides (galactose, fructose, sorbitol, mannitol). Du galactitol pourrait également être obtenu par hydrogénation du galactose résultant de l'hydrolyse éventuelle des disaccharides.

Deux grammes de lactulose en solution dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau ont été hydrogénés à 120° C pendant 5 h sous une pression de 100 bars et en présence de 1,3 g de catalyseur. L'analyse des produits obtenus par C.L.H.P. sur colonnes Li-NH<sub>2</sub> et Si-60 donne les résultats suivants :

- il n'y a pas de monosaccharides décelables ;
- il y a deux pics voisins dont l'un a le temps de rétention du lactitol.

Le chromatogramme obtenu par élution du mélange réactionnel sur la colonne Si-60 est représenté sur la figure 4.

La comparaison des spectres R.M.N. du <sup>13</sup>C du lactitol pur (fig. 5, tab. 2) et du mélange réactionnel (fig. 6, tab. 3) après lyophilisation, permet de dire que ce dernier est composé de lactitol et de 4-O-β-D-galactopyranosyl-D-mannitol (lactulitol) en proportions approximativement équivalentes.

Le second pic observé en C.L.H.P. (fig. 4) peut donc être attribué au lactulitol.

L'analyse par <sup>13</sup>C des produits obtenus lors de l'hydrogénation du lactose, jointe aux résultats de la C.L.H.P., permet donc de se rendre compte si on est passé par une étape de transformation du

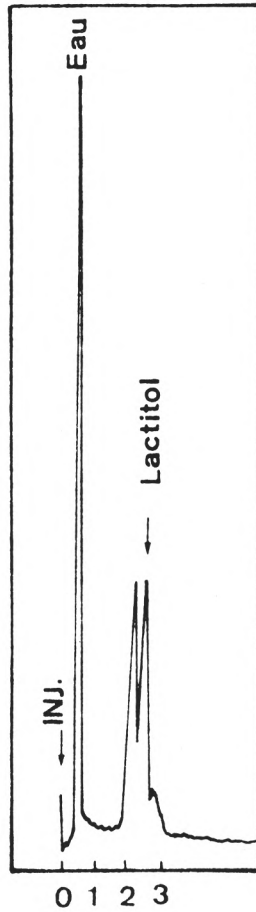


fig. 4

Chromatogramme des produits de réduction  
du lactulose

*Chromatogram of reduction products obtained  
from lactulose.*

lactose en lactulose suivie d'une hydrogénation de ce dérivé en lactitol et lactulitol.

### C. Hydrogénation du lactose

Les figures 7, 8 et 9 concernent l'influence de la pression et de la température; les essais ont été réalisés avec 250 g de solution

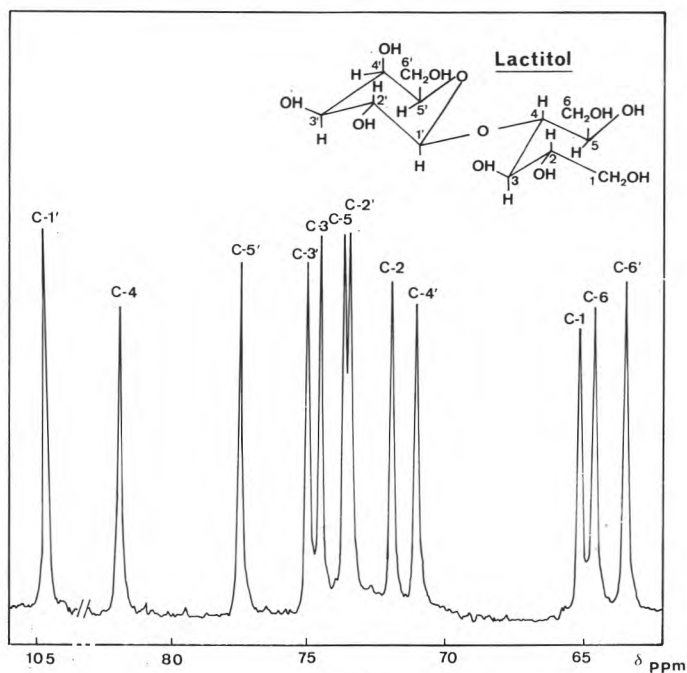


fig. 5

Spectre R.M.N. du  $^{13}\text{C}$  du lactitol (20, 115 MHz, solvant  $\text{D}_2\text{O}$ , étalon interne : D.S.S., température :  $36^\circ\text{C}$ , découplage total).

$^{13}\text{C}$  N.M.R. spectrum of lactitol (20, 115 MHz, solvent:  $\text{D}_2\text{O}$ , internal lock signal: D.S.S., temperature:  $36^\circ\text{C}$ , proton decoupled).

aqueuse à 24 % en poids, la quantité de nickel de Raney étant de 6,4 % en poids par rapport à la solution.

La figure 7 montre que pour des pressions supérieures à 80 bars, le rendement est proche de 100 % au bout de 7 h (environ 97 % de lactitol formé à  $100^\circ\text{C}$ ), ce rendement n'augmentant pas sensiblement lorsque la pression augmente. Par la suite, nous avons adopté une pression de 100 bars.

Les figures 8 et 9 montrent alors que la température de réduction du lactose sans formation notable de produits secondaires est optimale à  $120^\circ\text{C}$ . A  $130^\circ\text{C}$ , un début d'hydrolyse est décelable par chromatographie liquide ce qui est conforme aux résultats obtenus précédemment en l'absence d'hydrogène.

Nous avons donc adopté une température de  $120^\circ\text{C}$ , température pour laquelle, dans nos conditions opératoires, le rendement est voisin de 100 % après 5 h de réaction (fig. 10).

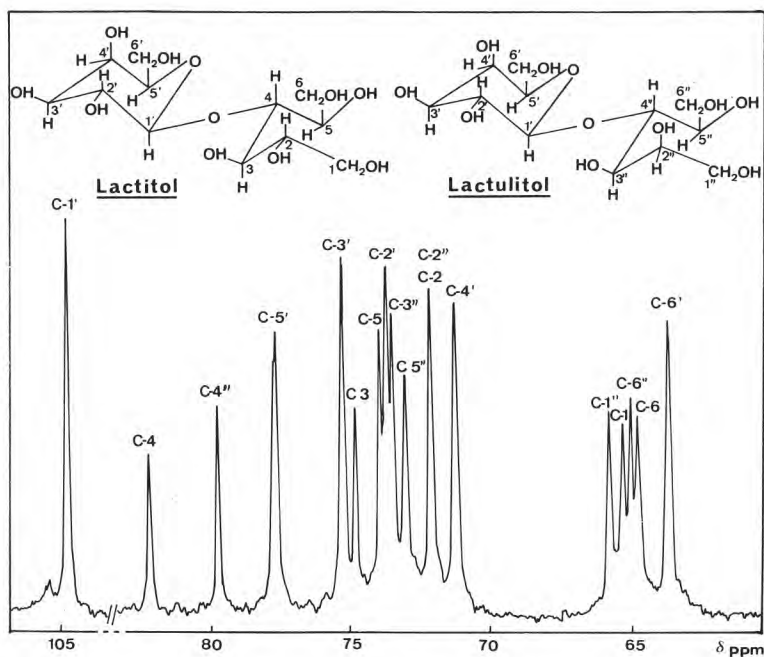


fig. 6

Spectre R.M.N. du  $^{13}\text{C}$  des produits de réduction du lactulose (20, 115 MHz, solvant :  $\text{D}_2\text{O}$ , étalon interne : D.S.S., température :  $36^\circ\text{C}$ , découplage total).

$^{13}\text{C}$  N.M.R. spectrum of reduction products obtained from lactulose (20, 115 MHz, solvent:  $\text{D}_2\text{O}$ , internal lock signal: D.S.S., temperature:  $36^\circ\text{C}$ , proton decoupled).

L'influence de la concentration en lactose est visible sur la figure 11 ; les essais ont été réalisés à volume de solution constant et égal à  $250\text{ cm}^3$  avec 8 % en poids de catalyseur par rapport à la masse de solution. Le rendement en lactitol chute sensiblement pour un pourcentage de lactose supérieur à 40 %.

Nous avons effectué d'autres essais, dans les mêmes conditions de température et de pression, sur une solution à 50 % en poids de lactose soit en augmentant le temps de réaction de 5 à 8 h soit avec un pourcentage de catalyseur plus élevé (25 % au lieu de 8 %). Dans les deux cas, la transformation en lactitol ne dépasse pas 85 %. Cette chute de rendement est vraisemblablement due à des problèmes de viscosité, l'agitation devenant moins efficace. Il convient donc de travailler avec une concentration en lactose de 30 à 40 % et dans ces conditions le rendement en lactitol reste maximum tant que le rapport des pourcentages lactose/catalyseur reste inférieur ou égal à 3,7 (fig. 12).

TABLEAU 2 - TABLE 2

Spectre R.M.N.  $^{13}\text{C}$  du lactitol. Déplacements chimiques ( $\delta$  ppm) $^{13}\text{C}$  N.M.R. spectrum of lactitol. Chemical shifts ( $\delta$  ppm)

$\delta$ ppm	105,5	81,9	77,5	75,1	74,6	73,8	73,5	72,0	71,1	65,1	64,6	63,5
C-lactitol	C-1'	C-4	C-5'	C-3'	C-3	C-5	C-2'	C-2	C-4'	C-1	C-6	C-6'

TABLEAU 3 - TABLE 3

Spectre R.M.N.  $^{13}\text{C}$  des produits de réduction du lactulose. Déplacements chimiques ( $\delta$  ppm) $^{13}\text{C}$  N.M.R. spectrum of reduction products obtained from lactulose. Chemical shifts ( $\delta$  ppm)

$\delta$ ppm	105,6	81,9	79,6	77,5	75,1	74,7	73,8	73,5	73,4	72,9
C-lactitol	C-1'	C-4		C-5'	C-3'	C-3	C-5	C-2'		
C-lactulitol	C-1'		C-4''	C-5'	C-3'			C-2'	C-3''	C-5''
$\delta$ ppm	72,0	71,1	65,7	65,2	64,9	64,7	63,6			
C-lactitol	C-2	C-4'		C-1		C-6	C-6'			
C-lactulitol	C-2''	C-4'	C-1''		C-6''		C-6'			

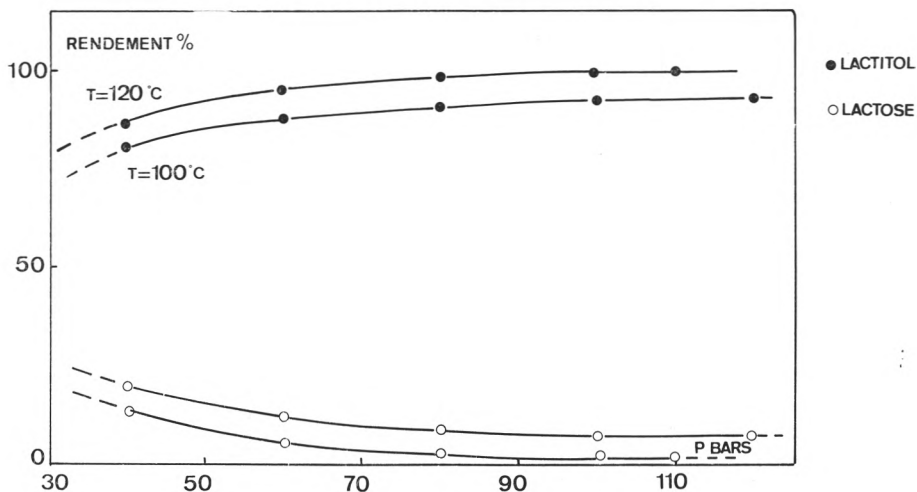


fig. 7

Influence de la pression sur l'hydrogénation du lactose ( $T^{\circ} = 100$  et  $120^{\circ} \text{C}$ , % lactose/% catalyseur = 3,7,  $t = 7$  h).

Effect of pressure on lactose hydrogenation ( $T^{\circ} = 100$  et  $120^{\circ} \text{C}$ , % lactose/% catalyst = 3,7,  $t = 7$  h).

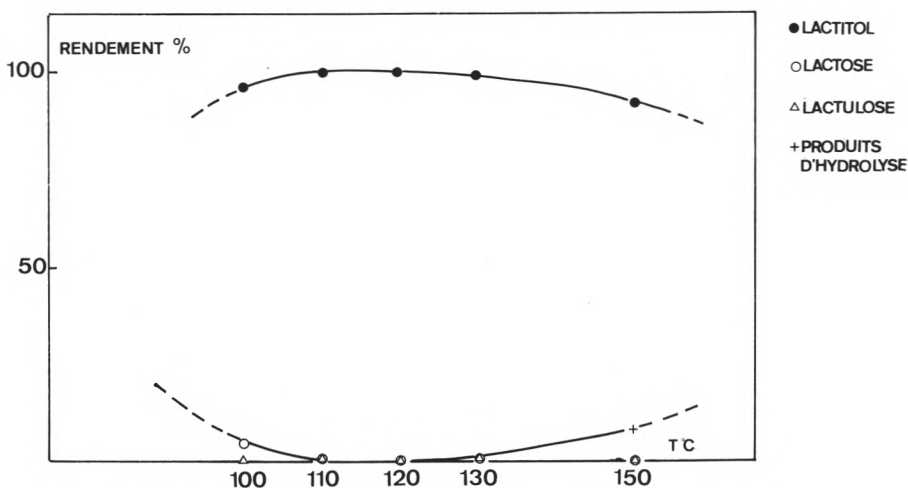


fig. 8

Influence de la température sur l'hydrogénation du lactose ( $P = 100$  bars, % lactose/% catalyseur = 3,7,  $t = 7$  h).

Effect of temperature on lactose hydrogenation ( $P = 100$  bars, % lactose/% catalyst = 3,7,  $t = 7$  h).

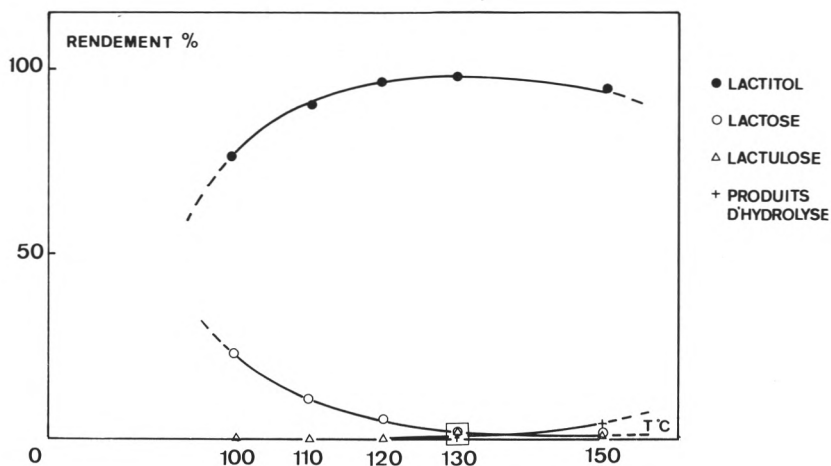


fig. 9

Influence de la température sur l'hydrogénation du lactose ( $P = 100$  bars, % lactose/% catalyseur = 3,7,  $t = 3$  h).  
 □ : lactose : 4 %, lactulose : 0,7 %, produits d'hydrolyse : traces.

*Effect of temperature on lactose hydrogenation ( $P = 100$  bars, % lactose/% catalyst = 3,7,  $t = 3$  h).*

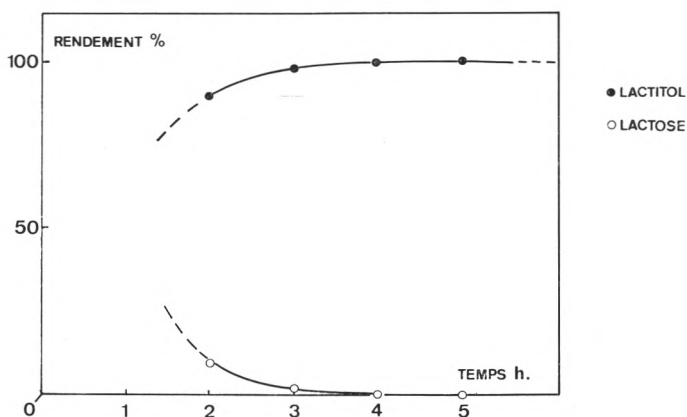


fig. 10

Influence du temps sur l'hydrogénation du lactose ( $P = 100$  bars,  $T^\circ = 120^\circ C$ , % lactose/% catalyseur = 3,7).

*Effect of reaction time on lactose hydrogenation ( $P = 100$  bars,  $T^\circ = 120^\circ C$ , % lactose/% catalyst = 3,7).*

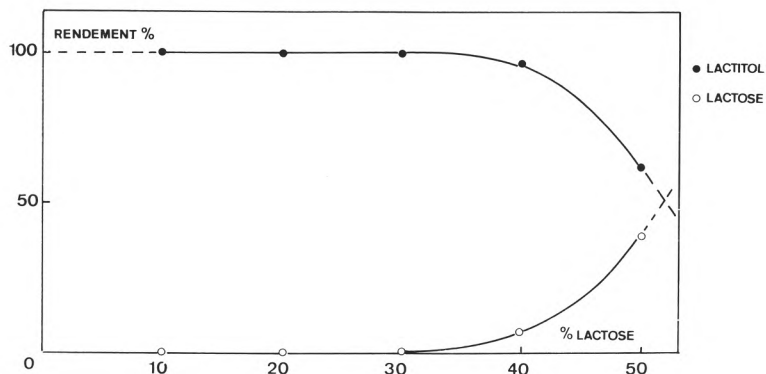


fig. 11

Influence de la concentration en lactose sur le rendement en lactitol ( $P = 100$  bars,  $T^{\circ} = 120^{\circ} C$ ,  $t = 5$  h, % catalyseur = 8 %).

*Effect of lactose concentration on lactitol yield ( $P = 100$  bars,  $T^{\circ} = 120^{\circ} C$ ,  $t = 5$  h, % catalyst = 8 %).*

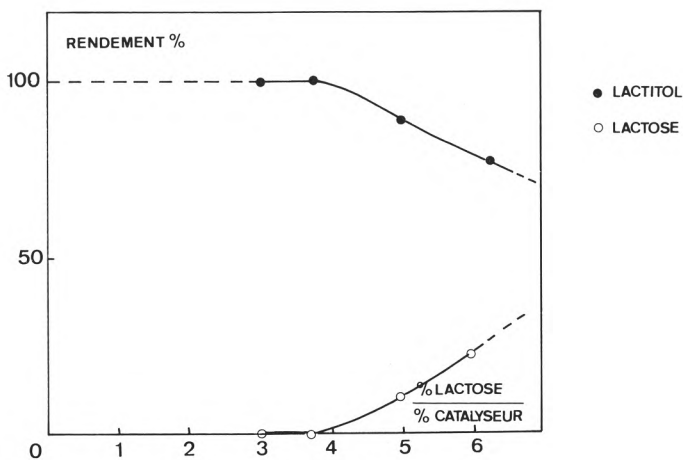


fig. 12

Influence du rapport % lactose/% catalyseur sur le rendement en lactitol ( $P = 100$  bars,  $T^{\circ} = 120^{\circ} C$ ,  $t = 5$  h, % lactose = 30 %).

*Effect of the ratio: % lactose/% catalyst on lactitol yield ( $P = 100$  bars,  $T^{\circ} = 120^{\circ} C$ ,  $t = 5$  h, % lactose = 30 %).*

Les conditions opératoires auxquelles nous aboutissons sont donc les suivantes :

- pH 7 ;
- $p = 100$  bars ;
- $T^{\circ} = 120^{\circ}$  C ;
- concentration en lactose : 30 — 40 % ;
- % lactose/% catalyseur = 3,7 ;
- temps de réaction = 5 h.

#### D. Hydrogénation du perméat de lactosérum

##### a) PERMÉAT CONCENTRÉ

Plusieurs essais ont été réalisés à partir du perméat, préalablement concentré, dans les conditions appliquées aux solutions aqueuses de lactose. Quelques essais ont été effectués avec un temps de réaction plus long (8 h) ou en doublant la quantité de catalyseur.

Il n'a jamais été possible d'obtenir uniquement du lactitol : dans chacun de ces cas, il est resté du lactose et nous avons pu noter la présence de lactulose et de monosaccharides (résultant de l'hydrolyse du lactose, du lactitol ou du lactulose).

Les pourcentages des produits formés lors de l'hydrogénation du perméat concentré ( $pH$  7,  $P = 100$  b,  $T^{\circ} = 120^{\circ}$  C, concentration en lactose = 30 %, % lactose/% catalyseur = 3,7, temps de réaction = 5 h) ont été évalués par C.L.H.P. sur colonne Si-60 ; ils figurent dans le tableau 4.

##### ● Influence des sels

Pour chercher à préciser l'influence des sels contenus dans la solution, nous avons réalisé plusieurs séries d'expériences avec des

TABLEAU 4 - TABLE 4

Pourcentage des produits formés lors de l'hydrogénation du perméat  
*Relative percent of each product obtained from permeate hydrogenation*

Produit	%
Monosaccharides	5,9
Lactulose	11,7
Lactose	40,6
Produit réduit	41,8

solutions aqueuses de lactose pur et des solutions aqueuses de lactose auxquelles nous avons ajouté des sels (chlorures de sodium et de potassium et phosphates de calcium) dans des proportions identiques à celles du perméat de lactosérum.

α) Les solutions contenant uniquement 75 g de lactose dans 175 cm<sup>3</sup> d'eau ont été portées à 120° C pendant 5 h en l'absence de catalyseur et d'hydrogène. On peut constater qu'il se forme une petite quantité de produits d'hydrolyse et nous n'avons pas mis de lactulose en évidence.

Notons qu'avec la colonne Lichrosorb-NH<sub>2</sub>, les sels minéraux du perméat donnent un pic chromatographique dont le temps de rétention est très proche de celui des monosaccharides.

β) Les solutions contenant 75 g de lactose, 4,5 g de NaCl, 4,5 g de KCl et 3 g de CaPHO<sub>4</sub> dans 175 cm<sup>3</sup> d'eau ont également été portées à 120° C pendant 5 h toujours en l'absence de catalyseur et d'hydrogène. Les résultats sont assez voisins de ceux obtenus dans les mêmes conditions en l'absence de sels ; on note la présence d'une petite quantité de produits d'hydrolyse (environ 1 %).

δ) Des solutions de même composition sont hydrogénées sous une pression de 100 bars à 120° C et pendant 5 h. La transformation en lactitol est alors incomplète, il reste environ 20 % de lactose.

Les sels minéraux interviennent donc essentiellement au niveau de l'activité du catalyseur (il reste du lactose lors de l'hydrogénation dans les conditions où la transformation est totale en l'absence de sels) et ne conduisent pas à la formation de lactulose. (Le rôle néfaste des chlorures sur l'activité catalytique du nickel de Raney a déjà été signalé en d'autres circonstances). (Pascal, 1963).

L'hydrogénation directe à 120° C de l'ultrafiltrat de lactosérum concentré n'est donc pas une voie intéressante pour la synthèse du lactitol, il faut au préalable éliminer les sels minéraux.

#### b) PERMÉAT DÉMINÉRALISÉ

Le perméat préalablement concentré à environ 300 gl<sup>-1</sup> en lactose et filtré, est déminéralisé sur résines échangeuses de cations puis d'anions.

Le passage sur résines permet de retenir tous les sels minéraux du perméat mais également les substances azotées telles que l'urée, les vitamines... Nous obtenons alors une solution neutre et incolore qui ne contient que du lactose et nous nous retrouvons dans le cas de l'hydrogénation du lactose pur en solution aqueuse.

La réduction de cette solution sous une pression d'hydrogène de 100 bars, à 120° C, pendant 5 h et avec un rapport % lactose/% catalyseur de l'ordre de 3,7 conduit à la transformation totale du lactose en lactitol.

La formation d'une grande quantité de lactulose et de produits de dégradation lors de l'hydrogénation directe du perméat concentré doit donc être attribuée à d'autres composés que les sels minéraux présents dans le perméat comme par exemple les substances azotées. Des études récentes ont en effet montré le rôle catalytique d'amines lors de la transformation du lactose en lactulose (Olano et Martinez-Castro, 1981).

*Remarque* : l'élimination des sels minéraux du perméat peut également être effectuée par électrodialyse, procédé économique jusqu'à un taux de déminéralisation de 80 % environ. Cependant, le passage sur résines échangeuses d'ions est indispensable car il permet la déminéralisation totale du perméat ainsi que l'élimination des substances gênantes lors de l'hydrogénation du lactose.

## CONCLUSION

Les conditions opératoires optimales auxquelles nous aboutissons pour la synthèse du lactitol à partir du lactose pur en solution aqueuse sont donc les suivantes : pH 7, pression = 100 bars, température = 120° C, concentration en lactose = 30-40 %, % lactose/% catalyseur = 3,7, temps de réaction = 5 h.

Le temps de réaction tient compte de la période de chauffage de la solution dans l'autoclave pour atteindre une température de 120° C (environ 1 h).

Dans ces conditions, on n'observe pas la formation de produits secondaires, dans les limites de détection de la C.L.H.P. Ces résultats ne concordent pas avec ceux de Linko (Linko, 1982) (rendement en lactitol de 3 % à 120° C). Un tel écart est vraisemblablement dû à une différence de basicité du catalyseur, la stabilité du lactose en milieu basique étant faible à cette température.

Le perméat de lactosérum concentré, filtré et totalement déminéralisé (électrodialyse et échanges d'ions) peut être hydrogéné dans les mêmes conditions qu'une solution de lactose pur (100 bars, 120° C, 5 h, % lactose/% catalyseur = 3,7) et conduire quantitativement au lactitol.

## Remerciements

*Ce travail a été réalisé avec la collaboration des chercheurs du Laboratoire de Technologie Laitière de Rennes (I.N.R.A.) que nous remercions vivement.*

## Bibliographie

- HAYASHIBARA (K.) (1971). — Improvements in and relating to the preparation of foodstuffs. Brevet anglais n° 1 253 300.
- HAYASHIBARA (K.) and SUGIMOTO (K.) (1976). — Containing lactitol as a sweetener. Brevet américain n° 3 973 050.
- IPATIEW (W.) (1912). — Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. *Ber.*, 45, 3218.
- KARRER (P.) und BÜCHI (J.) (1937). — Reduktionsprodukte von Disacchariden Maltit, lactit, Cellobit. *Helv. Chim. Acta*, 20, 86.
- LINKO (P.), SALJONMAA (T.), HEIKONEN (M.) and KREULA (M.) (1980). — Lactitol. In: Carbohydrate Sweeteners Food Nutr., edited by Koivistoinen P. and Hyvonen L., Academic Press, New York.
- LINKO (P.) (1982). — Lactose and lactitol. In: Nutr. Sweeteners Ind. Univ. Coop, edited by Birch G. G. and Parker K. J., Applied Science: Baking U.K.
- MAUBOIS (J. L.) (1975). — Utilisation des techniques à membranes dans les industries agricoles et alimentaires. *L'alimentation et la vie*, 63 (3), 195.
- OLANO (A.) and MARTINEZ-CASTRO (I.) (1981). — Formation of lactulose and epilactose from lactose in basic media. A quantitative study. *Milchwissenschaft*, 36 (9), 533.
- PASCAL (P.) (1963). — Propriétés catalytiques du nickel dans : Nouveau traité de Chimie Minérale, édité par Masson.
- POLANSKII (K. K.) (1981). — Lactose resistance in aqueous media. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Pishch. Teknol.*, 4, 20.
- SALJONMAA (T.), HEIKONEN (M.), KREULA (M.) and LINKO (P.) (1978). — Preparation and characterization of milk sugar alcohol, lactitol. *Milchwissenschaft*, 33 (12), 733.
- SENDERENS (J. B.) (1920). — Hydrogénation catalytique du lactose. *C.R. Séanc. Acad. Sci. Paris*, 170, 47.
- VAN VELTHUIJSEN (J. A.) (1979). — Food additives derived from lactose: lactitol and lactitol palmitate. *J. Agr. Food. Chem.*, 27 (4), 680.
- WOLFROM (M. L.), BURKE (W. J.), BROWN (K. R.) and ROBERT (S. Rose Jr.) (1938). — Crystalline lactositol. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 571.
-