

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА ГИДРОЛИЗА-ЭКСТРАГИРОВАНИЯ ПРОТОПЕКТИНА СУШЕНЫХ ВЫЖИМОК ЯБЛОК НА КАЧЕСТВО ПОЛУЧАЕМОГО ПЕКТИНА

З.В.Василенко, В.И.Никулин, Л.В.Азарова

Исследовано влияние температуры, величины рН и продолжительности процесса гидролиза на выход, степень этерификации, молекулярную массу и студнеобразующую способность яблочного пектина. Получены уравнения регрессии, которые могут быть использованы для оптимизации процесса гидролиза и расчета реакторного устройства.

Введение

В настоящее время актуальность приобретают разработка и внедрение в производство функциональных пищевых продуктов, которые содержат ингредиенты, повышающие сопротивляемость организма человека к заболеваниям, способные регулировать физиологические процессы в организме человека.

В диетическом, функциональном питании и в фармацевтике все более широкое применение находят пектины. В пищевой промышленности пектины, являясь универсальными, натуральными желирующими и стабилизирующими средствами, преимущественно используются для придания определенным видам продуктов необходимых реологических свойств [8].

На территории РБ отсутствует производство пектина, хотя существует широкая сырьевая база (отходы сокового и свеклосахарного производства – выжимки яблок и свекловичный жом). Поэтому, чтобы сократить расходы государства на закупку пектина из других стран и в то же время утилизировать отходы сокового и свеклосахарного производств, необходима разработка технологии получения пектина на территории РБ.

Основными процессами технологии получения пектина, в значительной мере определяющими эффективность производства и качество готового продукта, являются гидролиз протопектина и экстракция пектиновых веществ. Имеющиеся в литературе данные, посвященные этому вопросу, весьма многочисленны и противоречивы, к тому же методы гидролиза и экстракции не всегда точно описаны. В связи с этим важное научное и практическое значение имеют исследования в области разработки и поиска наиболее оптимальных условий получения столь ценного полисахарида, обладающего целым рядом уникальных функциональных свойств, подтвержденных клиническими исследованиями.

Цель данного исследования — изучение влияния основных параметров процесса гидролиза на основные показатели получаемого пектина.

Объектом исследования служили сушеные выжимки яблок урожая 2007 г. Содержание пектиновых веществ определяли колориметрическим (карбазольным) методом [1] с предварительным их фракционированием. Определили, что суммарное содержание пектиновых веществ в выжимках составило 25,50% (на абсолютно сухое вещество); при этом содержание растворимого пектина — 2,30%; пектина, растворимого в щавелевокислом аммонии — 2,63%; протопектина — 20,57 %.

При выборе параметров, влияющих на процесс гидролиза, исходили из имеющихся в литературе данных [4,5] и опыта собственных исследований.

В качестве независимых управляемых переменных приняты: величина рН гидролизующего агента, его температура t , а также продолжительность процесса τ . Исследования проводились в следующем диапазоне изменения режимных параметров процесса:

величина рН гидролизующего агента	от 2,4 до 3,5
температура гидролиза, t	от 68 до 89°C
продолжительность гидролиза, τ	от 1 до 3 ч.

В качестве выходных параметров процесса гидролиза протопектина нами были выбраны выход и степень этерификации пектина, его молекулярная масса и студнеобразующая способ-

ность.

Результаты исследований и их обсуждение

В стеклянный реактор емкостью 1 л, снабженный водяной рубашкой для поддержания требуемой температуры, заливали раствор лимонной кислоты с заданным значением pH, нагревали его до требуемой температуры, загружали выжимки яблочные сушеные, при этом гидромодуль составлял 1:12, и проводили гидролиз протопектина в течение заданного времени. Затем отделяли гидролизат от выжимок прессованием, охлаждали его до комнатной температуры и осаждали пектин из раствора 96%-м этиловым спиртом.

Осажденный пектин фильтровали. Полученный фильтрат промывали спиртом и высушивали в сушильном шкафу при температуре 60°C до постоянной массы.

Выход пектина определяли в соответствии с МВИ МГ 091-2006 «Определение массовой доли пектина, осаждаемого спиртом, в выжимках яблочных сушеных» [2]. Степень этерификации пектина и его студнеобразующую способность определяли по ГОСТ 29186-91 «Пектин. Технические условия». Среднюю молекулярную массу определяли вискозиметрическим методом [6]. Искомую зависимость выходных параметров от принятых независимых переменных представили в виде произведения функции от отдельных аргументов:

$$X = A \times f(t) \times f(pH) \times f(\tau), \quad (1)$$

Подобное представление с успехом применяется во многих технических исследованиях, являясь одним из наиболее важных и общих соотношений.

Тогда возможным планом эксперимента может служить ортогональный план исследования 3-х факторов на 4-х уровнях, построенный на основе гипер-греко-латинского квадрата 4×4 3-го порядка [3].

План экспериментального исследования процесса гидролиза протопектина сушеных выжимок яблок представлен в таблице 1.

Таблица 1 – План экспериментального исследования процесса гидролиза протопектина сушеных выжимок яблок

№ опыта	Независимые управляемые параметры процесса гидролиза протопектина		
	значение pH гидролизата	температура реакционной смеси	продолжительность процесса
	<i>pH</i>	<i>t, °C</i>	<i>τ, ч</i>
1	2,4	68	1
2	2,8	74	2
3	3,2	81	3
4	3,5	89	1,5
5	3,5	74	3
6	3,2	68	1,5
7	2,8	89	1
8	2,4	81	2
9	2,8	81	1,5
10	2,4	89	3
11	3,5	68	2
12	3,2	74	1
13	3,2	89	2
14	3,5	81	1
15	2,4	74	1,5
16	2,8	68	3

Обработка полученных экспериментальных данных [7] позволила получить зависимости основных показателей пектина от значений pH, температуры *t* и продолжительности процесса *τ*. Графики этих зависимостей представлены на рисунках 1–4.

Без знания постоянной A , входящей в формулу (1) и которая определяется в результате обработки экспериментальных данных, эти графические зависимости нельзя использовать непосредственно для определения, например, выхода при данных значениях pH , t и τ , поскольку они представляют усредненные, а не дискретные значения.

Отметим только, что при построении каждой зависимости мы использовали результаты всех 16 экспериментов, а каждая точка зависимости построена по результатам четырех опытов.

На рисунке 1 представлены зависимости степени этерификации пектина от независимых переменных pH , t и τ .

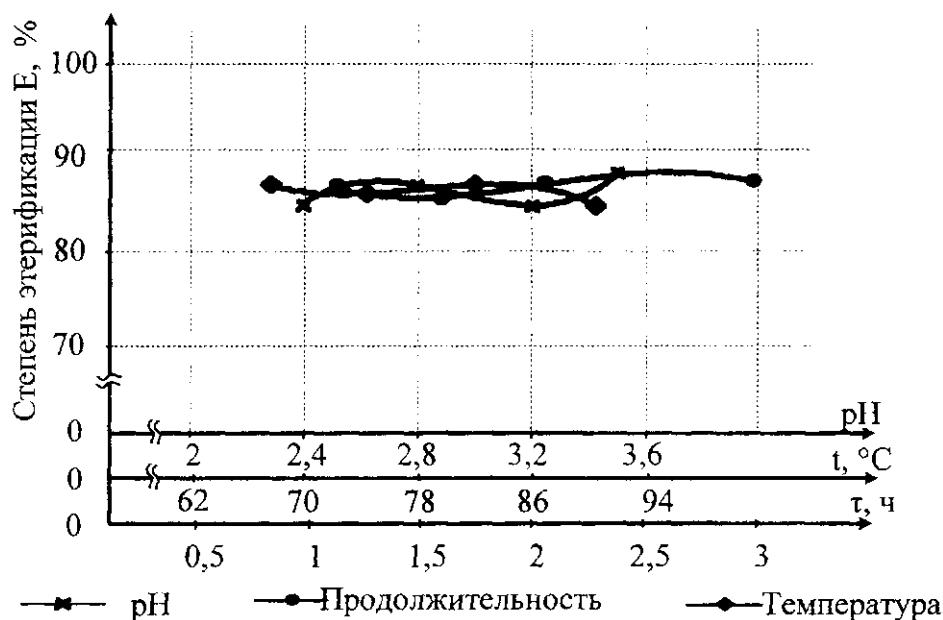


Рисунок 1 – Зависимость степени этерификации пектина от независимых управляемых параметров процесса гидролиза протопектина из сушеных выжимок яблок

Как видно из рисунка 1, степень этерификации пектина в исследуемом диапазоне изменения управляемых переменных практически не изменяется и колеблется в пределах 84–88%.

На рисунке 2 представлены зависимости выхода пектина от независимых управляемых параметров. Анализ полученных зависимостей показал, что выход пектина изменяется в широком диапазоне — от 5 до 14%. При этом наиболее сильное влияние на выход пектина оказывает температура процесса. При увеличении температуры процесса с 68 до 89⁰С выход пектина увеличивается с 5 до 14% соответственно. Зависимость выхода пектина от значения pH среды носит полиномиальный характер (полином второй степени). При этом максимальный выход 10,3% наблюдается при значении pH 2,4. При увеличении pH среды с 2,4 до 3,5 выход пектина снижается до 6,6%. Влияние продолжительности процесса на выход пектина также носит полиномиальный характер (полином второй степени). При этом минимальное значение выхода пектина 6,8% наблюдается при продолжительности процесса 1 час. При увеличении продолжительности процесса с 1 до 3 часов выход пектина увеличивается до 9,7%. Обработка экспериментальных данных позволила получить эмпирическое уравнение, устанавливающее зависимость выхода пектина (ВП) от независимых управляемых параметров процесса (t, pH, τ):

$$B(t, pH, \tau) = 1,41 \times 10^{-2} (0,44t - 25,11)(-1,34pH^2 + 4,30pH + 7,77) \times (-0,69\tau^2 + 4,17\tau + 3,38), \quad (2)$$

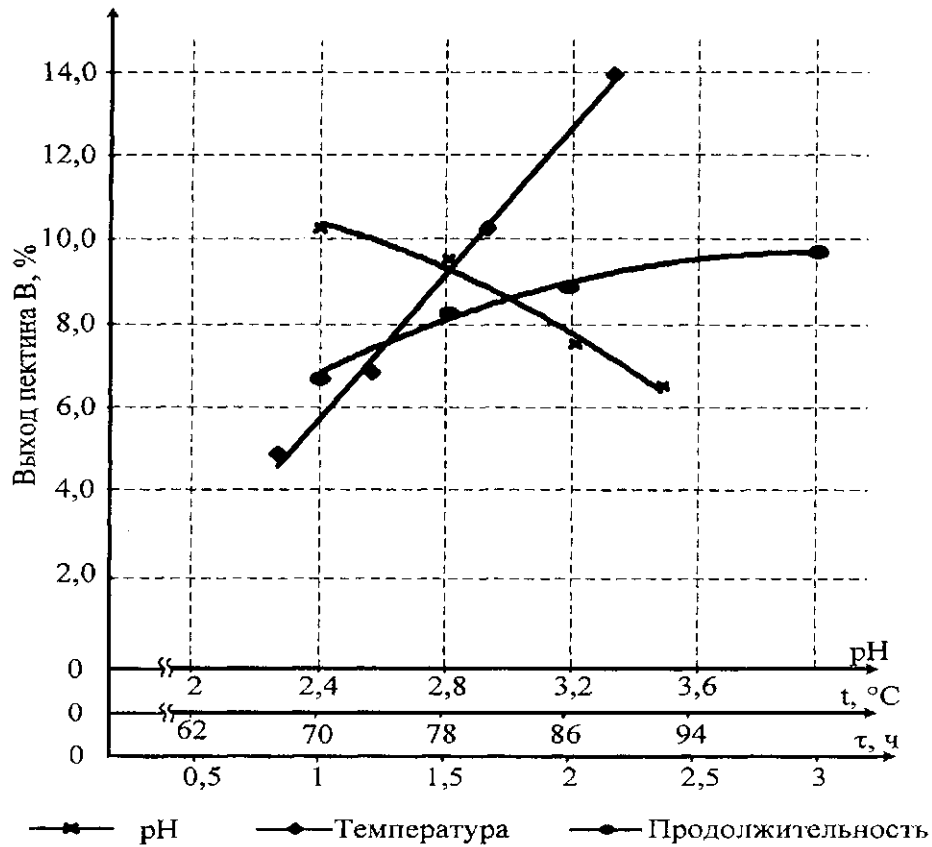


Рисунок 2 – Зависимость выхода пектина от независимых управляемых параметров процесса гидролиза протопектина из сушеных выжимок яблок

На рисунке 3 представлены зависимости молекулярной массы пектина от независимых управляемых переменных.

Как видно из рисунка 3, молекулярная масса полученных образцов пектина изменяется в диапазоне от 30000 до 38000 Да. При этом наиболее сильное влияние на молекулярную массу оказывают значения pH среды и температура. С увеличением значением pH среды с 2,4 до 3,5 молекулярная масса увеличивается с 30000 до 38000 Да соответственно.

Зависимость молекулярной массы от температуры процесса носит полиномиальный характер (полином второй степени). При этом максимальное значение молекулярной массы пектина 38000 Да наблюдается при 74°C. Анализ зависимости молекулярной массы от температуры свидетельствует, что при увеличении температуры от 68°C до 74°C молекулярная масса незначительно увеличивается, при дальнейшем увеличении температуры молекулярная масса снижается и достигает своего минимума при температуре 89°C. Несколько необычная зависимость молекулярной массы от температуры обусловлена тем, что низкая температура приводит к неполному гидролизу протопектина сушеных выжимок яблок, при этом в общем выходе пектина доля растворимого пектина достаточно велика. Качество растворимого пектина ниже по сравнению с пектином, извлекаемым в результате гидролиза.

В меньшей степени на молекулярную массу влияет продолжительность процесса τ , так при увеличении τ от 1 до 3 часов колеблется в пределах 34000–35000 Да.

Обработка экспериментальных данных позволила получить уравнение регрессии, связывающее молекулярную массу с основными параметрами процесса:

$$M(t, pH, \tau) = 8,54 \times 10^{-10} (-25,61t^2 + 3658,3t - 93392) \times (19408pH^{0,53}) \times (542,4\tau^2 - 2535\tau + 36943), \quad (3)$$

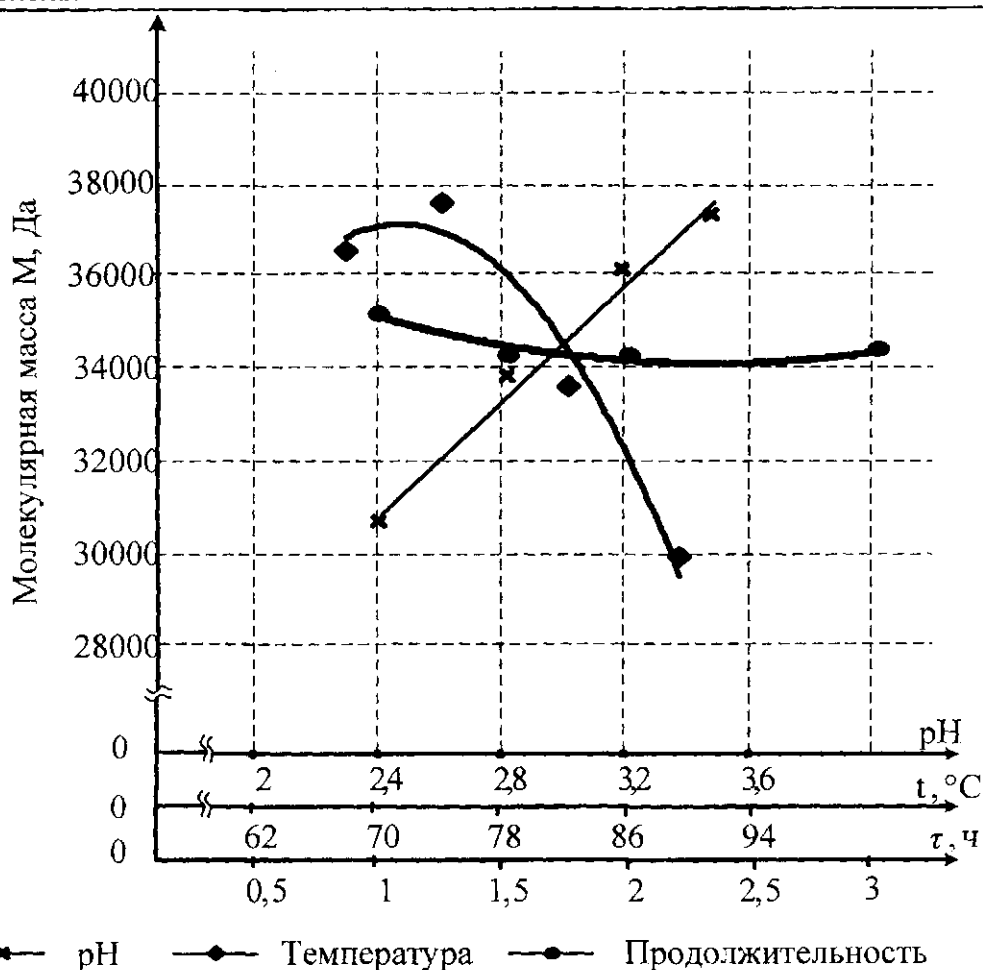


Рисунок 3 – Зависимость молекулярной массы пектина от независимых управляемых параметров процесса гидролиза протопектина из сушеных выжимок яблок

Студнеобразующая способность – один из основных показателей качества получаемого пектина. Зависимости студнеобразующей способности пектина от независимых управляемых параметров процесса гидролиза протопектина из сушеных выжимок яблок представлены на рисунке 4. Как видно из рисунка 4, студнеобразующая способность полученного пектина изменяется в широких пределах – от 200 до 300⁰ТБ. Самое сильное влияние на студнеобразующую способность оказывают значения pH среды. При увеличении значения pH от 2,4 до 3,5 величина студнеобразующей способности пектина резко повышается до 300⁰ТБ. Зависимость студнеобразующей способности пектина от температуры процесса носит полиномиальный характер (полином второй степени). С увеличением температуры процесса с 68 до 89⁰С студнеобразующая способность снижается от 262 до 223⁰С. Рассматривая влияние продолжительности процесса необходимо отметить, что при увеличении продолжительности от 1 до 3 часов студнеобразующая способность получаемого пектина изменяется незначительно: от 238 до 263⁰ТБ. Обработка экспериментальных данных позволила получить эмпирическое уравнение (4):

$$C(t, pH, \tau) = 1,67 \times 10^{-5} (6,29t^2 - 11,28t + 241,16) \times (81,49pH + 5,28) \times (-0,05\tau^2 + 6,04\tau + 81,88), \quad (4)$$

Полученные уравнения 2–4 позволяют рассчитать основные показатели пектина с погрешностью 5–7% в исследуемом диапазоне изменения параметров процесса:

величина pH гидролизующего агента	от 2,4 до 3,5
температура гидролиза, t	от 68 до 89 ⁰ С
продолжительность гидролиза, τ	от 1 до 3 ч.

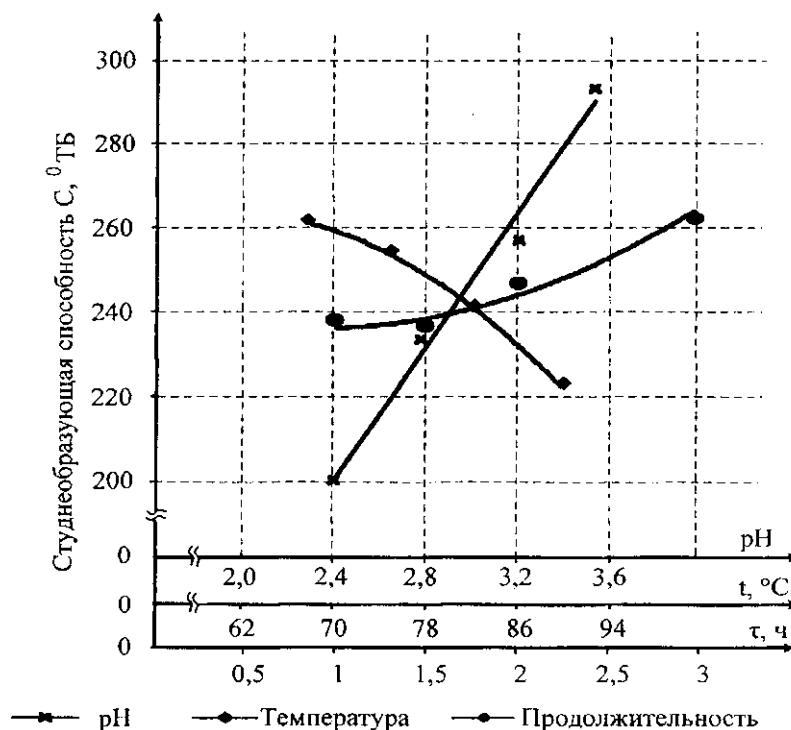


Рисунок 4 – Зависимость студнеобразующей способности пектина от независимых управляемых параметров процесса гидролиза протопектина из сушеных выжимок яблок

Заключение

Показано, что варьирование параметров гидролиза сушеных выжимок яблок (значения рН 2,4–3,5; температура 68–89⁰С; продолжительность 1–3 ч) существенно влияет на выход пектина и его студнеобразующую способность. Полученный во всех опытах пектин был высокоэтерифицированным и характеризовался величиной E=84–88%. Установлено, что повышение температуры, увеличение продолжительности теплового воздействия и понижение значения рН до определенных пределов способствует увеличению выхода пектина, усиливающаяся деградация снижает его студнеобразующую способность, а низкая температура и недостаточная кислотность процесса приводит к неполному гидролизу протопектина.

Литература

- 1 Арасимович, В.В. Методы анализа пектиновых веществ, гемицеллюлоз и пектолитических ферментов в плодах / В.В. Арасимович. – Кишинева: РИО АН МССР, 1970. – 84с.
- 2 Василенко, З.В. Определение массовой доли пектина, осаждаемого спиртом, в выжимках яблочных сушеных: МВИ МГ 091–2006 / З.В. Василенко, В.И. Никулин, В.А. Седакова. – Утверждена ректором УО МГУП. – Могилев, 2005. – 8 с.
- 3 Грачев, Ю.П. Математические методы планирования эксперимента / Ю.П. Грачев // Пищевая промышленность, 1978. – 197с.
- 4 Донченко, Л.В. Технология пектина и пектинопродуктов / Л.В. Донченко. – М.:ДеЛи, 2000. – 255с.
- 5 Иванова, В.А. Гидроколлоиды и пищевые волокна – новые возможности в питании / В.А.Иванова, Г.А. Хайров. – Мясные технологии, 2006 №11, с.23–24.
- 6 Карчава, М.С. Исследование пектиновых веществ трифолианта / М.С. Карчава // Хранение и переработка сельхозсырья. 2004.№2.
- 7 Шенк, Х. Теория инженерного эксперимента / Х. Шенк. – М.:Мир,1972. – 151с.
- 8 Юдина, С.Б. Технология продуктов функционального питания / С.Б. Юдина. – М.:ДеЛи принт, 2008. – 280с.

Поступила в редакцию 4.11.2008