

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОВТОРНОГО ГИДРОЛИЗА ЯБЛОЧНЫХ ВЫЖИМОК НА ВЫХОД И КАЧЕСТВО ПОЛУЧАЕМОГО ПЕКТИНА

З.В.Василенко, В.И.Никулин, Л.В.Лазовикова, М.М.Кожевников, Г.Н.Роганов

Представлены результаты экспериментальных исследований комплексного воздействия основных технологических параметров процесса гидролиза-экстракции пектина на его выход и качественные характеристики. Показано, что проведение двух последовательных гидролизом позволяет получать фракции пектина с различной степенью этерификации. Получены уравнения регрессии, позволяющие установить условия извлечения пектиновых веществ с заданным комплексом свойств.

Введение

В результате проведенных ранее исследований [1] было установлено, что значительное влияние на выход высокожелирующего пектина имеет взаимодействие таких факторов, как значение pH среды, температура и продолжительность гидролиза. Полученный во всех опытах пектин был высокоэтерифицированным и характеризовался величиной $E=84-88\%$. Такой пектин может использоваться, в основном, в кондитерской промышленности для производства зефира и мармеладных кондитерских изделий, что ограничивает область его применения.

Для расширения сферы использования высокоэтерифицированного пектина обычно проводят его деэтерификацию. В качестве катализаторов процесса используют минеральные кислоты, основания или соли с щелочной реакцией, ферменты. Как правило, это требует дополнительного оборудования и дорогостоящих химических реагентов [2].

В работе [3] разработана технология получения яблочного пектина средней этерификации, по которой снижение степени этерификации пектина происходит в процессе гидролиза-этерификации пектина. В отличие от других известных способов по этой технологии не требуется дополнительное оборудование, и процесс осуществляется на базе имеющихся мощностей по производству пектина. Гидролиз яблочных выжимок проводят при температуре 75 или 80°C и значениях pH 1,3–1,4 соответственно. Снижение значения pH позволяет вести процесс при более низкой температуре. Продолжительность гидролиза зависит от степени этерификации пектина в исходных выжимках. При гидролизе продолжительностью 210, 270 или 330 мин начальная степень этерификации составляет 74–76, 77–79, 80–82%. Указанные условия позволяют получить пектин со степенью этерификации 63%.

Однако при такой температуре значения pH, продолжительности и одностадийном характере организации процесса происходит значительный гидролиз гликозидных связей, в результате чего получается пектин с низкой молекулярной массой, а следовательно, и худшей желирующей способностью.

Кроме этого, единовременный гидролиз-экстрагирование пектинов с разной степенью метоксилирования в исходном сырье, как видно из продолжительности процесса, не способствует ускорению деэтерификации.

Известно, что высокоэтерифицированный пектин не является четко определенным веществом, а практически представляет собой сложную смесь пектиновых веществ, различающихся по молекулярной массе, распределению по молекулярным массам и степени этерификации. Свойства этих высокометоксилированных пектинов в существенной мере зависят от свойств исходного сырья и условий гидролиза.

В связи с изложенным представляется целесообразным организация двухстадийного способа гидролиза-экстракции, на каждой стадии которого применяют различные технологические параметры.

При проведении гидролиза в мягких условиях (значение рН 3,0–3,5) полученные пектины имеют степень этерификации в среднем 88%, самую высокую молекулярную массу и желеобразующую способность. Поэтому в качестве оптимальных значений технологических параметров при проведении первой стадии гидролиза были приняты значение рН гидролизата 3,5, температура гидролиза 74⁰С и продолжительность процесса 3 часа [1].

Благодаря органическим кислотам, которые частично остаются в выжимках после отжима сока, создается достаточное значение рН смеси (3,2–3,5) для организации первой стадии гидролиза на воде.

Следует отметить, что температуру гидролиза можно увеличивать с одновременным сокращением продолжительности процесса без существенного ухудшения качественных показателей, при этом выход пектина не должен превышать 6–6,5%.

Для более полного извлечения пектиновых веществ в работе перед повторным гидролизом проводилось пропаривание яблочных выжимок, что должно было привести к увеличению выхода пектина вследствие повышения проницаемости клеточных стенок.

Цель данного исследования – изучение влияния технологических параметров на основные показатели получаемого пектина при повторном гидролизе яблочных выжимок.

Результаты исследований и их обсуждение

В стеклянный реактор емкостью 1 л, снабженный водяной рубашкой для поддержания требуемой температуры, заливали дистиллированную воду, нагревали ее до температуры 74⁰С, загружали выжимки яблочные сушеные, при этом гидромодуль составлял 1:12, и проводили первый гидролиз протопектина в течение 3-х часов. Выход пектина, полученного при этих условиях составлял 6,4%, а сам пектин имел следующие характеристики: степень этерификации – 88%, молекулярная масса – 40 398 Да, студнеобразующая способность – 316⁰ГБ. Выжимки, оставшиеся после извлечения первой фракции пектина, пропаривали в течение определенного времени (в соответствии с планом эксперимента), затем вновь загружали в реактор, заливали раствор соляной кислоты с заданным значением рН, нагревали их до требуемой температуры (гидромодуль 1:10) и проводили гидролиз второй фракции 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 60⁰С до постоянной массы.

Выход пектина определяли в соответствии с МВИ МГ 091-2006 «Определение массовой доли пектина, осаждаемого спиртом, в выжимках яблочных сушеных» [4]. Степень этерификации пектина определяли по ГОСТ 29186-91 «Пектин. Технические условия». Среднюю молекулярную массу определяли вискозиметрическим методом [5].

В качестве независимых управляемых переменных приняты: величина рН гидролизующего агента, температура реакционной смеси, продолжительность процесса гидролиза, а также время обработки выжимок паром.

Исследования проводились в следующем диапазоне изменения режимных параметров процесса:

величина <i>pH</i> гидролизующего агента	от 1,4 до 2,5
температура реакционной смеси, <i>t</i>	от 68 до 83 ⁰ С
продолжительность гидролиза, <i>τ</i>	от 0,5 до 1,5 ч
время обработки выжимок паром, <i>τ'</i>	от 0 до 15 мин

В качестве выходных параметров процесса гидролиза протопектина были выбраны выход, степень этерификации пектина, его молекулярная масса и студнеобразующая способность.

Исходя из мультипликативного представления зависимостей выходных параметров от управляемых переменных, в качестве схемы эксперимента использовался ортогональный план исследования 4-х факторов на 4-х уровнях, построенный на основе 2-х стандартных (упорядоченных) и двух латинских квадратов 4×4 [6].

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 гидролиза	время обработки выжимок паром
	pH	$t, ^\circ C$	$\tau, ч$	$\tau', мин$
1	1,4	68	0,5	0
2	1,8	68	0,75	10
3	2,2	68	1,0	15
4	2,5	68	1,5	5
5	2,5	73	0,5	15
6	2,2	73	0,75	5
7	1,8	73	1,0	0
8	1,4	73	1,5	10
9	1,8	78	0,5	5
10	1,4	78	0,75	15
11	2,5	78	1,0	10
12	2,2	78	1,5	0
13	2,2	83	0,5	10
14	2,5	83	0,75	0
15	1,4	83	1,0	5
16	1,8	83	1,5	15

Обработка полученных экспериментальных данных [7] позволила получить зависимости основных показателей пектина от значений pH, температуры реакционной смеси, продолжительности процесса гидролиза и времени обработки выжимок паром. Графики этих зависимостей представлены на рисунках 1–4.

На рисунке 1 представлены зависимости степени этерификации пектина от параметров процесса гидролиза pH , t , τ и τ' .

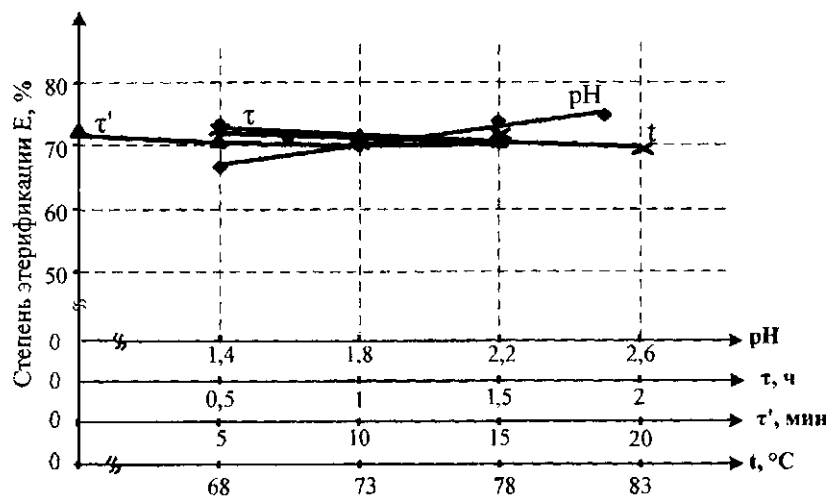


Рисунок 1 – Зависимость степени этерификации пектина от параметров процесса гидролиза протопектина из сушеных выжимок яблок

Как видно из рисунка 1, степень этерификации пектинов, полученных после повторного гидролиза, составляет в среднем 70%, что на 18% меньше степени этерификации пектина, полученного после первого гидролиза. При этом наибольшее влияние на ее изменение оказывает величина pH среды, в меньшей степени – температура. Степень этерификации является наиболее важным фактором, обуславливающим связь катионов поливалентных металлов с пектином, поскольку определяет так называемую линейную плотность заряда макромолекулы, а следовательно, силу и способ связи катионов. С уменьшением степени этерификации возрас-

гает заряд макромолекулы, что усиливает связь пектина с катионами металлов. Это имеет важное значение для их применения, обусловленного различием в железирующих свойствах. Степень этерификации пектиновых фракций, полученных двумя последовательными гидролизами, варьируется в пределах от 63 до 88%.

Обработка экспериментальных данных позволила получить эмпирическое уравнение, устанавливающее зависимость степени этерификации пектина от температуры реакционной смеси и величины рН гидролизующего агента:

$$E(t, pH) = 1,65 \times 10^{-2} \times (-0,16t + 83,25) \times (7,27pH + 56,89). \quad (1)$$

На рисунке 2 представлены зависимости выхода пектина от t , pH , τ и τ' .

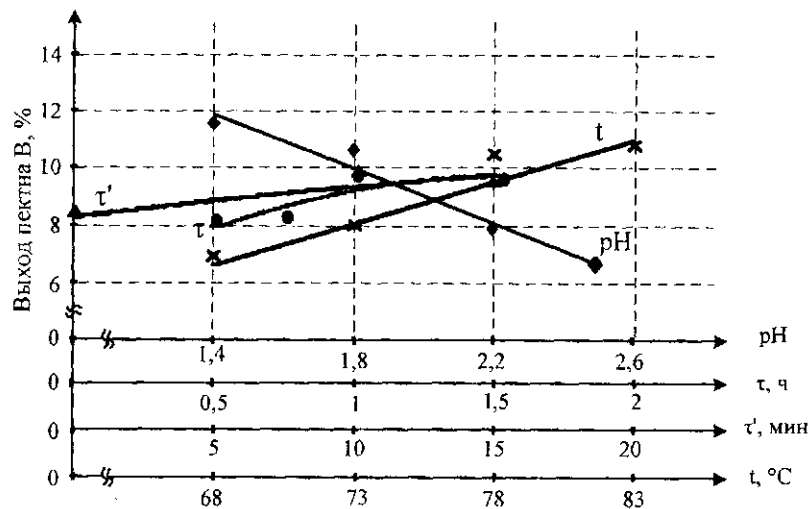


Рисунок 2 – Зависимость выхода пектина от параметров процесса гидролиза протопектина из сушеных выжимок яблок

Анализ полученных зависимостей показал, что наибольшее влияние на выход пектина в исследуемом диапазоне изменения управляемых переменных оказывает величина рН гидролизующего агента и температура; в меньшей степени влияет продолжительность гидролиза, а также время обработки выжимок паром.

Выход пектина может быть увеличен не только путем повышения температуры, но и понижением значения рН. Однако следует учитывать, что повышение температуры вызывает возрастание скорости деструкции пектиновых цепочек, а следовательно, оказывает отрицательный эффект на его молекулярную массу. Увеличение выхода за счет понижения величины рН ограничивается большим расходом кислоты, что внесет затруднения при дальнейшем выделении и очистке пектина. Использование пропаривания перед повторным гидролизом в течение 10–15 минут увеличивает выход пектина (к массе сырья) в среднем на 2–2,5%, что по сравнению с организацией процесса без пропаривания выше почти на 25%.

Обработка экспериментальных данных позволила получить эмпирическое уравнение, устанавливающее зависимость выхода пектина от температуры реакционной смеси, величины рН гидролизующего агента, продолжительности процесса гидролиза и времени обработки выжимок паром:

$$B(t, pH, \tau, \tau') = 1,38 \times 10^{-3} \times (0,29t - 12,7) \times (-4,72pH + 18,47) \times (-1,57\tau^2 + 4,98\tau + 5,89) \times (0,13\tau' + 8,17). \quad (2)$$

На рисунке 3 представлены зависимости молекулярной массы пектина от параметров процесса гидролиза t , pH , τ и τ' .

Как видно из рисунка 3, наибольшее влияние на молекулярную массу пектина в исследуемом диапазоне изменения управляемых переменных оказывают величина рН гидролизующего агента, а также температура реакционной смеси. В меньшей степени влияет продолжительность процесса, а также время обработки выжимок паром.

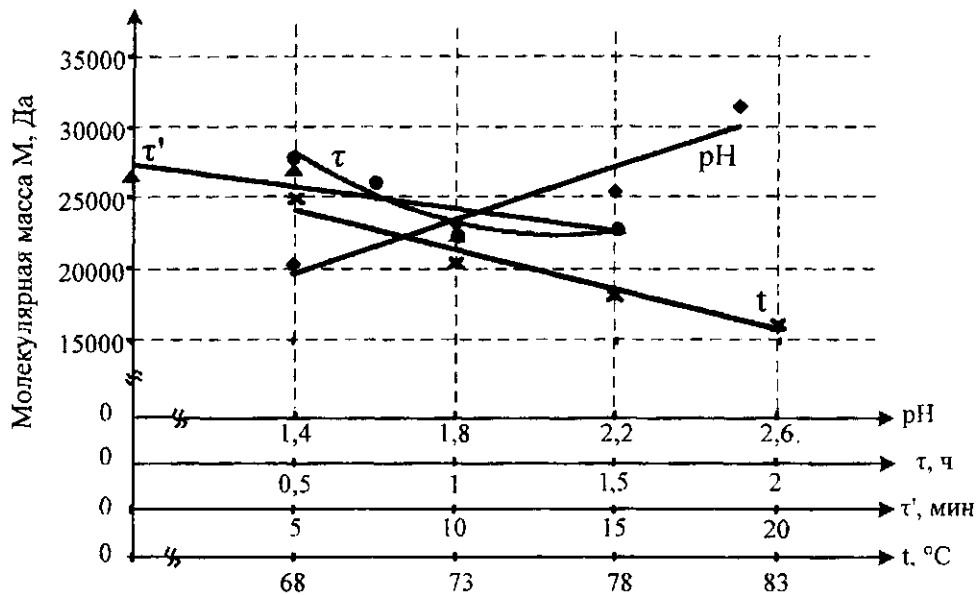


Рисунок 3 – Зависимость молекулярной массы пектина от параметров процесса гидролиза протопектина из сухеных выжимок яблок

С увеличением температуры реакционной смеси от 68 до 83⁰С молекулярная масса пектина уменьшается в среднем на 36%, с понижением значения рН от 2,5 до 1,4 молекулярная масса пектина уменьшается в среднем на 37%. При совместном воздействии низких значений рН и высоких температур очевидным является еще большее уменьшение молекулярной массы. В то время как пропаривание в течение 10 – 15 минут уменьшает молекулярную массу только на 15 %. Т.е. использование пропаривания перед повторным гидролизом позволяет не только увеличить выход пектина на 25%, но и уменьшить почти в 2,5 раза деградацию пектиновых молекул в исследованном диапазоне изменения переменных.

Обработка экспериментальных данных позволила получить уравнение регрессии, связывающее молекулярную массу пектина с основными параметрами процесса гидролиза *t*, *pH*, *τ* и *τ'*:

$$M(t, pH, \tau, \tau') = 6,61 \times 10^{-14} (-553,2t + 66723) \times (9528pH + 6263) \times (8694\tau^2 - 22913\tau + 37510) \times (-306,5\tau' + 27146). \quad (3)$$

Зависимости студнеобразующей способности пектина от температуры реакционной смеси, величины рН гидролизующего агента, продолжительности процесса и времени обработки выжимок паром представлены на рисунке 4.

Анализ полученных зависимостей показал, что с понижением значения рН, увеличением температуры и продолжительности процесса студнеобразующая способность пектина снижается. Это объясняется тем, что более глубокий гидролиз протопектина приводит к существенному снижению молекулярной массы высвобождаемого пектина (см. рисунок 3) и соответственно желирующей способности готового продукта. Пропаривание выжимок в течение 5–15 минут не только не ухудшает основной показатель, но и способствует его незначительному росту.

Следует отметить, что студнеобразующая способность пектина, полученного повторным гидролизом, практически во всем диапазоне изменения параметров процесса превышает студнеобразующую способность пектина 1-го сорта, равную 200⁰ТБ (ГОСТ 29186-91).

Обработка экспериментальных данных позволила получить эмпирическое уравнение (4):

$$S(t, pH, \tau, \tau') = 8,41 \times 10^{-8} (-1,86t + 369,1) \times (44,42pH^2 - 133,5pH + 311,7) \times (31,37\tau^2 - 90,29\tau + 281,6) \times (0,06\tau'^2 - 0,66\tau' + 228,2). \quad (4)$$

Полученные уравнения (1) – (4) позволяют рассчитать основные показатели пектина с погрешностью 5–7% в исследуемом диапазоне изменения параметров процесса:

величина <i>pH</i> гидролизующего агента	от 1,4 до 2,5
температура гидролиза, <i>t</i>	от 68 до 83 ⁰ С

продолжительность гидролиза, τ
 время обработки выжимок паром, τ'

от 0,5 до 1,5 ч
 от 0 до 15 мин

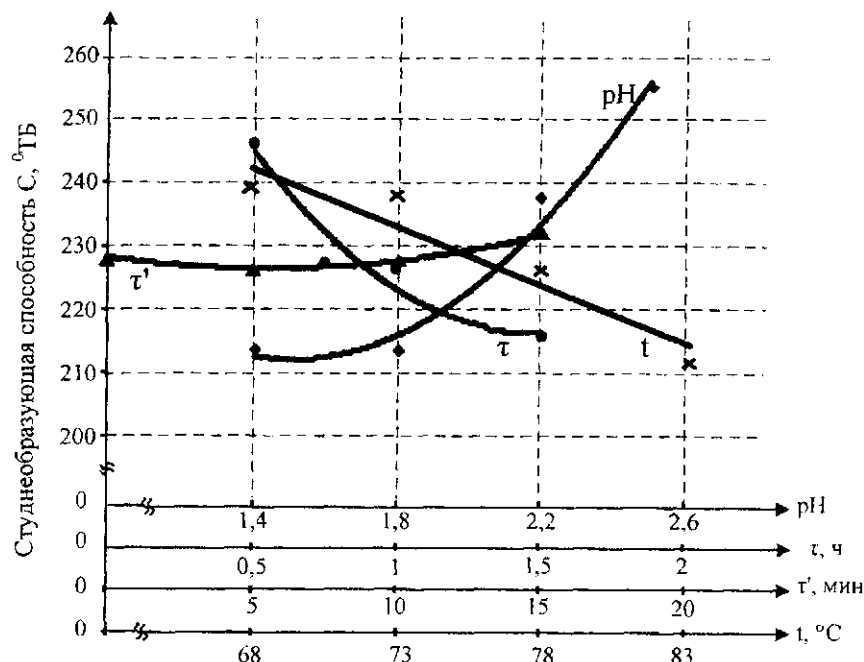


Рисунок 4 – Зависимость студнеобразующей способности пектина от параметров процесса гидролиза протопектина из сухеных выжимок яблок

Заклучение

В результате проведенных исследований установлены взаимосвязь, характер и степень влияния параметров повторного гидролиза протопектина сухеных выжимок яблок на выход пектина и его качественные характеристики. Показано, что проведение двух последовательных гидролизом позволяет получать пектины различных типов со степенью этерификации, изменяющейся от 63 до 88%, а пропаривание яблочных выжимок в течение 10 – 15 минут перед кислотно-термическим гидролизом не приводит к снижению желирующей способности и увеличивает выход пектина на 25%.

Литература

1. Василенко, З.В. Исследование влияния условий процесса гидролиза-экстрагирования протопектина сухеных выжимок яблок на качество получаемого пектина / Василенко З.В., Никулин В.И., Азарова Л.В. // Вестник МГУП./ УО «МГУП»; гл. ред. А.В. Акулич. – Могилев: 2008. – Вып. 2(5). – С. 24-29.
2. Способы получения и применения различных типов яблочного пектина. – Москва, 1981. – 32с. – (Обзорная информация: выпуск 16 / ЦНИИТЭИ ПИЩЕПРОМ).
3. Донченко, Л.В. Технология пектина и пектинопродуктов / Л.В. Донченко. – М.: ДеЛи, 2007. – 275с.
4. Василенко, З.В. Определение массовой доли пектина, осаждаемого спиртом, в выжимках яблочных сухеных: МВИ МГ 091–2006 / З.В. Василенко, В.И. Никулин, В.А. Седакова. – Утверждена ректором УО «МГУП». – Могилев, 2005. – 8 с.
5. Аймухамедова, Г.В. Пектиновые вещества и методы их определения / Г.В. Аймухамедова, И.П. Шелухина. – Фрунзе: ИЛИМ, 1964. – 120 с.
6. Грачев, Ю.П. Математические методы планирования эксперимента / Ю.П. Грачев // Пищевая промышленность, 1978. – 197с.
7. Шенк, Х. Теория инженерного эксперимента / Х. Шенк. – М.: Мир, 1972. – 151с.

Поступила в редакцию 07.05.2009