

ПИЩЕВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 664.292

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СПОСОБОВ ДЕМЕТОКСИЛИРОВАНИЯ ЯБЛОЧНОГО ПЕКТИНА

З.В. Василенко, В.И. Никулин, В.В. Лапковская

Приведены результаты экспериментальных исследований по изучению влияния способа деметоксилирования пектина на его степень метоксилирования и молекулярную массу. Установлена возможность частичного сохранения молекулярной массы в процессе деметоксилирования пектина раствором щелочи.

Введение

Пектин яблочных выжимок относится к высокометоксилированному и имеет степень метоксилирования 75 % – 82 %. Высокометоксилированный пектин главным образом используется в кондитерской промышленности для студнеобразования в системах, содержащих не менее 65 % – 70 % сахара. Это свойство высокометоксилированного пектина затрудняет его использование в продуктах с пониженным содержанием сухих веществ.

Согласно многочисленным литературным источникам [1–3], для образования студней с пониженным содержанием сахара используется пектин с низкой степенью метоксилирования. То есть, для расширения области использования пектина яблочных выжимок степень его метоксилирования необходимо снизить до 30 % – 40 %.

Использование пектинов с низкой степенью метоксилирования позволяет значительно расширить ассортимент продукции, выпускаемой с применением пектина и существенно улучшить ее качество. Появляется возможность увеличить выпуск разнообразных продуктов питания диетического, профилактического, лечебного и функционального назначения, поскольку пектин с пониженной степенью метоксилирования обладает детоксикационными и радиопротекторными свойствами, усиливающимися с понижением его степени метоксилирования. Применение пектинов с низкой степенью метоксилирования способствует расширению ассортимента кондитерских изделий, напитков, соков, соусов, различных молочных и кисломолочных продуктов. Такой пектин находит применение в фармакологии и в медицине, являясь основой для создания перспективных лекарственных форм и средств. То есть исследование возможности деметоксилирования яблочного высокометоксилированного пектина является актуальной задачей.

Использование низкометоксилированного пектина в той или иной области обусловлено сочетанием таких качественных характеристик, как степень метоксилирования, величина молекулярной массы и чистота. Отечественный рынок не располагает промышленным производством и достаточным количеством модификаций пектина, в то время как зарубежные фирмы выпускают пектин огромного количества модификаций с различными свойствами.

В данной работе было проведено сравнение двух способов щелочного деметоксилирования пектина и исследована возможность сохранения его молекулярной массы.

Результаты исследований и их обсуждение

Наиболее известными способами деметоксилирования пектина являются ферментативный, кислотный и щелочной способы [2–4]. Из вышеперечисленных способов скоростным является щелочной способ деметоксилирования пектина, при котором требуемая степень де-

метоксилирования достигается за небольшой период времени (не более 1,5 ч).

В литературе в основном представлены данные о щелочном демеоксилировании порошка пектина с использованием гидроксида аммония и гидроксидов щелочных металлов [1]. Основным недостатком этих способов является значительная деструкция молекулярной цепи полигалактуроновой кислоты, а следовательно, снижение или полная потеря способности пектина к образованию студня. При образовании студня в присутствии ионов кальция пектин со степенью метоксилирования ниже 28 % и молекулярной массой ниже 5000 Да коагулирует с образованием сгустков [4].

Степень метоксилирования пектина определяли по ГОСТ 29186-91 «Пектин. Технические условия». Среднюю молекулярную массу определяли вискозиметрическим методом [5].

Демеоксилирование пектина в гидролизате, полученном в результате двукратной гидро-термической обработки выжимок яблок, осуществляли в следующем диапазоне режимных параметров:

рН демеоксилирования	8–13
Температура демеоксилирования, °С	5, 15, 25
Продолжительность демеоксилирования, мин	5–5

Обработку пектинового порошка осуществляли с использованием раствора щелочи в 60 %-ном этиловом спирте при следующих параметрах:

рН демеоксилирования	8–13
Температура демеоксилирования, °С	20, 30, 40
Продолжительность демеоксилирования, мин	5–75

Данные, полученные в результате исследований, представлены на рисунках 1–6.

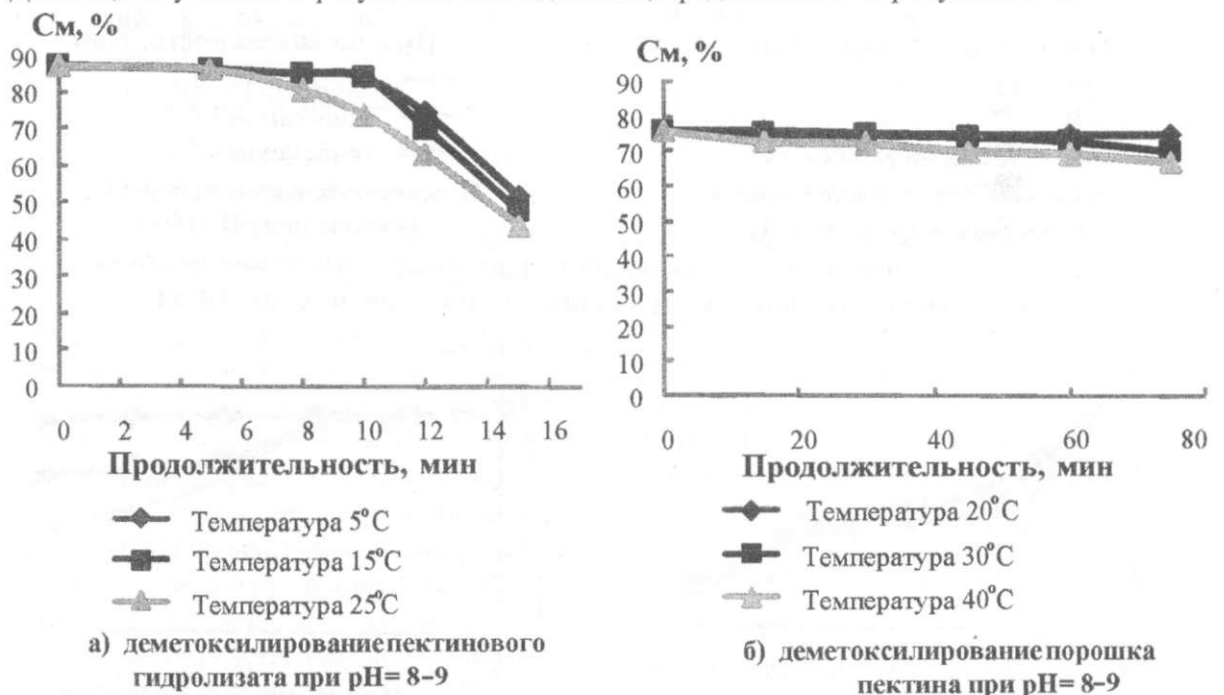


Рисунок 1 – Влияние продолжительности демеоксилирования пектина на степень его метоксилирования См при величине рН 8–9

Из представленных данных на рисунке 1 следует, что демеоксилирование пектина в гидролизате при рН 8–9 протекает интенсивнее, чем в порошке. Так, при температуре 25 °С при демеоксилировании гидролизата степень метоксилирования пектина в течение 12–15 минут снижается от 62,95 % до 43,71 %. При спиртовой обработке порошка пектина в течение 75 минут при температуре 40 °С степень метоксилирования пектина снижается незначительно и остается в пределах ~80 % – 70 %.

Таким образом, для демеоксилирования порошка пектина необходимо более высокое

значение pH, поэтому были проведены дополнительные исследования, которые представлены на рисунке 2. При повышении значения pH до 10–11 степень метоксилирования пектина при деметоксилировании гидролизата снижается интенсивнее. Так, уже при температуре 5 °С в течение 12–15 минут степень метоксилирования пектина снижается от 67,09 % до 30,04 %, а при повышении температуры до 25 °С в течение 15-ти минут степень метоксилирования пектина снижается до 22,38 %.

Что касается деметоксилирования порошка пектина в 70 %-ном спиртовом растворе щелочи при значении pH 10–11, то при температуре 20 °С – 30 °С степень метоксилирования пектина снижается незначительно и остается в пределах ~75 % – 60 %. При повышении температуры до 40 °С степень метоксилирования пектина снижается до 42,78 %. Дальнейшие исследования динамики снижения степени метоксилирования были проведены при pH 12–13. Данные, полученные в результате исследований, представлены на рисунке 3.

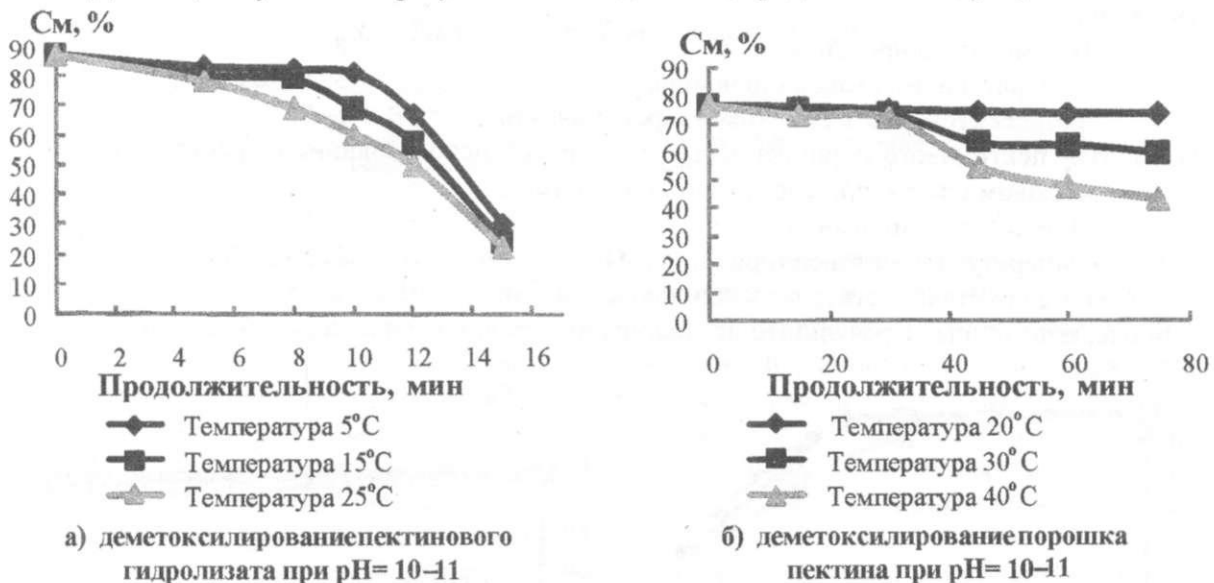


Рисунок 2 – Влияние продолжительности деметоксилирования пектина на степень его метоксилирования См при значении pH 10–11

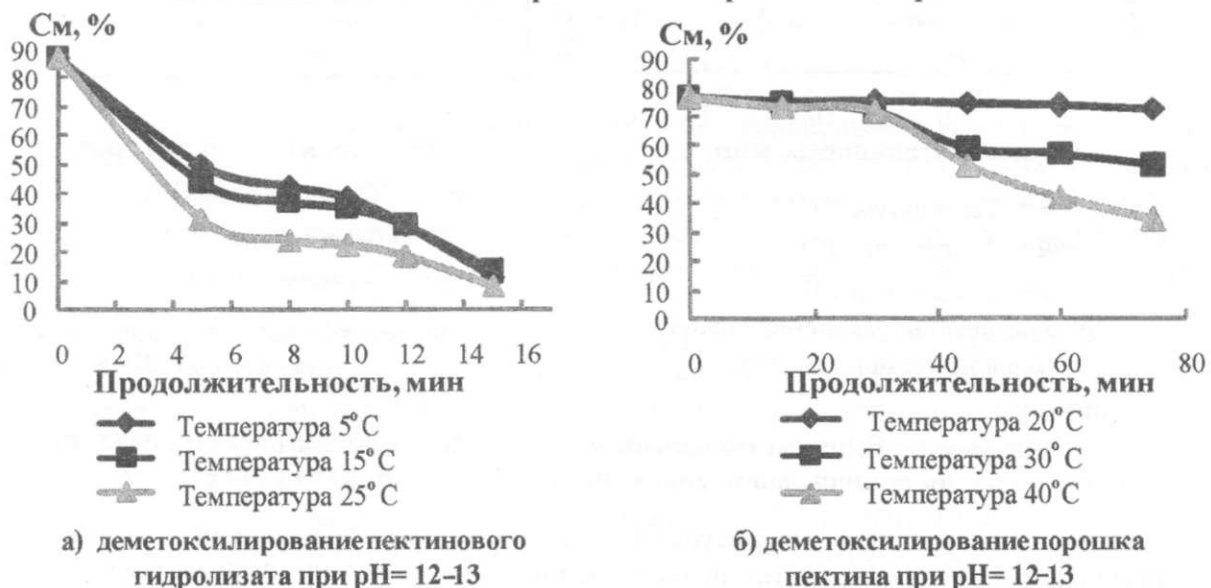


Рисунок 3 – Влияние продолжительности деметоксилирования пектина на степень его метоксилирования См при pH=12–13

Из рисунка 3 видно, что при pH 12–13 степень метоксилирования снижается значительно как в случае обработки пектина в гидролизате, так и в случае обработки порошка пектина. При обработке пектинового гидролизата щелочью в течение 15-ти минут при температуре

5 °С степень метоксилирования пектина снижается до 11,20 %, а при температуре 25 °С – до 8,35 %.

При обработке порошка пектина спиртовым раствором щелочи при температуре 30 °С степень метоксилирования пектина снижается до 52,44 %, а при повышении температуры до 40 °С степень метоксилирования пектина снижается до 33,88 %.

Из литературных источников известно [3,4], что щелочная обработка пектина может отрицательно влиять на значение его молекулярной массы вследствие деструкции макромолекулы рамногалактуронана. Поэтому нами было исследовано влияние технологических факторов на значение молекулярной массы пектина при разных способах деметоксилирования. Данные, полученные в результате исследований, представлены на рисунках 4–6.

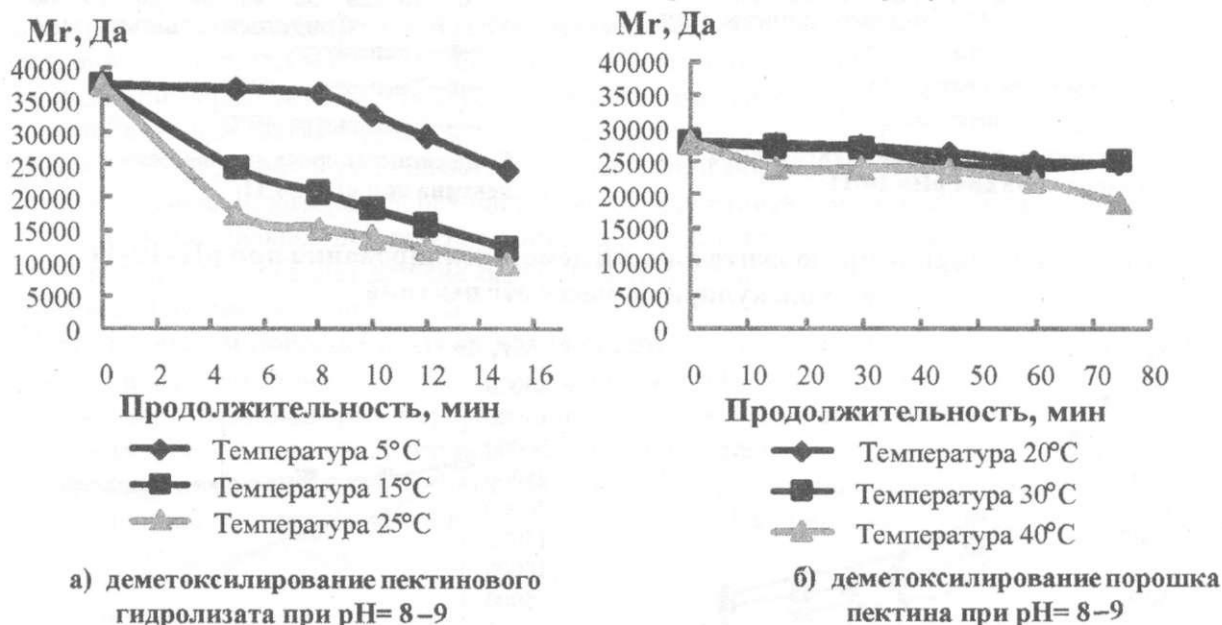


Рисунок 4 – Влияние продолжительности деметоксилирования пектина на его молекулярную массу M_r при рН=8–9

Проведенные исследования показали, что при деметоксилировании порошка пектина при температуре 20 °С и 30 °С молекулярная масса пектина изменяется незначительно и остается в пределах ~25 000 Да. При повышении температуры до 40 °С молекулярная масса уменьшается до 18 843 Да. При деметоксилировании пектинового гидролизата при заданном значении рН и температуре 5 °С молекулярная масса пектина уменьшается до 24 251 Да, а дальнейшее повышение температуры процесса деметоксилирования до 15 °С и 25 °С в течение 15-ти минут уменьшают молекулярную массу пектина от 12 103 и до 9 955 Да соответственно. Дальнейшие исследования показали, что повышение рН процесса до 10–11 при обработке пектинового гидролизата вызывает интенсификацию процесса деметоксилирования пектина. Данные, представленные на рисунке 5, свидетельствуют о том, что наибольшее снижение молекулярной массы до 5725 Да наблюдается при обработке пектинового гидролизата при температуре 25 °С. При обработке порошка пектина при температуре 40 °С и продолжительности 75 минут молекулярная масса пектина снижается до 18 235 Да, что всего лишь на 608 Да меньше, чем при обработке порошка пектина при рН 8–9.

На рисунке 6 представлены данные по деметоксилированию порошка пектина и пектинового гидролизата при рН 12–13. Из представленных данных следует, что при повышении рН процесса до 12–13 молекулярная масса значительно снижается при обоих способах деметоксилирования. При деметоксилировании гидролизата наблюдается наибольшее снижение молекулярной массы. При температуре 5 °С молекулярная масса пектина снижается до 5491 Да, а при дальнейшем повышении температуры на каждые 10 °С молекулярная масса снижается на ~ 2000 Да и достигает минимального значения в 1495 Да.

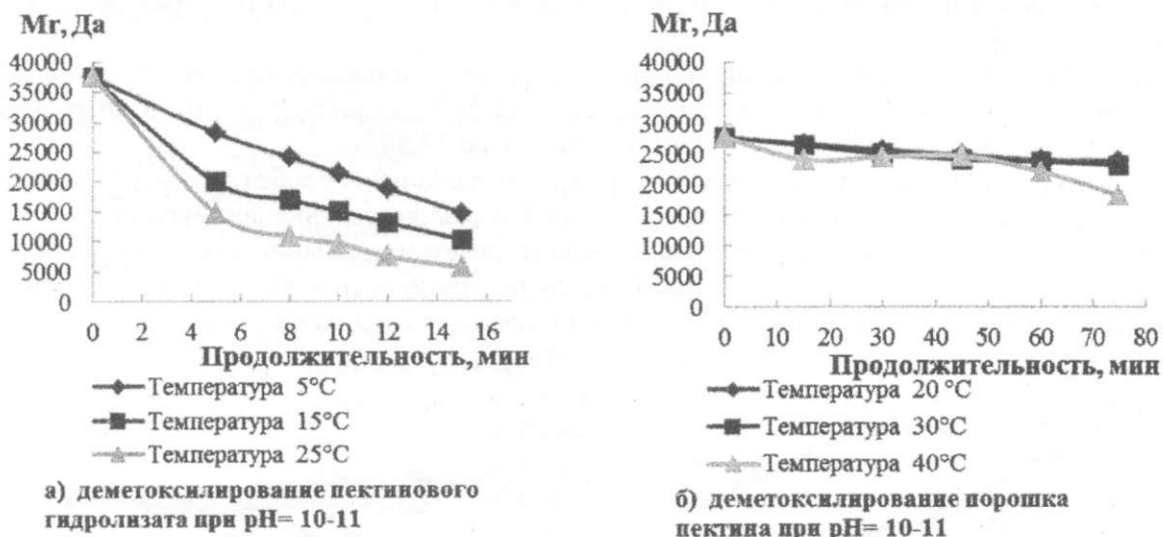


Рисунок 5 – Влияние продолжительности деме́токсирования при рН=10–11 на молекулярную массу Мг пектина

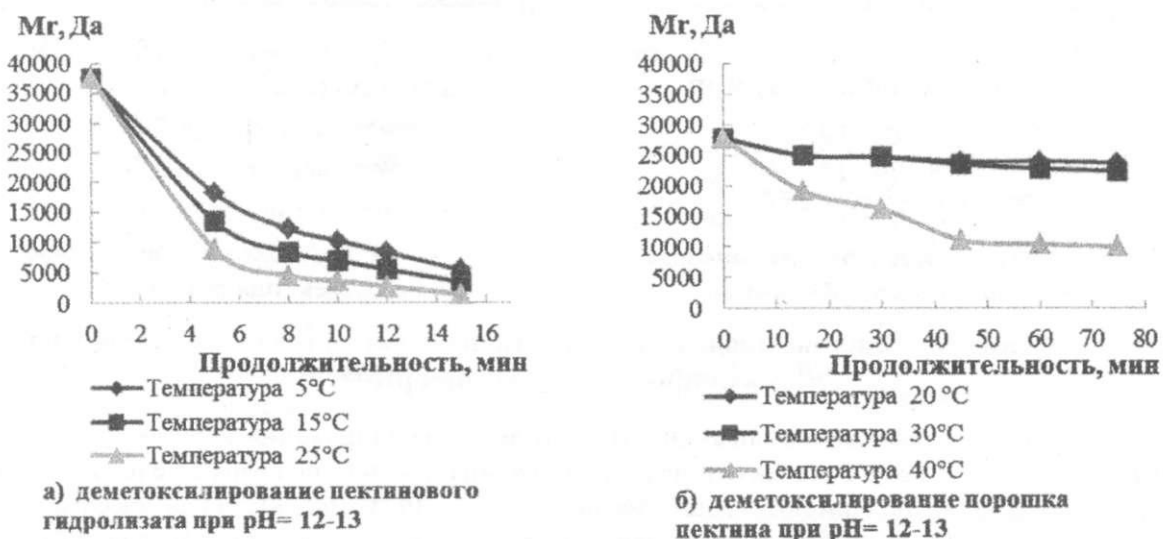


Рисунок 6 – Влияние продолжительности деме́токсирования при рН=13-12 на молекулярную массу Мг пектина

При деме́токсировании порошка пектина в присутствии спирта при заданном значении рН и максимальной температуре 40 °С молекулярная масса снижается до 10 004 Да, но это значение в 7 раз больше, чем при обработке пектинового гидролизата.

Анализ данных показывает, что на процесс деме́токсирования пектина значительно влияет температура и значение рН реакционной среды, а также продолжительность процесса. Следует отметить, что при обработке пектинового гидролизата раствором щелочи степень метоксилирования снижается наиболее эффективно. При значении рН реакционной среды 12–13 и температуре 40 °С снизить степень метоксилирования пектина до ~31 % возможно в течение 5-ти минут. Однако щелочная обработка пектинового порошка в 70 % растворе спирта позволяет частично сохранить значение молекулярной массы пектина. В то время как при обработке пектинового гидролизата молекулярная масса значительно разрушается. Это связано с тем, что пектин в гидролизате находится в растворенном состоянии, то есть цепь полимера максимально «развернута» и его метоксильные группы наиболее доступны для реакции деме́токсирования. Повышение температуры вызывает подвижность ионов в растворе, а увеличение рН среды повышает концентрацию ионов ОН⁻, что и объясняет эффек-

тивность реакции деметоксилирования пектина в гидролизате. В случае с деметоксилированием порошка пектина наличие спирта в реакционной среде препятствует растворению пектина, и его молекула находится в «сжатом» состоянии после предварительной коагуляции и сушки, что затрудняет доступ к ней реакционных ионов, в результате чего проведение деметоксилирования пектина до значения 30 % – 40 % осуществимо при длительности процесса более 60–75 минут.

Недостатком деметоксилирования пектина в гидролизате является значительное уменьшение значения его молекулярной массы, что связано с повышенным воздействием на молекулу полимера реакционных ОН групп, которое приводит к деполимеризации цепи. При использовании щелочной обработки порошка пектина в 70 % растворе спирта возможно частичное сохранение молекулярной массы пектина, конечное значение которой превышает молекулярную массу пектина, полученного в результате обработки пектинового гидролизата в 2–6 раз. При обработке пектинового гидролизата раствором щелочи реакция деметоксилирования останавливалась добавлением раствора 50 % лимонной кислоты до значения рН 3,5–3,7. Полученный гидролизат после щелочной обработки содержал значительное количество примесей, которые переходили в водно-спиртовую смесь после отделения коагулята. Поэтому для дальнейшей регенерации водно-спиртовая смесь большого объема (ок. 428 л в расчете на 1 кг пектина) должна была быть подвергнута дополнительной нейтрализации, фильтрации и очистке от примесей.

При получении порошка пектина водно-спиртовая смесь в случае первичного получения порошка в соответствии с предложенной технологией [6] не содержит химических реагентов, то есть может быть подвергнута регенерации без проведения дополнительных операций. При дальнейшем деметоксилировании порошка соотношение пектин: спиртовая смесь составляло (1: 20) Следовательно, объем водно-спиртовой смеси, требующий нейтрализации и очистки для дальнейшей регенерации, составлял около 20 л на 1 кг пектина, что в 21,4 раза меньше в случае использования гидролизата.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено влияние способов деметоксилирования пектина на его степень метоксилирования и молекулярную массу. Сравнительный анализ способов щелочного деметоксилирования пектина показал, что эффективнее осуществлять деметоксилирование пектина в виде порошка в 70 %-ном растворе спирта. Предложенный способ деметоксилирования позволяет частично сохранить молекулярную массу пектина, а также сократить расходы на дополнительную нейтрализацию, фильтрацию и очистку отработанного спирта от примесей и сэкономить его количество.

Литература:

- 1 Донченко, Л.В. Технология пектина и пектинопродуктов / Л.В. Донченко. – М. : ДеЛиПринт, 2000. – 255 с.
- 2 Ильина, И.А. Теоретическое и экспериментальное обоснование технологии модифицированных пектинов: дис. д –ра техн. наук: 05.18.01 / И.А. Ильина; Кубанский государственный технологический университет. – Краснодар, 2001. – 287 с.
- 3 Фан-Юнг, А.Ф. Об условиях получения низкоэтерифицированного яблочного пектина / А.Ф. Фан-Юнг, Б.Н. Балакирева, Ф.И. Каминская, Е.В. Давыдова // Пищевая промышленность. – 1975. – С. 139–141.
- 4 Бегева, Е.А. Разработка технологии пектина различной степени этерификации: дис. канд. техн. наук: 03.00.23 / Е.А. Бегева. – Москва, 1993. – 246 с.
- 5 Аймухамедова, Г.В. Пектиновые вещества и методы их определения / Г.В. Аймухамедова, И.П. Шелухина. – Фрунзе : ИЛИМ, 1964. – 120 с.
- 6 Василенко, З.В. Способ получения фракций пектина из выжимок яблочных сушеных / З.В. Василенко, В.И. Никулин, Л.В. Лазовикова, В.В. Ланковская // Заявитель: Учреждение образования «Могилевский государственный университет продовольствия» – № а 20100159 от 05.02.2010; Патент № 14708. Зарегистрирован 25.04.2011 г.

Поступила в редакцию 12.12.2012