

ПИЩЕВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 664.292

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМНЫХ ПАРАМЕТРОВ ГИДРОЛИЗА ПРОТОПЕКТИНА ЯБЛОЧНЫХ ВЫЖИМОК В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННОГО ДАВЛЕНИЯ НА КАЧЕСТВО ПЕКТИНА

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

Приведены результаты экспериментальных исследований по изучению влияния основных параметров гидролиза протопектина яблочных выжимок в условиях повышенного давления. Получены уравнения регрессии, позволяющие определять характер и степень влияния независимых управляемых переменных на выход и качественные характеристики извлекаемого пектина.

Введение

Основными процессами технологии получения пектина, в значительной мере определяющими эффективность производства и качество готового продукта, являются гидролиз протопектина и экстракция пектина. В пищевой промышленности все еще существует потребность в разработке упрощенного, экономичного, безопасного и более эффективного способа гидролиза-экстракции протопектина яблочных выжимок.

Сотрудниками УО «МГУП» была разработана технология получения яблочного пектина [4], особенностью которой является проведение двухстадийного гидролиза протопектина яблочных выжимок, высушенных в виброкипящем слое. Отличие данной схемы состоит в проведении двух последовательных гидролизом протопектина с промежуточным пропариванием яблочных выжимок, что позволяет получать пектины различных типов без снижения их желеобразующей способности. Однако одним из возможных способов совершенствования предложенной технологической схемы является проведение второй стадии гидролиза в условиях повышенного давления.

Цель данного исследования – изучение влияния управляемых параметров на основные показатели получаемого пектина при повторном гидролизе яблочных выжимок в условиях повышенного давления.

Результаты исследований и их обсуждение

Первую стадию гидролиза проводили в соответствии с рекомендациями, изложенными в [4]. Выжимки, оставшиеся после извлечения первой фракции пектина, загружали в лабораторный автоклав, заливали раствором с заданным значением pH и выдерживали при давлении 125 кПа и температуре $(106 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 2–15 минут.

Затем отделяли гидролизат от выжимок прессованием, охлаждали его до комнатной температуры и осаждали пектин из раствора 96 %-ным этиловым спиртом.

Осажденный пектин фильтровали. Полученный фильтрат промывали спиртом и высушивали в сушильном шкафу при температуре $(55 \pm 5)^\circ\text{C}$ 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 определяли по ГОСТ 29186-91 «Пектин. Технические условия». Среднюю молекулярную массу определяли вискозиметрическим методом [1]. Студнеобразующую способность пектина определяли в соответствии с МВИ МГ 094-2006 «Опре-

деление студнеобразующей способности пектина с помощью прибора для определения прочности пектиновых студней» [3].

В качестве независимых управляемых переменных были приняты: величина pH гидролизующего агента, продолжительность процесса гидролиза, а также соотношение «сырье: гидролизующий агент» (гидромодуль).

В качестве выходных параметров были приняты: выход пектина, степень этерификации, молекулярная масса и студнеобразующая способность.

Исследования проводились в следующем диапазоне изменения режимных параметров процесса:

Величина pH гидролиза	от 2,40 до 4,00
Продолжительность гидролиза, τ	от 2 до 15 мин
Гидромодуль («сырье: гидролизующий агент»), G	от (1:4) до (1:17)

Исходя из мультипликативного представления выходных параметров от варьируемых переменных, в качестве плана эксперимента был принят гипергреко-латинский квадрат 4×4 3-го порядка [5], представленный в таблице 1.

Таблица 1 – План экспериментального исследования гидролиза протопектина в условиях повышенного давления

№ опыта	Независимые управляемые параметры процесса гидролиза протопектина (вторая стадия гидролиза)		
	pH среды	Продолжительность гидролиза, τ , мин	Гидромодуль, G
1	4,00	2,00	4
2	3,70	5,00	12
3	3,50	10,00	17
4	2,40	15,00	7
5	3,70	15,00	17
6	4,00	10,00	7
7	2,40	5,00	4
8	3,50	2,00	12
9	3,50	5,00	7
10	2,40	2,00	17
11	4,00	15,00	12
12	3,70	10,00	4
13	2,40	10,00	12
14	3,50	15,00	4
15	3,70	2,00	7
16	4,00	5,00	17

Обработка экспериментальных данных позволила получить зависимости выходных параметров от принятых управляемых переменных (рисунки 1–4). Следует отметить, что каждая зависимость построена по результатам всех 16-ти экспериментов, а каждая точка по результатам четырех опытов. На рисунке 1 представлены зависимости выхода пектина от управляемых параметров pH , τ и G .

Как видно из графиков, все управляемые переменные оказывают влияние на выход пектина. При этом наибольшее влияние на выход пектина оказывает продолжительность гидролиза τ и гидромодуль G .

Выход пектина может быть увеличен понижением значения pH от 3,5 до 2,4. Однако следует учитывать, что понижение pH при температуре $(106 \pm 2)^\circ C$ вызывает возрастание скорости деполимеризации рамногалактуроновых цепочек, а следовательно, оказывает отрицательный эффект на его молекулярную массу.

При увеличении гидромодуля G до 1:17 выход пектина уменьшается на 2 % в связи с увеличением количества водной фазы и увеличением концентрации гидролизующих реагентов, что влечет за собой частичное разрушение молекул пектина.

Обработка экспериментальных данных позволила получить уравнение, устанавливающее

зависимость выхода пектина (W) от продолжительности процесса гидролиза τ , величины pH гидролизующего агента и гидромодуля G :

$$W(pH, t, \tau) = 0,03 \times (1,13pH^3 - 7,74pH + 19,17) \times (0,28\tau + 4,20) \times (1,27G - 0,05G^2 + 0,09). \quad (1)$$

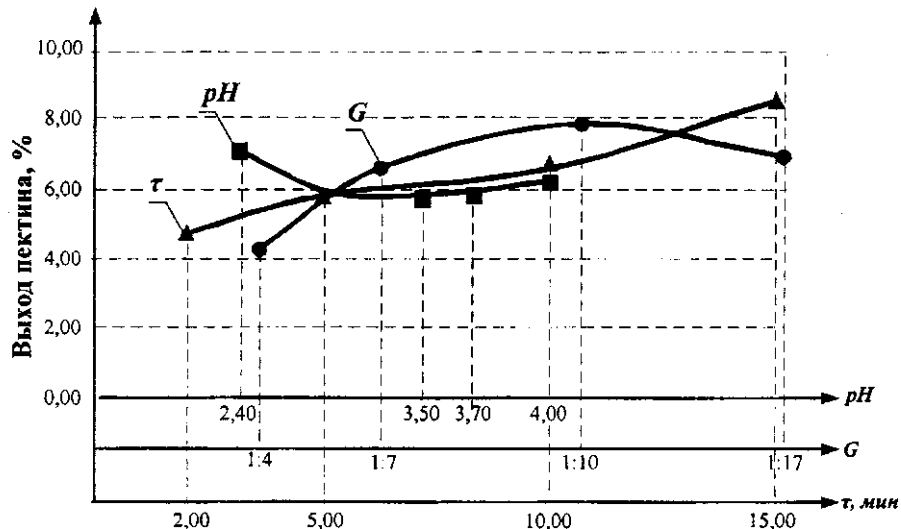


Рисунок 1 – Зависимость выхода пектина из выжимок яблок от параметров процесса гидролиза в условиях повышенного давления

При изменении условий получения пектина, как известно, изменяется длина молекул, а также соотношение свободных и метоксилированных карбоксильных групп, которые, в свою очередь, влияют на способ связи с катионами металлов в пищевых системах и способность к студнеобразованию.

Степень этерификации пектина представляет собой процентное соотношение метоксилированных карбоксильных групп к их общему количеству, включая свободные карбоксильные группы. На рисунке 2 представлено влияние технологических факторов процесса (pH , τ , G), на степень этерификации пектина.

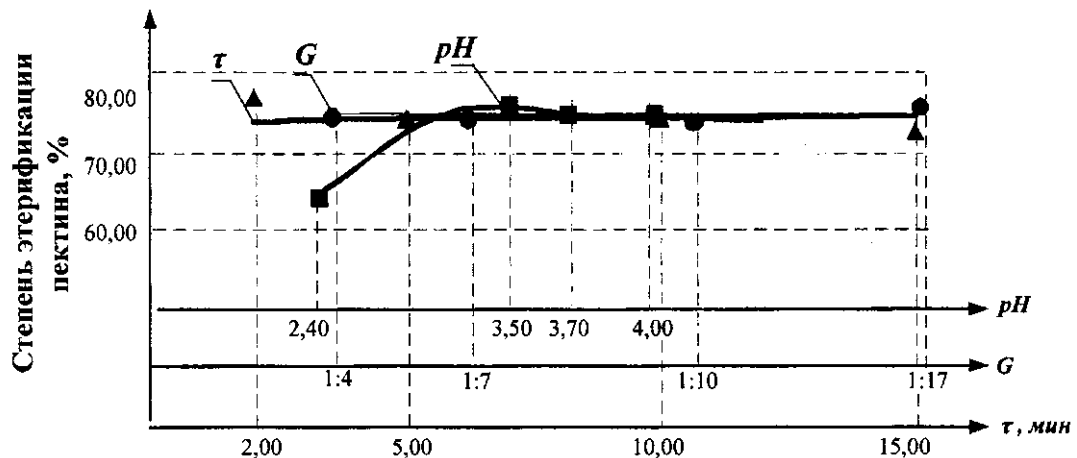


Рисунок 2 – Зависимость степени этерификации пектина из выжимок яблок от параметров процесса гидролиза в условиях повышенного давления

Данные, представленные на рисунке 2, свидетельствуют о том, что количество вносимого гидролизующего реагента и продолжительность гидролиза влияют на значение степени этерификации пектина незначительно. При pH гидролиза от 3,5 до 4,0 степень этерификации в диапазоне выбранных значений изменяется также незначительно.

Наибольшее влияние на значение степени этерификации пектина оказывает pH гидролиза, причем при pH , равном 2,4, деэтерификация молекулы рамногалактуронана происходит наиболее интенсивно и снижается от 80 % до 65 %.

Известно, что яблочный пектин с пониженной (60 % – 68 %) степенью этерификации обладает высокой комплексообразующей способностью, которая в 10 раз выше, чем высокоэтерифицированного [7]. Поскольку пектины используют не только в качестве желирующего средства, но и в профилактическом питании для вывода из организма тяжелых металлов, токсинов и радионуклидов, то получение пектина с такой степенью этерификации представляет определенный интерес. Обычно на предприятии для проведения деэтерификации яблочного пектина устанавливается дополнительная линия. При этом процесс деэтерификации протекает в реакторе в течение 2,5 часов с использованием реакционной смеси, в состав которой входят: этиловый спирт 96 %-ный, вода, концентрированная соляная кислота.

Величина pH реакционной смеси составляет 1,4. Это требует кислотостойкого оборудования и дополнительных затрат, связанных с удалением ионов хлора, а так же соблюдения необходимой техники безопасности [7].

Исходя из приведенных данных следует, что пектин с требуемой степенью этерификации 68 % – 65 % можно получить, обеспечив pH реакционной смеси 2,4 при повторном гидролизе протопектина яблочных выжимок без установки дополнительного кислотоустойчивого оборудования. Обработка экспериментальных данных позволила получить эмпирическое уравнение, устанавливающее зависимость степени этерификации пектина (\mathcal{E}) от независимого управляемого параметра процесса (pH):

$$\mathcal{E}(pH) = -9,1pH^2 - 63,9pH + 32,8. \quad (2)$$

Поскольку качество пектина зависит не только от степени этерификации, но и от молекулярной массы, в работе было исследовано влияние технологических факторов процесса (pH , τ , G), на молекулярную массу пектина. Полученные данные представлены на рисунке 3. Как видно из рисунка 3, все выбранные факторы влияют на значение молекулярной массы пектина. Влияние pH гидролизующего агента носит полиномиальный характер. При проведении повторного гидролиза яблочных выжимок в условиях повышенного давления при pH от 3,5 до 3,7 могут быть получены образцы с максимальной молекулярной массой до 67000 Да, что связано с минимальным воздействием реагентов и позволяет максимально сохранить длину цепи молекулы рамногалактуронана.

Графическая зависимость влияния гидромодуля на молекулярную массу рамногалактурона носит также полиномиальный характер. При увеличении соотношения «сырье : гидролизующий агент» от 1:4 до 1:7 значение молекулярной массы уменьшается до 28 463 Да. По-видимому, это связано тем, что при использовании небольшого количества гидролизующего агента гидролиз и переход растворимого пектина из растительной ткани в раствор затруднены, в результате чего выход пектина при низких значениях гидромодуля составляет 3 % – 5 %, что и подтверждается зависимостями, представленными на рисунке 1.

С увеличением гидромодуля от 1:7 до 1:12 молекулярная масса пектина повышается до 37084 Да, что связано с увеличением количества раствора и более интенсивным гидролизом протопектина и диффузией растворимого пектина в реакционную среду.

При дальнейшем увеличении гидромодуля до 1:17 молекулярная масса пектина незначительно уменьшается до 30316 Да. По-видимому, это связано с ускорением диффузии растворимого пектина и его незначительной деструкцией. Увеличение продолжительности гидролиза протопектина яблочных выжимок, то есть длительности воздействия высокой температуры, уменьшают молекулярную массу пектина в 3 раза.

Обработка экспериментальных данных позволила получить эмпирическое уравнение, устанавливающее зависимость молекулярной массы пектина (M) от независимых управляемых параметров процесса (pH , τ , G):

$$M(pH, t, \tau) = 9,9 \times 10^{-10} \times (-24145 pH^2 + 152598 pH - 195719) \times (51316 - 8752 \ln(\tau)) \times (1638G^2 - 54,06G^3 - 14433G + 67748). \quad (3)$$

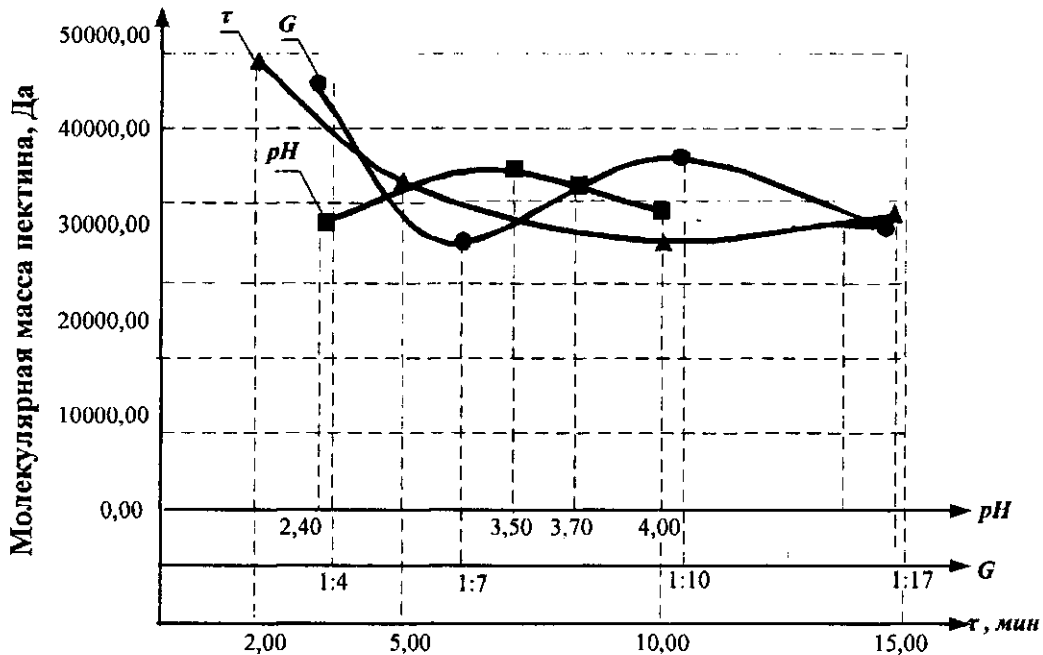


Рисунок 3 – Зависимость молекулярной массы пектина из выжимок яблок от параметров процесса гидролиза в условиях повышенного давления

Из представленных данных следует, что пектин, полученный в результате повторного гидролиза яблочных выжимок в условиях повышенного давления, обладает высокими показателями качества, достаточными для образования студней.

Прочность студней – один из важнейших показателей качества пектина, определяющий область его применения. На рисунке 4 показаны зависимости влияния технологических факторов на студнеобразующую способность пектина.

Изменение соотношения жидкой и твердой фаз (G) незначительно влияет на прочность студней выделяемого пектина во всем интервале исследуемых факторов.

С повышением pH гидролизующего агента до 3,50 студнеобразующая способность пектина увеличивается, но при дальнейшем повышении значения pH гидролиза студнеобразующая способность изменяется незначительно. Следует отметить, что значение прочности студня изменяется от $157^{0ТБ}$ до $298^{0ТБ}$.

Зависимость продолжительности гидролиза в условиях повышенного давления на прочность студней носит линейный характер. С увеличением продолжительности гидролиза студнеобразующая способность уменьшается на 47 %.

Обработка экспериментальных данных позволила получить эмпирическое уравнение, устанавливающее зависимость студнеобразующей способности (C) от независимых управляемых параметров процесса (pH , τ):

$$C(pH, t) = 4,63 \times 10^{-3} \times (-45,17 pH^2 + 314,99 pH - 307,43) \times (-6,59\tau + 278,85). \quad (4)$$

Полученные уравнения (1) – (4) позволяют рассчитать основные показатели качества пектина с погрешностью 5 % – 8 % в исследуемом диапазоне измерения параметров процесса: величина pH гидролизующего агента 2,40–4,00, продолжительность обработки под давлением (τ) 2–15 минут, соотношение (выжимки : гидролизующий агент (G)) – (1 : (4–17)). По результатам проведенных исследований подана заявка на изобретение [6].

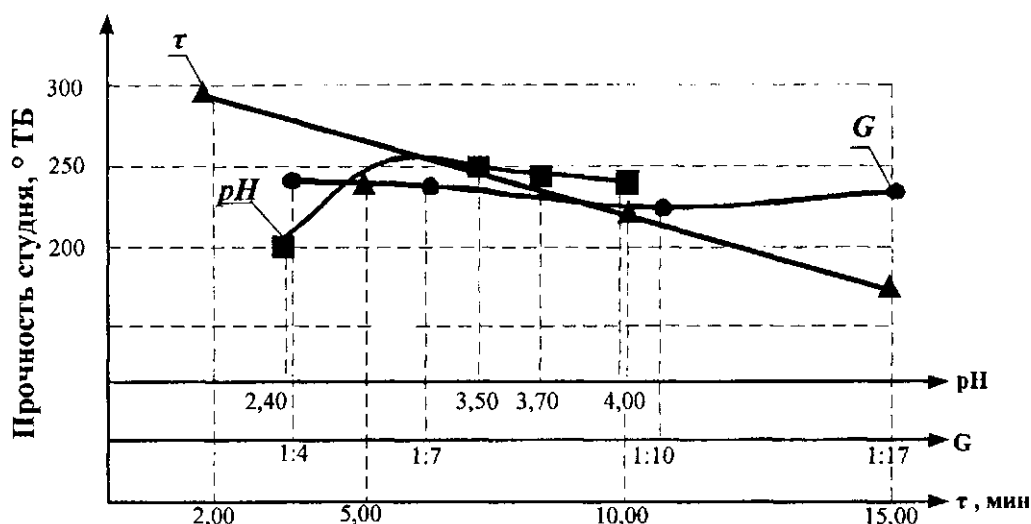


Рисунок 4 – Зависимость прочности студней пектина из выжимок яблок от параметров процесса гидролиза в условиях повышенного давления

Заключение

В результате проведенных исследований установлены взаимосвязь, характер и степень влияния параметров гидролиза протопектина сушеных выжимок яблок на выход пектина и его качественные характеристики. Установлена целесообразность проведения повторного гидролиза яблочных выжимок без применения химических реагентов. Обработка выжимок яблок в условиях повышенного давления позволяет сравнительно просто получать пектин с пониженной степенью этерификации (65 % – 68 %). Выход пектина в результате повторной обработки яблочных выжимок в зависимости от режимных параметров процесса составляет от 3,9 % до 12,9 %. Предложенный способ получения пектина позволяет провести гидролиз протопектина яблочных выжимок от 2 до 10 минут, а минимальное использование химических веществ в качестве гидролизующих агентов позволит повысить экологичность производства.

Литература

- 1 Аймухамедова, Г.В. Пектиновые вещества и методы их определения/Г.В. Аймухамедова, И.П. Шелухина. – Фрунзе: ИЛИМ, 1964. – 120с.
- 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». – Могилёв, 2005. – 8 с.
- 3 Василенко, З.В. Определение студнеобразующей способности пектина с помощью прибора для определения прочности пектиновых студней: МВИ МГ 094-2006 / З.В. Василенко, В.А. Седакова. – Утверждена ректором УО «МГУП». – Могилёв, 2005. – 8 с.
- 4 Василенко, З.В. Влияние условий повторного гидролиза яблочных выжимок на выход качество получаемого пектина/ З.В. Василенко, В.И. Никулин, Л.В. Лазовикова, М.М. Кожевников, Г.Н. Роганов// Вестник МГУП. – 2009. – №1(6). – С.38–43.
- 5 Грачев, Ю.П. Математические методы планирования эксперимента /Ю.П. Грачев // Пищевая промышленность. – 1978. – 197с.
- 6 Заявка 20100159 Беларусь, МПК (2009) А 23L 1 /052 С 08В 37/00 Способ получения фракций пектина из выжимок яблочных сушеных/ Василенко З.В., Никулин В.И., Лазовикова Л.В., Лапковская В.В.; заявитель Учреждение образования “Могилевский государственный университет продовольствия” (ВУ). – заявл. 05.02.2010; опубл. 30.10.2010, Бюл.№5; – 5с.
- 7 Каминская, Ф.И. Новая схема получения яблочного пектина для профилактических консервов/ Ф.И. Каминская, С.Н. Бирюкова, А.Ф. Фан-Юнг//Консервная и овощесушильная промышленность. –1980. – № 3. – С.22–23.

Поступила в редакцию 25.06.2011