

УДК 664.292:547.458.88:66.083.2

В.О. Сукманов, І.О. Зотова

Донецький національний університет економіки і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського

ВПЛИВ ОБРОБКИ СИРОВИНИ ВИСОКИМ ТИСКОМ НА ВИХІД, СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА МОЛЕКУЛЯРНУ МАСУ ЯБЛУЧНОГО ПЕКТИНУ

У статті досліджено вплив дії високого тиску на яблучні вичавки з метою збільшення виходу пектину та визначено раціональні параметри обробки – 400 МПа протягом 15 хв. Досліджено вплив обробки вичавок високим тиском на молекулярну масу вилученого пектину та дані ІЧ спектрів.

Ключові слова: *пектин, високий тиск, обробка рослинної сировини, молекулярна маса, ІЧ спектроскопія.*

Постановка проблеми. Глибоке та всебічне дослідження процесів переробки сировини є науковою базою для розвитку харчової промисловості. В останній час дослідницькі центри та відомі фірми досліджують ефективність використання у харчових технологіях різноманітних способів обробки сировини, напівфабрикатів та готової продукції – НВЧ-випромінювання, ультразвук, кавітацію, вакуум та високий тиск (ВТ). Університет, який представляють автори даної роботи, є лідером в Україні за кількістю наукових публікацій та патентів з використання ВТ у харчових технологіях [1]. Переважна кількість робіт присвячена дослідженню впливу обробки високим тиском готової продукції – соків, пива, варених ковбас, паштетів тощо. У даній роботі обробці високим тиском піддавали вихідну сировину – яблучні вичавки, а цільовий продукт – пектин – є інгредієнтом, що застосовують як гелеутворювач не лише у харчовому, а й в косметичному та фармацевтичному виробництві.

Вперше пектин одержали з фруктових соків. У теперішній час переробляють чотири основних види пектинвмісної сировини: яблучні вичавки, жом цукрового буряку, кошелі соняшнику та скоринки цитрусових, вміст пектину в яких знаходиться в межах 10 – 15 %, 10 – 20 %, 15 – 25 %, 20 – 35 %, відповідно [2]. Річний обсяг світового виробництва пектину складає близько 80 тис. т, а найбільші виробники розташовані у США, Німеччині, Австрії, Данії та Польщі. В Україні на початку 90-х років виробляли дослідні партії пектинових екстрактів і концентратів на Летичевському заводі харчових товарів (Хмельницька область) і Яреськівському цукровому заводі (Полтавська область). Зараз увесь пектин, що споживається промисловістю України, є імпортом, тому наявність вітчизняної сировинної бази та попиту на пектин обумовлюють актуальність дослідження технології і процесів його виробництва.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Усі сучасні виробництва пектину не розкривають свої технології, до комерційної таємниці відносять не тільки технологічні параметри окремих стадій, а й базові фізико-хімічні методи, що використовують на певному виробництві. Ряд наукових установ України веде дослідження у галузі виробництва пектину і пектинових концентратів, найбільшу кількість публікацій та патентів має Національний університет харчових технологій. Наявність значного обсягу наукової і технічної інформації з технології одержання пектину обумовлена впливом багатьох факторів на його вихід та якісні показники: вид сировини, їх дисперсність і вологість, умови попередньої обробки, співвідношення сировина:вода, кислотність середовища, хімічна природа реагентів, тривалість обробки, температура, методи та умови концентрування і розділення фаз. У переважній кількості відомих способів одержання пектину використовується кислотно-спиртовий метод, який полягає у переході пектину з рослинної сировини у водний розчин при нагріванні у кислому середовищі, подальшому концентруванні розчину та осадженні пектину спиртом.

У літературі відсутні дані про використання ВТ у технології виробництва пектину. Також у багатьох публікаціях з описом якісних властивостей пектинових речовин недостатньо висвітлено їх інфрачервоні (ІЧ) спектри, у деяких роботах наведено лише фрагменти ІЧ-спектрів [3], а в деяких автори обмежились лише описом піків без надання спектрів [4, 5].

Мета дослідження – визначення раціональних параметрів обробки яблучних вичавок високим тиском з метою збільшення виходу пектину, який вилучається за кислотно-спиртовим методом, а також визначення молекулярних мас одержаних зразків пектинів та дослідження їх інфрачервоних спектрів.

Результати дослідження. Для дослідження впливу ВТ на вихід пектину, в якості пектин-вмісної сировини використовували свіжі вичавки яблук сорту "Антонівка звичайна". Вилучення пектину проводили за розробленим нами способом [6, 7], який базується на кислотно-спиртовому методі одержання пектину та має наступні стадії: обробка вичавок ТВ від 100 до 600 МПа протягом 5 – 30 хв у герметичній поліетиленовій тарі при температурі 20 – 25°C; промивання вичавок; гідроліз-екстрагування пектину в кислому середовищі; охолодження та нейтралізація; відділення баластних речовин центрифугуванням; концентрування пектинового розчину при зниженому тиску; осадження пектину спиртом; фільтрування, сушіння та подрібнення цільового продукту. Дані виходу пектину, у перерахунку на свіжі вичавки, в залежності від величини тиску та тривалості його дії на яблучні вичавки, наведено на рис. 1.

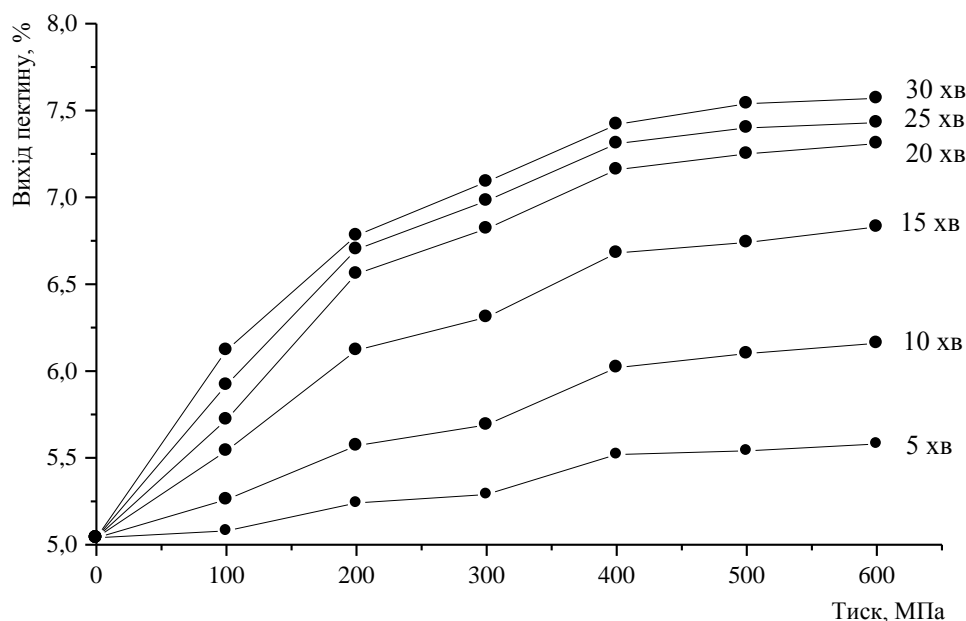


Рис. 1. Залежність виходу пектину від величини тиску, яким оброблено вичавки, за різної тривалості обробки

Як показано на рис. 1, чим більше тиск та тривалість його дії, тим більшим є вихід пектину. Ми вважаємо, що це обумовлено більш значним ступенем руйнації клітинних стінок під дією ВТ, ніж це відбувається при простому механічному виділенні соку у сокодавильних пристроях. Через це вихід пектину може свідчити про глибину руйнування клітинних стінок рослинних тканин. Залежності виходу пектину від умов обробки ВТ (рис. 1) мають вигляд кривих з насиченням, що свідчить про наявність певної величини тиску, вище якої збільшення виходу пектину не спостерігатиметься, але може зрости ймовірність перебігу гідролітичних процесів та руйнування великих молекул біополімерів, у тому числі й пектину. Експериментальні криві мають вигляд кусково-лінійної функції, що свідчить про дискретність впливу величини тиску на цілісність клітинних стінок, і може бути пояснено наявністю у них ряду меж міцності.

Для визначення раціональної величини ВТ, яка дозволяє досягнути найбільшого виходу пектину за мінімальної величини тиску, залежності виходу пектину від тиску, що представлені на рис. 1, були піддані числовому диференціюванню за формулою (1), і одержано графічну залежність зміни виходу пектину (ΔQ) від зміни тиску (ΔP), яка наведена на рис. 2:

$$\frac{dQ}{dP} \approx \frac{\Delta Q}{\Delta P} = \frac{Q_{i+1} - Q_i}{\Delta P}, \quad (1)$$

де Q_i – величина виходу пектину при тиску P_i , %; Q_{i+1} – величина виходу пектину при тиску $(P_i + 100 \text{ МПа})$, %; ΔP – зміна тиску ($\Delta P = 100 \text{ МПа}$).

Наведені графіки похідної виходу пектину демонструють два максимуми: перший – при тиску 100 МПа для тривалості обробки 25 і 30 хв, або при 200 МПа для тривалості 5, 10, 15 і 20 хв; другий – при тиску 400 МПа для всіх досліджених величин тривалості обробки ВТ (5 – 30 хв). Це

дозволяє стверджувати, що тиск 400 МПа є раціональним для обробки яблучних вичавок з метою збільшення виходу пектину. Дискретність впливу обробки ВТ на ступінь руйнування клітинних стінок яблука, що спостерігається, є наслідком наявності певних меж міцності при 100 – 200 і 400 МПа.

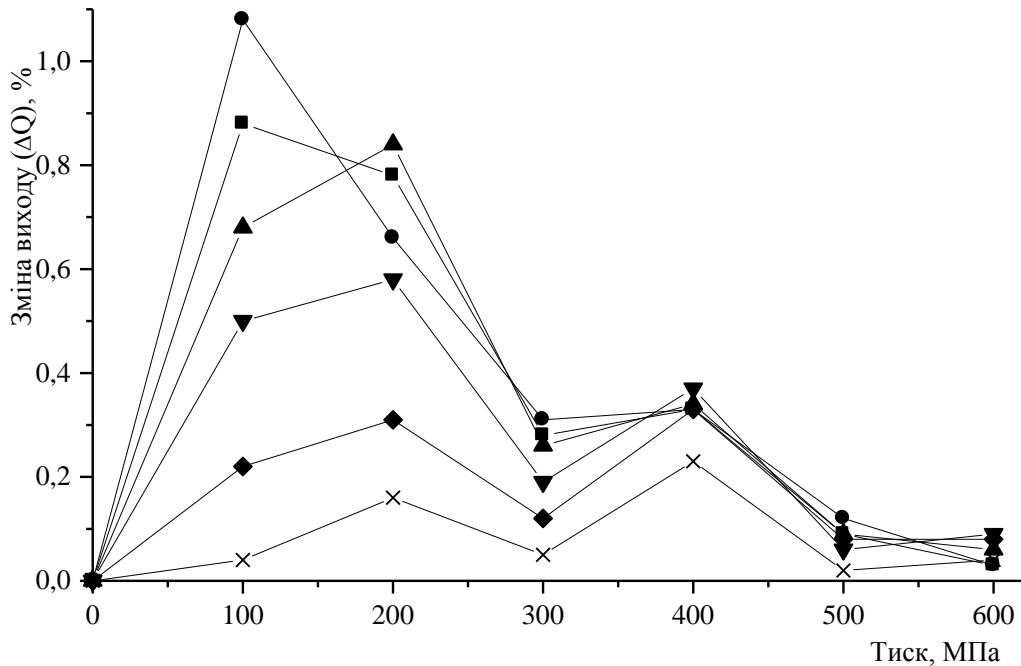


Рис. 2. Залежність зміни виходу пектину від величини тиску за різної тривалості дії на яблучні вичавки (× – 5 хв; ◆ – 10 хв; ▼ – 15 хв; ▲ – 20 хв; ■ – 25 хв; ● – 30 хв).

Аналогічний аналіз було проведено для даних залежності виходу пектину від тривалості обробки вичавок ВТ, результати наведено на рис. 3.

Усі графіки на рис. 3 мають максимум зміни виходу пектину при тривалості обробки вичавок ВТ протягом 15 хв для всіх досліджених величин тиску в інтервалі 100 – 600 МПа. Даний експериментальний факт свідчить про те, що після певного часу (15 хв) відбувається уповільнення ряду процесів, таких як злам клітинної стінки з розривом міжмолекулярних зв'язків її компонентів.

Дані, одержані аналізом кривих, наведених на рис. 2 – 3, дозволяють рекомендувати наступні раціональні параметри обробки вичавок ВТ з метою максимального збільшення виходу пектину за мінімальної тривалості дії тиску та його величини: тиск – 400 МПа, тривалість – 15 хв. Вихід пектину за цих параметрів складає 6,68 %, що дає відносне збільшення виходу на 31,5 % у порівнянні з виходом пектину 5,08 %, одержаним без обробки вичавок ВТ. Для такого цінного та багатofункціонального продукту, яким є пектин, збільшення виробництва майже на третину є, на наш погляд, досить перспективним результатом.

Слід зазначити, що збільшення виходу пектину на 31,5 % не є максимальним, а лише раціональним. Для одержаних величин виходу максимальна (7,57 %) зафіксована за граничних величин тиску та тривалості обробки вичавок (600 МПа, 30 хв). Відносне збільшення виходу у цьому випадку становить 49 % у порівнянні з виходом пектину, що фіксується без обробки яблучних вичавок ВТ. Оскільки крива залежності виходу від тиску при $t = 30$ хв виходить на насичення, то можна вважати, що зазначені вище параметри обробки вичавок (600 МПа, 30 хв) дозволяють здійснити практично повне вилучення пектину з обраної рослинної сировини.

Знайдені таким чином раціональні параметри дії ВТ на вичавки яблук "Антонівка звичайна" були використані для обробки свіжих вичавок сортосуміші яблук (п'ять сортів у рівних масових частках). Їх вичавки піддавали обробці ВТ, потім висушували та вилучали пектин за умов, що аналогічні обробці вичавок з яблук одного сорту. Відносне збільшення виходу пектину при обробці вичавок сортосуміші яблук ВТ у порівнянні з виходом із необроблених вичавок (4,31 і 3,44 %, відповідно), складає 25,3 %, що дещо нижче, ніж аналогічне збільшення виходу (31,5 %) для вичавок з яблук одного сорту, які оброблені за тих самих параметрів ВТ (400 МПа, 15 хв). Це, на наш

погляд, обумовлено принаймні двома факторами: сушіння свіжих вичавок може супроводжуватись частковою термодеструкцією пектину; яблука твердих сортів, такі як "Антонівка звичайна", містять більше пектину (або протопектину), ніж інші сорти. Однак навіть при використанні вичавок із сортосуміші яблук з їх подальшим сушінням, обробка вичавок ВТ (400 МПа, 15 хв) забезпечує відносно збільшення виходу на чверть, що є вагомим показником інтенсифікації усього процесу виробництва пектину.

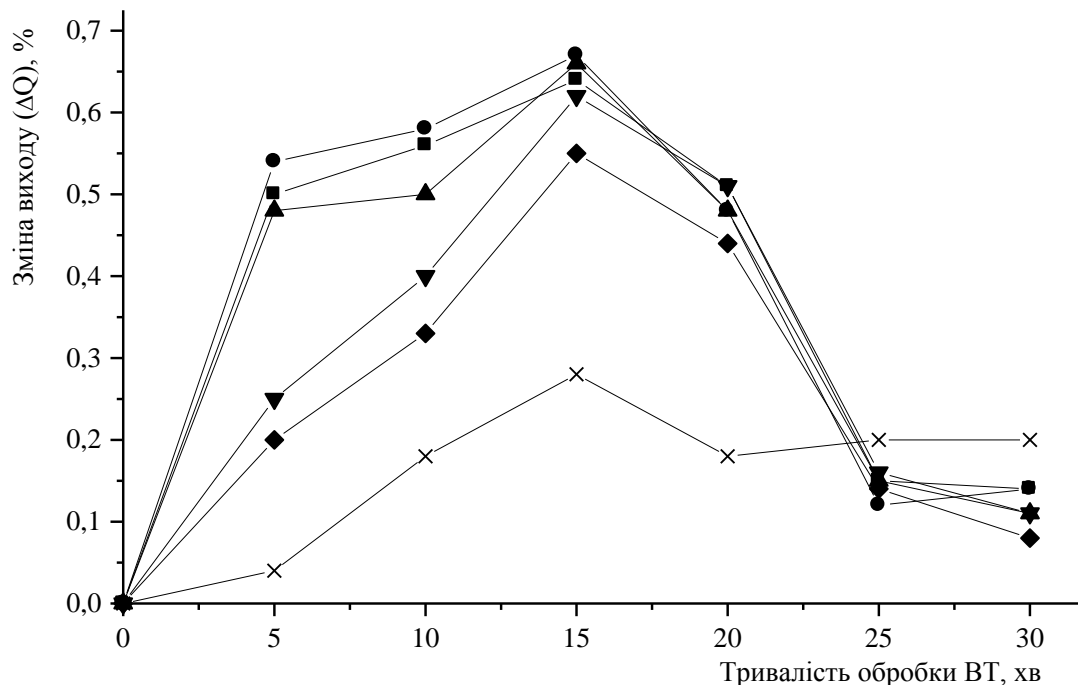


Рис. 3. Залежність зміни виходу пектину від тривалості обробки яблучних вичавок за різної величини тиску (x – 100 МПа; ♦ – 200 МПа; ▼ – 300 МПа; ▲ – 400 МПа; ■ – 500 МПа; ● – 600 МПа).

Досліджено вплив обробки яблучних вичавок ВТ на молекулярну масу пектину. Молекулярна маса пектину обумовлює низку властивостей, таких як розчинність та в'язкість розчинів, і залежить, насамперед, від виду рослинної сировини та має досить широкий діапазон – від 20 до 200 кДа [8]. Молекулярну масу визначали методом віскозиметрії за формулою (2):

$$[\eta] = K \cdot M^a, \quad (2)$$

Де $[\eta]$ – характеристична (внутрішня) в'язкість; M – молекулярна маса, Да; K , a – константи, характерні для даного полімеру і розчинника.

Константи K і a визначаються емпірично та є табличними величинами; для розчинів пектину в 1 % водному розчині хлориду натрію $K = 1,1 \cdot 10^{-5}$; $a = 1,22$ [9].

Молекулярну масу визначали для чотирьох зразків пектину: 1-й – одержаний з вичавок яблук сорту "Антонівка звичайна", не оброблених ВТ; 2-й – одержаний з вичавок яблук сорту "Антонівка звичайна", оброблених тиском 400 МПа протягом 15 хв; 3-й – одержаний з вичавок сортосуміші яблук, не оброблених ВТ; 4-й – одержаний з вичавок сортосуміші яблук, оброблених тиском 400 МПа протягом 15 хв. Результати наведено у таблиці 1.

Таблиця 1

Результати визначення молекулярної маси дослідних зразків пектину

Зразок пектину (сировина)	М, Да
1 (Антонівка, без ВТ)	28200
2 (Антонівка, 400 МПа, 15 хв)	27900
3 (Сортосуміш, без ВТ)	31100
4 (Сортосуміш, 400 МПа, 15 хв)	30700

Як свідчать дані таблиці 1, пектин, одержаний з вичавок сорту "Антонівка звичайна", має молекулярну масу на рівні 28 кДа. Зазначимо, що різниця молекулярних мас у 0,3 кДа для пектинів, одержаних з обробкою ВТ і без такої, не є статистично достовірною, оскільки похибка визначення молекулярної маси віскозиметричним методом складає ± 1 кДа [9]. Це ж стосується і пектинів, одержаних з вичавок сортосуміші яблук, для яких молекулярна маса складає 31 кДа. Таким чином, обробка яблучних вичавок ВТ з параметрами 400 МПа / 15 хв не впливає на величину молекулярної маси вилученого пектину.

З метою ідентифікації одержаних зразків пектинів були записані їх ІЧ спектри, які дозволяють свідчити про наявність функціональних груп у молекулах дослідних зразків. ІЧ спектри у вигляді залежності пропускання від хвильового числа записані на ІЧ-спектрометрі Spectrum BX (таблетки в KBr). Для виявлення впливу обробки високим тиском яблучних вичавок на спектральні характеристики, записано ІЧ спектри зразків пектинів, одержаних з вичавок, що зазнали різного ступеня дії ВТ, а саме:

- 1) вичавки яблук сорту "Антонівка звичайна", без обробки ВТ (ІЧ спектр на рис. 4);
- 2) вичавки яблук сорту "Антонівка звичайна", оброблені за раціональних параметрів ВТ 400 МПа / 15 хв (ІЧ спектр на рис. 5);
- 3) вичавки яблук сорту "Антонівка звичайна", оброблені при ВТ 600 МПа, 30 хв (ІЧ спектр на рис. 6);
- 4) вичавки з сортосуміші яблук, оброблені за раціональних параметрів ВТ 400 МПа / 15 хв (ІЧ спектр на рис. 7).

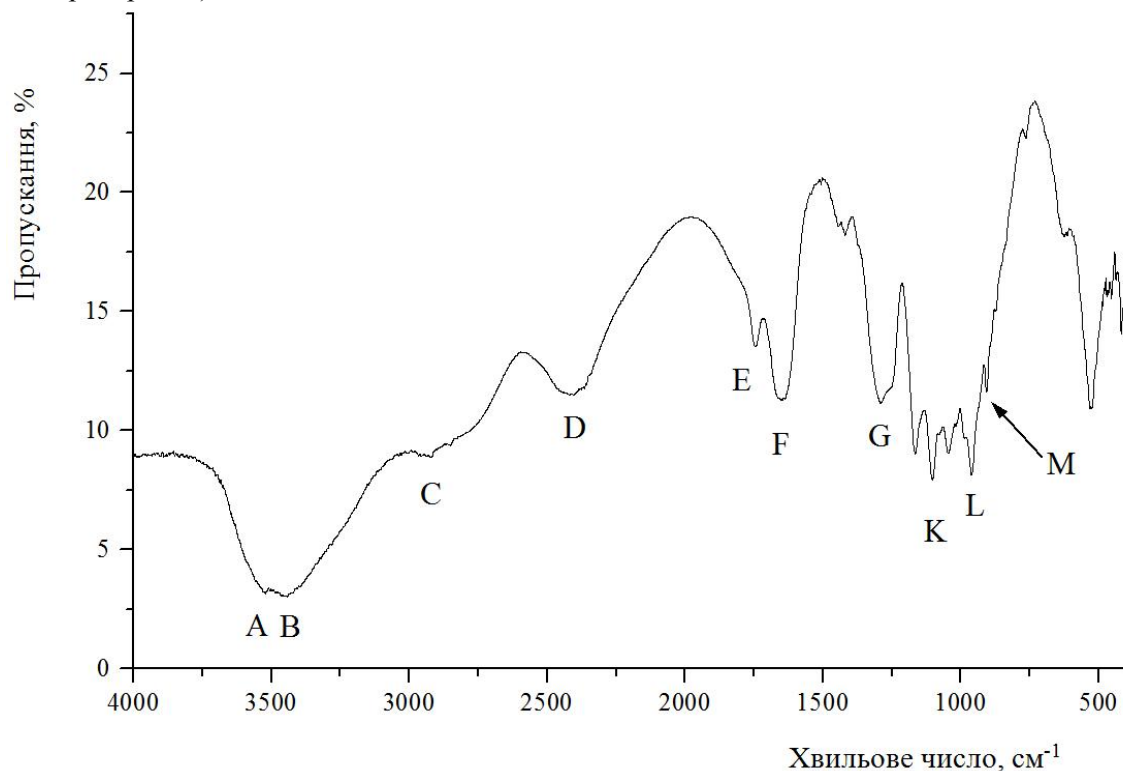


Рис. 4. ІЧ спектр пектину, одержаного з вичавок яблук сорту "Антонівка звичайна", без обробки ВТ

Піки, що спостерігаються в ІЧ спектрах дослідних зразків пектину, були віднесені до відповідних характеристичних коливань функціональних груп [10], що присутні в молекулах пектину. На рис. 8 ці функціональні групи позначено латинськими літерами, а відповідні їм коливання наведені у таблиці 2.

Як свідчать ІЧ спектри, наведені на рис. 4 – 7, в усіх дослідних зразках пектину присутній повний набір коливань, що характерні для цих сполук. Неоднаковість інтенсивності ідентичних піків для ІЧ спектрів різних пектинів обумовлена різницею вмісту дослідного зразка у таблетці броміду калію, а також присутністю залишкової вологи, наявність якої зазвичай призводить до розширення піків коливань полярних функціональних груп, таких як гідроксильні і карбоксильні групи.

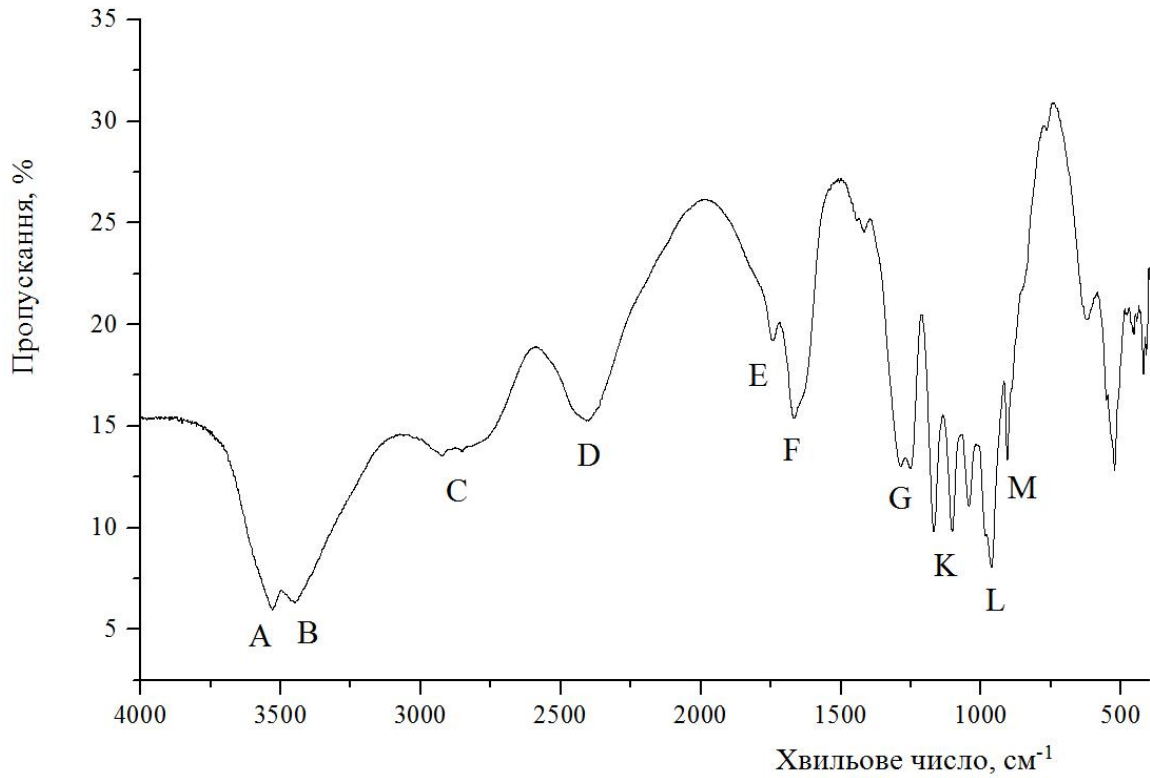


Рис. 5. ІЧ спектр пектину, одержаного з вичавок яблук сорту "Антонівка звичайна", оброблених ВТ (400 МПа, 15 хв)

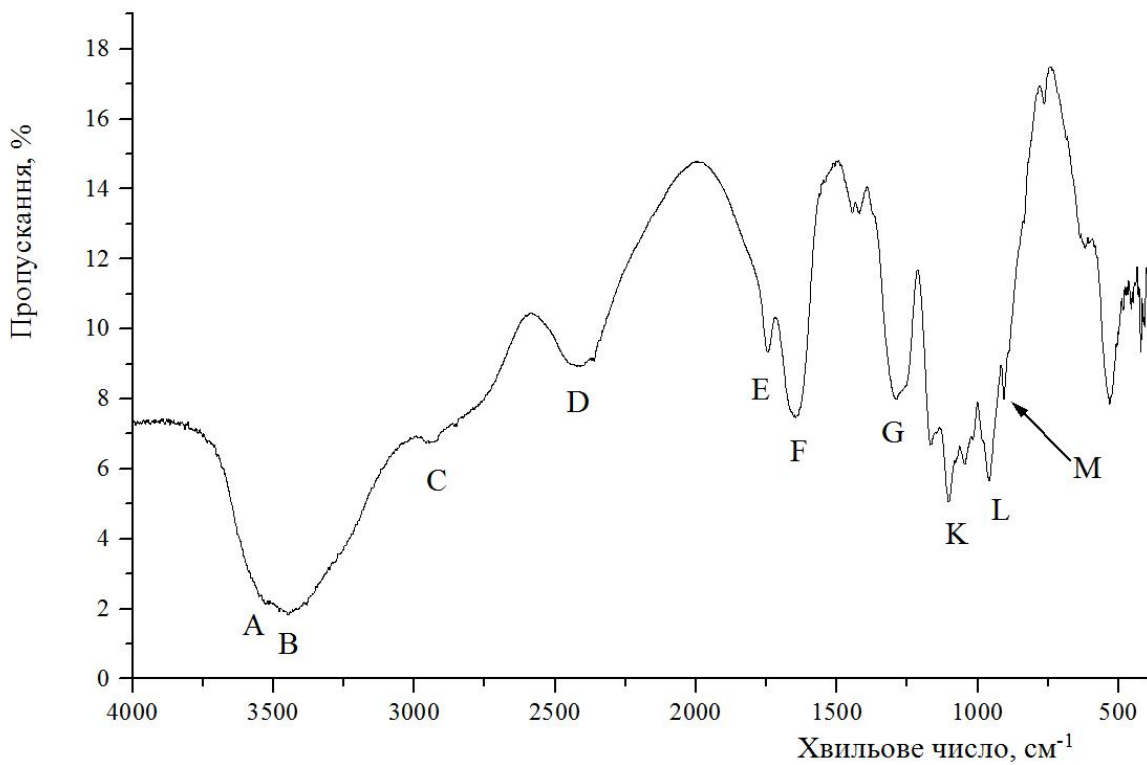


Рис. 6. ІЧ спектр пектину, одержаного з вичавок яблук сорту "Антонівка звичайна", оброблених ВТ (600 МПа, 30 хв)

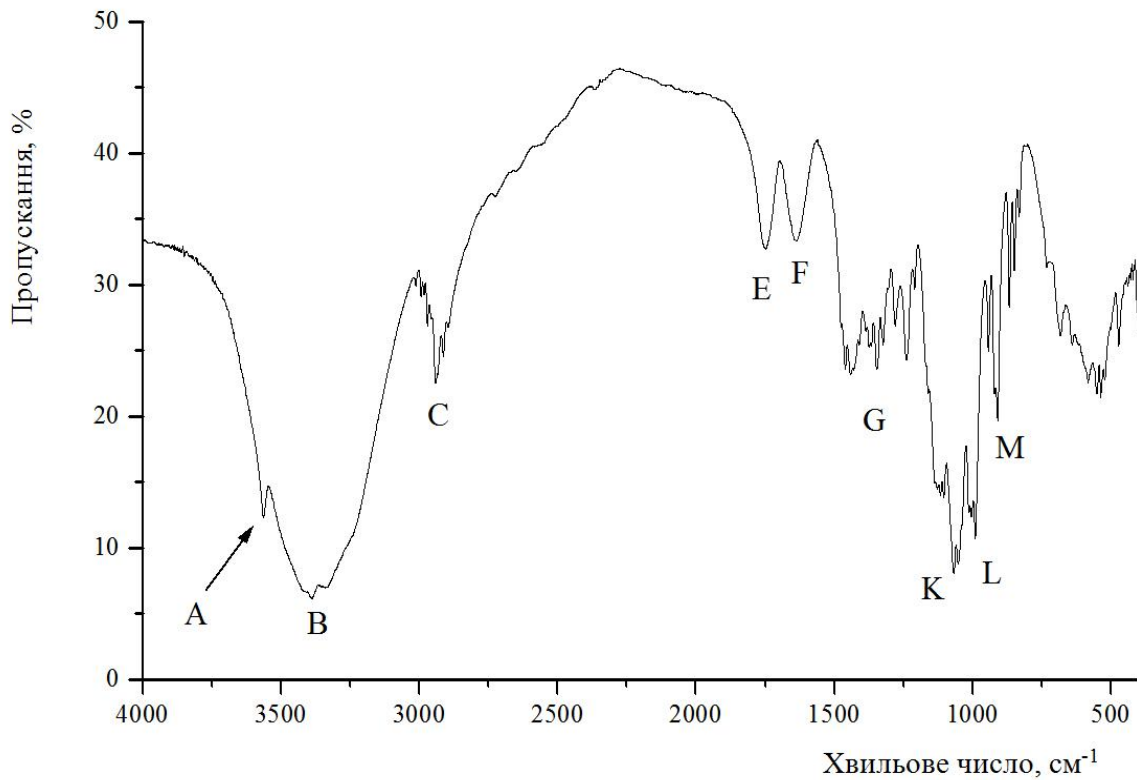


Рис. 7. ІЧ спектр пектину, одержаного із сортосуміші яблук, оброблених ВТ (400 МПа, 15 хв)

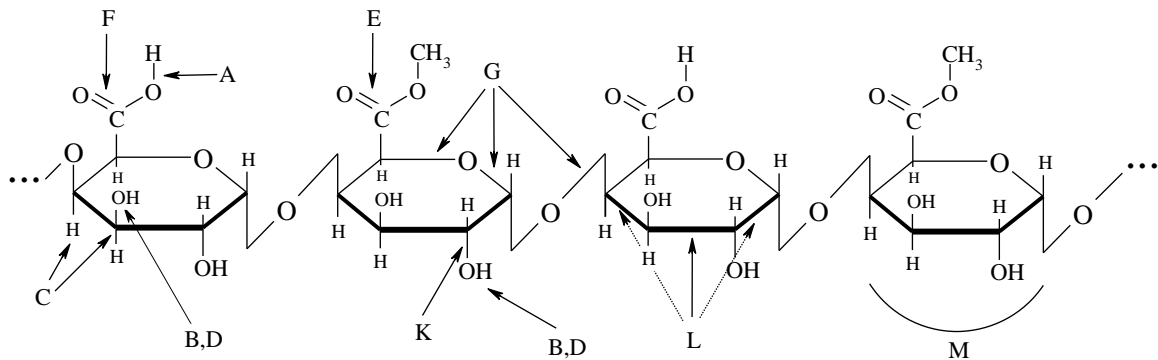


Рис. 8. Фрагмент молекули пектину з характерними функціональними групами

Таблиця 2

Характеристичні полоси поглинання функціональних груп пектину в ІЧ спектрах

Пік	Інтервал коливань, см ⁻¹	Коливання функціональних груп
A	3564-3527	Коливання О-Н зв'язку карбоксильних (COOH) груп
B	3452-3439	Широка полоса коливань спиртових О-Н груп і води
C	2941-2920	Коливання С-Н зв'язків
D	2420-2400	Валентні коливання асоційованих О-Н зв'язків
E	1747-1743	Коливання С=О зв'язків карбоксиметильних (COOCH ₃) груп
F	1668-1635	Коливання С=О зв'язків карбоксильних (COOH) груп
G	1292-1252	Коливання С-О-С зв'язків етерів
K	1169-1043	Коливання груп С-О-Н вторинних спиртів
L	990-960	Коливання С-С зв'язків
M	908-906	Коливання піранозного циклу

Дані ІЧ спектрів не виявили будь-яких помітних розбіжностей у молекулярній будові пектинів, одержаних з використанням обробки яблучних вичавок тиском різної величини чи без такої. Цей факт, з одного боку, свідчить про те, що дія ВТ не призводить до зникнення характерних для пектину функціональних груп чи появи невластивих. З іншого боку, дані ІЧ спектроскопії не дозволяють стверджувати, що при дії ВТ зберігається вихідна довжина молекули, оскільки і нативний полімер і його олігомерні фрагменти мають однаковий набір функціональних груп. Але питання щодо збереження довжини полімеру було вирішено вище шляхом визначення величин молекулярних мас.

Висновки

У статті досліджено вплив обробки високим тиском яблучних вичавок на вихід пектину. Встановлено, що раціональними параметрами обробки є дія тиску 400 МПа протягом 15 хв, за якої вихід пектину збільшується від 25 до 31,5 % у порівнянні з виходом пектину з необроблених вичавок (для сортосуміші яблук та сорту "Антонівка звичайна"). Досліджено величини молекулярних мас пектинів та їх ІЧ спектри та показано, що на них не впливає обробка тиском, яку зазнала пектинвмісна сировина. Таким чином, попередня обробка яблучних вичавок високим тиском дозволяє збільшити ступінь вилучення пектину та не руйнує його молекулярну структуру.

1. Сукманов В.А. Сверхвысокое давление в пищевых технологиях. Состояние проблемы [Текст]: монография / В.А. Сукманов, В.А. Хазипов. – Донецк: ДонГУЭТ, 2003. – 168 с.
2. Донченко Л.В. Технология пектина и пектинопродуктов [Текст] / Л.В. Донченко. – М.: ДеЛи, 2000. – 256 с.
3. Алеева С.В. Особенности биохимической мацерации отечественного и импортного льняного сырья: сопоставительный анализ химического строения пектиновых веществ [Текст] / С.В. Алеева, С.А. Кокшаров // Химия растительного сырья. – 2010. – № 3. – С. 11-16.
4. Состав и свойства пектиновых полисахаридов шрота шиповника [Текст] / А.А. Злобин, Н.А. Жуков, Р.Г. Оводова, С.В. Попов // Химия растительного сырья. – 2007. – № 4. – С. 91-94.
5. Экстрактивная переработка коры ели сибирской в ценные химические продукты [Текст] / В.А. Левданский, А.И. Бутылкина, Н.М. Иванченко, Б.Н. Кузнецов // Химия растительного сырья. – 2011. – № 1. – С. 93-99.
6. Пат. 59570 Україна, МПК А23L1/052. Спосіб одержання пектину з яблучних вичавок [Текст] / В.О. Сукманов, І.О. Зотова (Україна); заявник Донецький націон. ун-т економіки і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського. – № 201011578; заявл. 29.09.2010; опубл. 25.05.2011, Бюл. № 10. – 4 с.
7. Пат. 68276 Україна, МПК А23L1/052. Спосіб одержання пектину з використанням високого тиску [Текст] / В.О. Сукманов, І.О. Зотова (Україна); заявник Донецький націон. ун-т економіки і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського. – № 201108948; заявл. 18.07.2011; опубл. 26.03.2012, Бюл. № 6. – 4 с.
8. Шелухина Н.П. Пектин и параметры его получения [Текст] / Н.П. Шелухина, Р.Ш. Абаева, Г.Б. Аймухамедова // Фрунзе: Илим, 1987. – 108 с.
9. Арасимович В.В. Методы анализа пектиновых веществ, гемицеллюлоз и пектолитических ферментов в плодах [Текст] / В.В. Арасимович, С.В. Балтага, Н.П. Пономарева // Кишинев, 1970. – С. 27-30.
10. Преч Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных [Текст] / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – Пер. с англ. – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2006. – 438 с.