

INFLUENCE OF THE HYDROLYSIS PARAMETERS OF PROTOPECTINE OF GRANULATED APPLE POMACE ON THE OUTPUT AND INDEXES OF QUALITY OF THE RECEIVED PECTIN

Z. Vasilenko, V. Nikulin, L. Lazovikova

Mogilev State University of Food, Mogilev, Republic of Belarus

Key words:

*Hydrolysis
Protopectin
Pectin
Apple pomace
Jelly
Molecular weight*

Article history:

Received 10.09.2017
Received in revised form
04.10.2017
Accepted 26.10.2017

Corresponding author:

Z. Vasilenko
E-mail:
npnuht@ukr.net

ABSTRACT

As a result of the processing of the experimental data, the dependences showing the effect of the main parameters of hydrolysis of protopectin on apple fries on the output and the quality indicators of the obtained pectin as well as regression equations linking the output of pectin, its molecular weight and the strength of jellies with the basic parameters of protopectin hydrolysis, are obtained in the article. These equations make it possible to calculate the basic indexes of pectin with an error of 5—7% in the investigated range of the process parameters. It has been proved that the increase of temperature and duration of thermal action as well as the decrease in the pH value (in the range of parameters under study) boost the degradation of pectin molecules and reduce the molecular weight of pectin and the strength of the jelly. The low temperature and insufficient acidity of the process lead to incomplete hydrolysis of protopectin.

DOI: 10.24263/2225-2924-2017-23-5-1-21

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ГИДРОЛИЗА ПРОТОПЕКТИНА ГРАНУЛИРОВАННЫХ ВЫЖИМОК ЯБЛОК НА ВЫХОД И ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ПОЛУЧАЕМОГО ПЕКТИНА

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

Могилевский государственный университет продовольствия, Могилев, Республика Беларусь

В результате обработки экспериментальных данных в статье получены зависимости, показывающие влияние основных параметров гидролиза протопектина выжимок яблок на выход и показатели качества получаемого пектина, а также уравнения регрессии, связывающие выход пектина, его молекулярную массу и прочность студней с основными параметрами процесса гидролиза протопектина. Данные уравнения позволяют рассчитать основные показатели пектина с погрешностью 5—7% в исследуемом диапа-

зоне изменения параметров процесса. Доказано, что повышение температуры, увеличение продолжительности теплового воздействия и понижение значения рН (в исследуемом диапазоне изменения параметров) усиливают деградацию молекул пектина и снижают молекулярную массу пектина и прочность его студней, а низкая температура и недостаточная кислотность процесса приводит к неполному гидролизу протопектина.

Ключевые слова: гидролиз, протопектин, пектин, выжимки яблок, студень, молекулярная масса.

Постановка проблемы. В последние годы приобретают актуальность разработка и внедрение в производство функциональных пищевых продуктов, которые содержат ингредиенты, повышающие сопротивляемость организма человека к заболеваниям, способные регулировать физиологические процессы в организме человека. Наличие в пектиновых веществах свободных карбоксильных групп галактуроновой кислоты обуславливает их свойство связывать в желудочно-кишечном тракте ионы тяжёлых металлов и радионуклиды, которые не всасываются, а выводятся из организма. Кроме того, пектин способен сорбировать и выводить из организма болезнетворные микроорганизмы и выделяемые ими токсины, биогенные токсины, ксенобиотики, продукты метаболизма, а также биологически вредные вещества, способные накапливаться в организме в течение жизни: холестерин, желчные кислоты, мочевины и другие.

На этих свойствах пектина основано его широкое применение в диетическом и функциональном питании. В пищевой промышленности пектины, являясь универсальными, натуральными желирующими и стабилизирующими средствами, преимущественно используются для придания определенным видам продуктов необходимых реологических свойств [1].

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, определяющих область его применения.

Цель статьи: исследование влияния параметров гидролиза протопектина на выход пектина и показатели его качества, прочность его студней и молекулярную массу.

Материалы и методы. Объектом исследования служили сушеные гранулированные выжимки яблок. Сушка выжимок в виброкипящем слое на лабораторной установке периодического действия осуществлялась при следующих режимных параметрах: первоначальная удельная нагрузка продукта на газораспределительную решетку — 28,4 кг/м²; температура воздуха 90—100° С;

диаметр отверстий матрицы в шнековом грануляторе — 4 мм; начальная скорость воздуха 3 м/с.

Содержание пектиновых веществ, определенное карбазольным методом [2] с предварительным их фракционированием, составляло 25,30% (на абсолютно сухое вещество), в том числе растворимого пектина — 2,30%; пектина, растворимого в шавелевокислом аммонии — 2,53%; протопектина — 20,47%.

При выборе параметров, влияющих на процесс гидролиза протопектина сушеных гранулированных выжимок яблок, исходили из имеющихся в литературе данных [3] и опыта собственных исследований.

Эксперименты осуществлялись в соответствии с планом исследования трех факторов на четырех уровнях, построенном на основе гипер-греко-латинского квадрата $4 \cdot 4$ 3-го порядка. [4]

В качестве независимых управляемых переменных приняты: величина рН гидролиза, его температура t , а также продолжительность процесса τ .

Каждый параметр варьировался на четырех уровнях:

- величина рН гидролиза — 2,4; 2,8; 3,2; 3,5;
- температура гидролиза, t — 68° С; 74° С; 81° С; 89° С;
- продолжительность гидролиза, τ — 1 ч.; 1,5 ч.; 2 ч.; 3 ч.

В качестве выходных параметров процесса гидролиза протопектина были выбраны выход пектина, его молекулярная масса и прочность студней.

Для проведения исследований в реактор заливали раствор лимонной кислоты с заданным значением рН, нагревали его до требуемой температуры, загружали сушеные гранулированные выжимки яблок, 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-процентным этиловым спиртом. Осажденный пектин отжимали через ткань. Полученный коагулят промывали спиртом и высушивали в сушильном шкафу при температуре (60 ± 2) °С.

Молекулярную массу пектина определяли вискозиметрическим методом [2].

Прочность студней пектина определяли на приборе для определения прочности пектинового студня по ГОСТ 29186-91 [5] и МВИ МГ 094-2006 [6].

План экспериментального исследования с соответствующим диапазоном изменения управляемых переменных приведен в табл. 1.

Таблица 1. План экспериментального исследования гидролиза протопектина сушеных гранулированных выжимок яблок

№ опыта	Значение рН гидролиза	Температура реакционной смеси	Продолжительность процесса
	рН	t , °С	τ , ч
1	2	3	4
1	2,4	68±2	1
2	2,8	74±2	2
3	3,2	81±2	3
4	3,5	89±2	1,5
5	3,5	74±2	3
6	3,2	68±2	1,5

1	2	3	4
7	2,8	89±2	1
8	2,4	81±2	2
9	2,8	81±2	1,5
10	2,4	89±2	3
11	3,5	68±2	2
12	3,2	74±2	1
13	3,2	89±2	2
14	3,5	81±2	1
15	2,4	74±2	1,5
16	2,8	68±2	3

Искомую зависимость выходных параметров от принятых независимых переменных представили в виде произведения функции от отдельных аргументов:

$$X = A \cdot f(t) \cdot f(\text{pH}) \cdot f(\tau). \quad (1)$$

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

Без знания постоянной A , входящей в формулу (1), которая определяется в результате обработки экспериментальных данных, эти графические зависимости нельзя использовать непосредственно для определения, например, выхода при данных значениях рН, t и τ , поскольку они представляют усредненные, а не дискретные значения. Следует отметить, что при построении каждой зависимости использовались результаты всех 16 экспериментов, а каждая точка зависимости построена по результатам четырех опытов.

Результаты и обсуждения. Результаты экспериментального исследования в соответствии с приведенным в табл. 1 планом представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты экспериментального исследования гидролиза протопектина сушеных гранулированных выжимок яблок

№ опыта	Выход пектина, %	Прочность студней пектина, °ТБ	Молекулярная масса пектина, Да
1	4,89±0,05	201±5	34 602±69
2	7,80±0,08	256±6	37 631±75
3	10,93±0,11	268±7	36 711±73
4	10,93±0,11	261±6	35 311±71
5	6,39±0,06	316±8	40 398±81
6	4,20±0,04	265±6	34 535±69
7	13,79±0,14	204±5	28 786±58
8	13,70±0,14	202±5	29 971±60
9	11,61±0,12	219±5	32 138±64
10	18,64±0,19	205±5	24 417±49
11	4,19±0,04	317±8	38 509±77
12	4,93±0,05	264±6	42 717±85
13	13,43±0,14	228±6	31 514±63
14	6,37±0,06	296±7	35 393±71
15	8,89±0,09	197±5	34 670±69
16	6,84±0,07	277±7	37 734±75

Для того, чтобы представить выход пектина в зависимости от температуры процесса t , в чистом виде были найдены логарифмы от средних значений выхода пектина для каждого из четырех уровней варьирования управляемых факторов [7].

Например, наименьшее значение заданной температуры процесса (первый уровень) устанавливалось для 1, 6, 11 и 16 опытов. По полученным экспериментальным значениям выхода пектина для этих опытов вычисляли средний логарифм выхода пектина и потенцировали результат. Второй уровень температуры процесса реализуется в опытах 2, 5, 12 и 15. Аналогично, с помощью потенцирования среднего логарифма от выхода пектина в этих опытах получили выход пектина, соответствующий второму уровню варьирования t и т. д. Таким же образом получали зависимости выхода пектина от рН, τ .

Зависимости выхода пектина от режимных параметров процесса гидролиза протопектина из сушеных гранулированных выжимок яблок представлены на рис. 1.

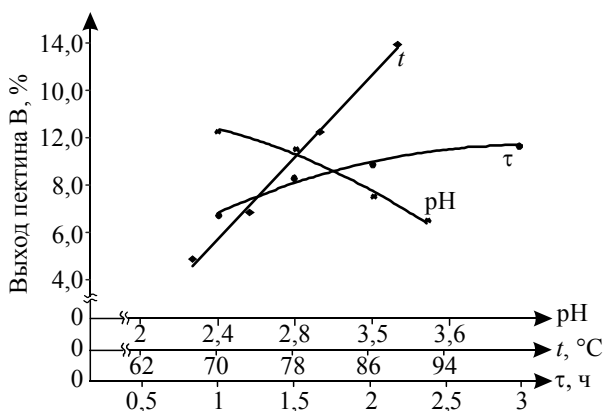


Рис. 1. Зависимость выхода пектина от независимых управляемых параметров процесса гидролиза протопектина гранулированных выжимок яблок

Анализ полученных данных показывает, что выход пектина изменяется в широком диапазоне — от 4 до 18%. При этом наиболее сильное влияние на выход пектина оказывает температура процесса. При увеличении температуры процесса с (68 ± 2) °C до (89 ± 2) °C выход пектина увеличивается с 5 до 14% соответственно.

Зависимость выхода пектина от значения рН среды носит полиномиальный характер (полином второй степени). При этом максимальный выход (10,3%) наблюдается при значении рН 2,4. При изменении значения рН 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 ч. При увеличении продолжительности процесса с 1 до 3 ч выход пектина увеличивается до 9,7%.

Обработка экспериментальных данных позволила получить эмпирическое уравнение, устанавливающее зависимость выхода пектина (В) от независимых управляемых параметров процесса (t , рН, τ):

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

Для того, чтобы представить молекулярную массу пектина в зависимости от величины рН гидролиза, его температуры t , а также продолжительности процесса τ , в чистом виде были найдены логарифмы от средних значений выхода пектина для каждого из четырех уровней варьирования управляемых факторов.

На рис. 2 представлены зависимости молекулярной массы пектина от независимых управляемых переменных.

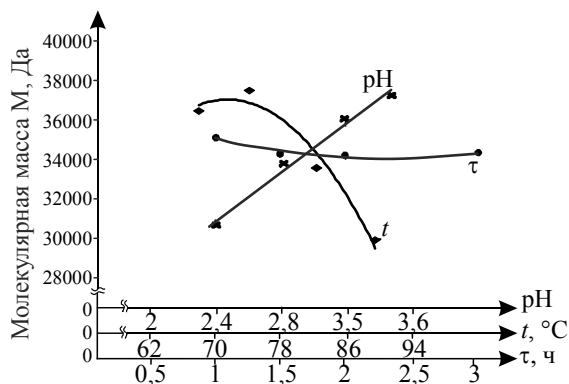


Рис. 2. Зависимость молекулярной массы пектина от независимых управляемых параметров процесса гидролиза протопектина гранулированных выжимок яблок

Анализируя данные, следует отметить, что молекулярная масса полученных образцов пектина изменяется в диапазоне от 24 000 до 42 000 Да. При этом наиболее сильное влияние на молекулярную массу оказывают значения рН среды и температура. С изменением значения рН 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 температуре 74° С.

Анализ зависимости молекулярной массы от температуры свидетельствует о том, что при увеличении температуры от (68±2) °С до (74±2) °С молекулярная масса незначительно увеличивается. При дальнейшем увеличении температуры молекулярная масса снижается и достигает своего минимума при температуре (89±2) °С.

В меньшей степени на молекулярную массу влияет продолжительность процесса τ . Так, при увеличении τ от 1 до 3 ч молекулярная масса колеблется в пределах 34000—35000 Да.

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

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

Чтобы представить прочность студней пектина в зависимости от величины рН гидролиза, его температуры t , а также продолжительности процесса τ , в чистом виде были найдены логарифмы от средних значений прочности студней пектина для каждого из четырех уровней варьирования управляемых факторов.

Прочность студней — один из основных показателей качества получаемого пектина. Зависимости прочности студней пектина от режимных параметров процесса гидролиза протопектина гранулированных выжимок яблок представлены на рис. 3.

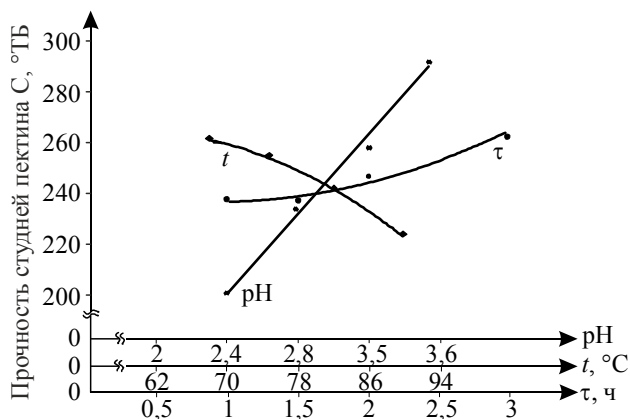


Рис. 3. Зависимость прочности студней пектина от независимых управляемых параметров процесса гидролиза протопектина гранулированных выжимок яблок

Как видно из данных, представленных на рис. 3 и в табл. 2, прочность студней полученного пектина изменяется в широких пределах: от 197 до 317 °ТБ. Самое сильное влияние на прочность студней оказывают значения рН среды. При изменении значения рН от 2,4 до 3,5 величина прочности студней пектина резко повышается до 300 °ТБ. Зависимость прочности студней пектина от температуры процесса носит полиномиальный характер (полином второй степени). С увеличением температуры процесса с (68 ± 2) °С до (89 ± 2) °С прочность студней снижается от 262 до 223 °ТБ. Рассматривая влияние продолжительности процесса, необходимо отметить, что при увеличении продолжительности от 1 до 3 ч прочность студней получаемого пектина изменяется незначительно: от 238 до 263 °ТБ.

Обработка экспериментальных данных позволила получить эмпирическое уравнение:

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

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

- величина рН гидролиза — 2,4; 2,8; 3,2; 3,5;
- температура гидролиза, t — 68° С; 74° С; 81° С; 89° С;
- продолжительность гидролиза, τ — 1 ч.; 1,5 ч.; 2 ч.; 3 ч.

Выводы

Подводя итог, следует отметить, что варьирование параметров гидролиза сушеных гранулированных выжимок яблок (значения рН 2,4—3,5; температура 68—89° С; продолжительность 1—3 ч.) существенно влияет на выход пектина, его молекулярную массу и прочность студней. Установлено, что повышение температуры, увеличение продолжительности теплового воздействия и понижение значения рН до определенных пределов усиливают деградацию молекул пектина и снижают молекулярную массу пектина и прочность его студней, а низкая температура и недостаточная кислотность процесса приводит к неполному гидролизу протопектина сушеных гранулированных выжимок яблок.

Литература

- 1 Юдина С.Б. Технология продуктов функционального питания / С.Б. Юдина. — Москва : ДеЛи принт, 2008. — 280 с.
- 2 Арасимович В.В. Методы анализа пектиновых веществ, гемицеллюлоз и пектолитических ферментов в плодах / В.В. Арасимович. — Кишнев : РИО АН МССР, 1970. — 84 с.
- 3 Донченко Л.В. Технология пектина и пектинопродуктов / Л.В. Донченко. — Москва : ДеЛи, 2006. — 276 с.
- 4 Грачев Ю.П. Математические методы планирования эксперимента / Ю.П. Грачев // Пищевая промышленность, 1978 — 197 с.
- 5 Пектин. Технические условия: ГОСТ 29186-91. — Введен с 01.01.1993. — Москва : Издательство стандартов, 1992. — 21 с. Переиздание (июнь 2011 г.) с поправками (ИУС № 2—93, ИУС РБ № 5—99).
- 6 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. — Могилев, 2005. — 8 с.
- 7 Шенк Х. Теория инженерного эксперимента / Х. Шенк. — Москва : Мир, 1972. — 151 с.