

УДК 664.292

ОДЕРЖАННЯ ПЕКТИНУ З КАРТОПЛІ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЙОГО СТРУКТУРИ

Пастух Г. С

Грабовська О. В

Національний університет харчових технологій

Мірошник В. О

Національний університет біоресурсів та природокористування

Pastukh H.

Hrabovska O.

National University of Food Technologies

Miroshnik V.

National University of Life and Environmental Sciences

Анотація: стаття присвячена дослідженню картопляного пектину та способів його вилучення з картопляної мезги, яка у великій кількості залишається на картоплекрохмальних заводах. Досліджено ефективність гідролізу картопляної сировини при використанні різних реагентів: мінеральних кислот та ферментних препаратів. Шляхом статистичного оброблення експериментальних даних визначено оптимальні параметри процесу гідролізу-екстрагування картопляного пектину. Досліджено особливості структури та властивості одержаного пектину за допомогою методу ІЧ-спектроскопії. З'ясовано, що пектин, вилучений з картоплі, високоетерифікований, проте містить значну кількість баластних речовин і має низьку драглеутворювальну здатність. За допомогою мікрофотографування показано, що отримані зразки пектину містять значну кількість крохмальних зерен, що екстрагуються разом із пектиновими речовинами і осаджуються етанолом. Використання ферментів для гідролізу сировини збільшує чистоту пектину.

Ключові слова. Картопляний пектин, гідроліз, картопляна мезга, технологічні умови, інфрачервоні спектри.

Пектин – природний полісахарид, який поєднує в собі властивості структуроутворювача та біологічно активної сполуки. Відомо, що природні харчові добавки, які містять пектинові речовини, здійснюють комплексний вплив на організм людини: блокують всмоктування стабільних і радіоактивних металів на рівні шлунково-кишкового тракту, сприяють виведенню їх з організму, мають антиоксидантну дію, стимулюють виведення з організму ксенобіотиків, зокрема пестицидів, нормалізують рівень холестерину, підвищують стійкість організму до алергії, покращують обмін речовин [6]. Лікувально-профілактичну дію пектинових речовин пояснюють їх складом і будовою. Мінімальна профілактична норма споживання пектину для однієї людини становить 1...4 г на добу для екологічно сприятливих районів.

Світовий об'єм виробництва пектину складає близько 35000 тонн на рік, а збільшення споживання пектину на міжнародному ринку становить 3...6 % на рік.

Пектин – один із найпоширеніших полісахаридів, що міститься у достатній кількості в рослинній сировині – плодах, овочах, корене- та бульбоплодах, яблучних та цитрусових вичавках та ін.. Разом з целюлозою, геміцелюлозою, білками, лігніном пектинові речовини

входять до складу клітинних стінок рослин. Масова частка пектинових речовин у рослинних матеріалах коливається у широких межах: від 0,5 до 40 %.

Проте, на сьогодні пектин не став дешевим та доступним, його вартість на світовому ринку сягає 10-15 доларів США за кілограм, що не сприяє широкому його використанню для профілактики захворювань і для виробництва пастило-мармеладних, желейних виробів, джемів, консервів.

Значна частина рослинної сировини при виготовленні харчових продуктів іде у відходи, проте вона могла б слугувати джерелом для одержання пектину. Вичавки цитрусових є основною сировиною для виробництва пектину за кордоном. В нашій країні цінною сировиною для виробництва пектину, крім яблучних вичавок, може бути буряковий жом – відхід бурякоцукрового виробництва. Відомі способи вилучення пектину з картоплі [3]. Оскільки, внаслідок перероблення картоплі на крохмаль, залишається значна кількість сирі картопляної мезги, дослідження технологічних умов вилучення картопляного пектину та його структури є актуальним.

Метою роботи було дослідження технологічних умов одержання картопляного пектину, виведення математичних залежностей, що дозволяють оптимізувати процес гідролізу сировини, дослідження структури картопляного пектину.

Сучасна промислова технологія пектину базується на кислотно-термічному гідролізі сировини. У якості гідролізуючого реагенту використовують мінеральні та органічні кислоти, луги та ферментні препарати. Каталітична дія іонів Гідрогену призводить до змін у структурі пектинових речовин залежно від температури, рН середовища та тривалості процесу [5].

Існуючі схеми передбачають суміщення процесів гідролізу та екстрагування. Більшість технологій використовують етанол для осадження пектину [3]. Іноземні фірми виробляють великий спектр пектинів із заданими властивостям для використання в різних галузях харчової, косметичної промисловості, фармакології, медицині, тощо.

З аналізу літературних джерел відомо [3], що при технологічному регулюванні процесу гідролізу пектину із картопляної мезги можливо одержати два цільові продукти: крохмаль з пектином і чистий пектин. Для отримання першого продукту процес гідролізу проводять при рН середовища 3,3, тиску – 2 атм, температурі 134°C протягом 1 год. Вихід крохмалю з пектином складає 50-55 % при цьому вміст пектину в суміші складає 32,4-33,8 %. Для отримання чистого пектину необхідно в м'яких умовах провести гідроліз крохмалю в суміші при рН 3 і температурі 60°C протягом 10 год. По закінченні гідролізу пектин виділяється із розчину методом осадження. Вихід пектину за таких умов складає – 21,4 % [3].

У роботі використовували картопляну мезгу, попередньо промиту від крохмалю. У ряді досліджень використовували картопляну мезгу, оброблену ферментними препаратами: бактеріальної α -амілази — для гідролізу зв'язаного крохмалю та бактеріальної протеази — для зменшення вмісту білків, які входять до складу баластних сполук.

Вологість картопляної мезги визначали ваговим методом [3]. У пектиновому екстракті визначали: концентрацію розчинних сухих речовин рефрактометричним методом [3], рН – потенціометрично. Вміст баластних сполук у сухому картопляному пектині досліджували ваговим методом. Аналітичні характеристики – вміст метоксильних, карбоксильних груп, уронідну складову – визначали титрометричним методом [3].

Дослідження структури пектину, виділеного з картопляної мезги, проведено за допомогою ІЧ-спектроскопії. Дослідження проводили на спектрофотометрі FT-IR (Фур'є спектрофотометр) Nikolet фірми "Nexus" в області 700—3600 см⁻¹.

Вилучення пектину здійснювали шляхом проведення послідовних операцій кислотного гідролізу, екстрагування, відділення пектинового екстракту, осадження пектину, висушування та подрібнення готового пектину.

Для дослідження процесу гідролізу картопляної сировини визначальними є технологічні параметри: рН, температура та тривалість процесу.

Гідроліз здійснювали у термічній бані, яка обладнана скляним термометром, при періодичному перемішуванні. Картопляну мезгу змішували з кислотним розчином, попередньо підігрітим до температури гідролізу. Концентрацію розчину кислоти, як гідролітичного чинника, розраховували залежно від заданого значення рН гідролізної суміші та з урахуванням гідромодуля гідролізу. У наукових працях дослідників доведено переваги проведення гідролізу при низьких значеннях гідромодуля [6]. Гідромодуль гідролізу (q_r), який визначається співвідношенням маси кислотного розчину до маси взятої на гідроліз картопляної сировини, задавали рівним 2.

Наважку сировини з відомою вологістю масою 100 г піддавали гідролізу в присутності кислоти заданої концентрації. Тривалість процесу гідролізу починали відраховувати з моменту досягнення заданої температури гідролізної суміші. Після гідролізу відокремлювали рідку фазу, екстракт нейтралізували розчином гідроксиду амонію до значення рН 4-5, охолоджували до температури 20°C і проводили коагуляцію пектинових речовин за допомогою етилового спирту. Спостерігали утворення стійкого осаду гідроколоїду, що спливав на поверхню рідини.

Після додаткового промивання етанолом отриманий пектин висушували на повітрі та подрібнювали. Вихід цільового продукту (%) розраховували відносно до маси сухих речовин (СР).

Результати дослідження

Було проведено серію досліджень кінетики процесу гідролізу-екстрагування пектину з використанням у якості гідролізуючого реагенту щавлевої та хлоридної кислот концентрацією відповідно 3 та 1,4 % за гідромодуля 1:2 при температурі 75 °С. З дослідних даних випливає, що накопичення пектинових речовин у гідролізатах ефективніше відбувається при використанні у якості каталізатора гідролізу хлоридної кислоти.

Дослідили фізико-хімічні властивості отриманих зразків титриметричним методом (табл.1).

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості картопляного пектину

Фізико-хімічні показники	Зразок №1 (щавлева кислота)	Зразок №2 (хлоридна кислота)
1. Масова частка баластних сполук, %	13,6	13,6
2. Вміст вільних карбоксильних груп, %	2,4	1,75
3. Вміст етерифікованих карбоксильних груп, %	5,38	5,2
4. Загальний вміст карбоксильних груп, %	7,78	6,95
5. Вміст чистого пектину, %	31,85	28,8
6. Ступінь етерифікації, %	69,15	74,82

З даних таблиці 1 видно, що зразки пектину, отримані за різних умов гідролізу мають подібні показники. Більш висока чистота продукту (уронідна складова) спостерігається при використанні щавлевої кислоти, а більш висока швидкість процесу екстрагування – за умови використання хлоридної кислоти. У зв'язку з цим, для наступних дослідів ми обрали в якості гідролізуючого реагенту хлоридну кислоту, яка повністю дисоціює у розчинах і є значно дешевшою в порівнянні з органічними кислотами.

Для експерименту обрали ротатабельний план другого порядку при трифакторному експерименті [1, 2], який складається з трьох основних частин:

- повний факторний план включає максимально можливу зміну всіх трьох параметрів експерименту на двох рівнях (-1) та (+1), що передбачає $2^3=8$ експериментів. Це є вершинами куба в геометричному уявленні;
- експерименти у центрі плану (рівень "0" для трьох параметрів, $N_0=6$);
- експерименти у "зоряних" точках, які дають змогу враховувати тенденції розповсюдження моделі за межі області визначення.

У якості змінних факторів експерименту було обрано температуру, тривалість гідролізу та вміст гідролізуючого реагенту (% HCl) (табл. 2).

Таблиця 2

Значення факторів для рівнів	-α	-1	0	+1	+α
Значення рН (%HCl)	0,3	0,7	1,3	1,9	2,3
Температура °C	40	48	60	72	80
Тривалість, хв	33	50	75	100	117

Було проведено 20 дослідів, кожен у трьох повтореннях. Контролювали ефективність процесу за показником виходу пектину (%). Оброблення результатів досліджень, отримання коефіцієнтів поліноміальної регресії другого порядку, оцінка значущості коефіцієнтів і адекватності рівняння, побудова графіків моделі виконувались за допомогою пакету прикладних програм MathCad.

В результаті було отримано наступне рівняння локальних критеріїв оптимізації (в натуральних значеннях факторів).

$$FF(x_1, x_2, x_3) = -154,74 + 2,69 \cdot x_1 + 31,66 \cdot x_2 - 3,32 \cdot 10^{-3} \cdot x_1 \cdot x_3 + 1,33 \cdot x_3 - 1,1 \cdot x_2 \cdot x_3 - 1,36 \cdot 10^{-2} \cdot x_1^2 - 8,21 \cdot x_2^2 - 6,55 \cdot 10^{-3} x_3 \quad (1)$$

За допомогою даного рівняння було визначено параметри оптимального технологічного режиму. Отримане рівняння має практичне значення і дозволяє за вихідними технологічними параметрами гідролізу сировини спрогнозувати хід процесу і якість отриманого пектину.

Оцінку значимості коефіцієнтів проводили за критерієм Стюдента. Після вилучення не суттєвих коефіцієнтів здійснювалась оцінка адекватності одержаних математичних рівнянь. Придатність рівнянь регресії до розв'язання задачі пошуку області оптимуму перевіряли за критерієм Фішера [3].

За допомогою отриманого рівняння регресії було визначено параметри оптимального технологічного режиму вилучення пектину із картопляної мезги: концентрація кислоти 1,45 % до гідролізної маси; тривалість гідролізу 70,5 хвилин при температурі 72 °C. Ці дані

узгоджуються з результатами, отриманими при проведенні попередніх експериментальних досліджень.

Найбільший вихід пектину спостерігався при температурі 72 °С, рН 1,6 і тривалості процесу 100 хв. Слід зазначити, що отримані зразки пектину за різних умов гідролізу відрізнялись між собою, а саме, деякі з них при осадженні етанолом спливали на поверхню, а інші – осідали на дно у вигляді пластівців. Це свідчить про різну молекулярну масу отриманих зразків. Забарвлення висушеного пектинового порошку варіювало від темно-сірого до кремового з рожевим відтінком. Фізико-хімічні показники пектину представлено у табл. 3.

Таблиця 3

Фізико-хімічні властивості картопляного пектину

Фізико-хімічні показники	Зразок №1 (світлий)	Зразок №2 (сірий)
1. Масова частка баластних сполук, %	13,36	10,1
2. Вміст вільних карбоксильних груп, %	1,08	1,18
3. Вміст етерифікованих карбоксильних груп, %	4,56	4,16
4. Загальний вміст карбоксильних груп, %	7,78	6,95
5. Вміст чистого пектину, %	25,7	22,18
6. Ступінь етерифікації, %	80	78

З даних таблиці 3 видно, що одержаний нами в лабораторних умовах пектин є високоетерифікованим. Перевірка на драглеутворювальну здатність показала, що отримані зразки пектину при розчиненні у воді утворюють в'язкі розчини, проте не формують структуру драглів, що свідчить про високий вміст у пектині баластних сполук.

Знімок картопляної мезги, зроблений за допомогою електронного мікроскопу, представлено на рис. 1. На мікрофотознімку видно значну кількість зерен крохмалю, які за даних умов гідролізу лише частково гідролізуються до декстринів і осаджуються етанолом. Більша частина дрібних зерен крохмалю вилучається разом із пектиновими речовинами, про що свідчать мікрофотознімки готового порошку картопляного пектину, зроблені за допомогою дослідницького мікроскопу МБД-15 (рис. 2).

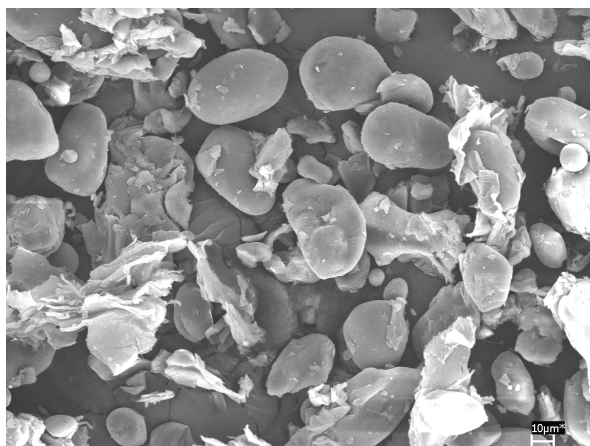


Рис. 1. Мікрофотографія картопляної мезги (електронна скануюча мікроскопія)

Було проведено серію експериментів з вилученням пектину з картопляної мезги за участю ферментних препаратів протеази та амілази.

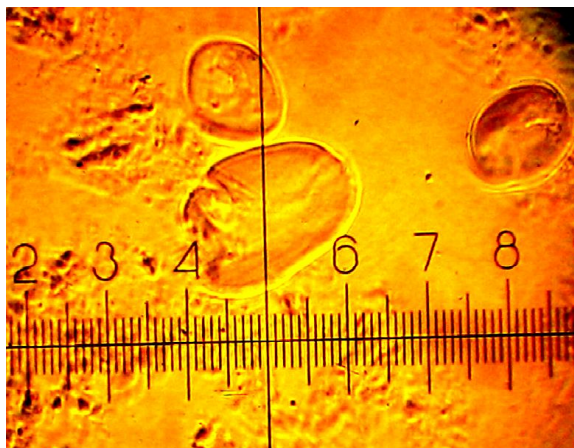


Рис. 2. Мікрофотографія картопляного пектину (збільшення у 660 разів)

Для дослідження структури пектину, виділеного з картопляної мезги, було використано ІЧ-спектроскопію. ІЧ-спектри містять важливу інформацію про склад і структуру речовин, дають можливість визначити чистоту речовини, відносну і абсолютну кількість вільних і заміщених карбоксильних груп, наявність зольної складової [4]. Спектр пектинових речовин має складну структуру (рис. 3).

Валентні коливання гідроксильної групи $\nu(\text{OH})$ лежать у характерній для полімерних структур з міжмолекулярними водневими зв'язками області $3400\ldots3200\text{ см}^{-1}$. Смуги в області $2900\ldots2700\text{ см}^{-1}$ відповідають валентним коливанням групи $\nu(\text{CH})$. Інтервал $2300\ldots2000\text{ см}^{-1}$ є порівняно вільний від характеристичних смуг поглинання, але у ньому спостерігається слабке і розмите поглинання. Деформаційній площині коливання молекули води $\delta(\text{H}_2\text{O}) - 1639\text{ см}^{-1}$. Внутрішнім деформаційним антисиметричним коливанням $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ відповідає смуга 1460 см^{-1} , симетричним 1377 см^{-1} .

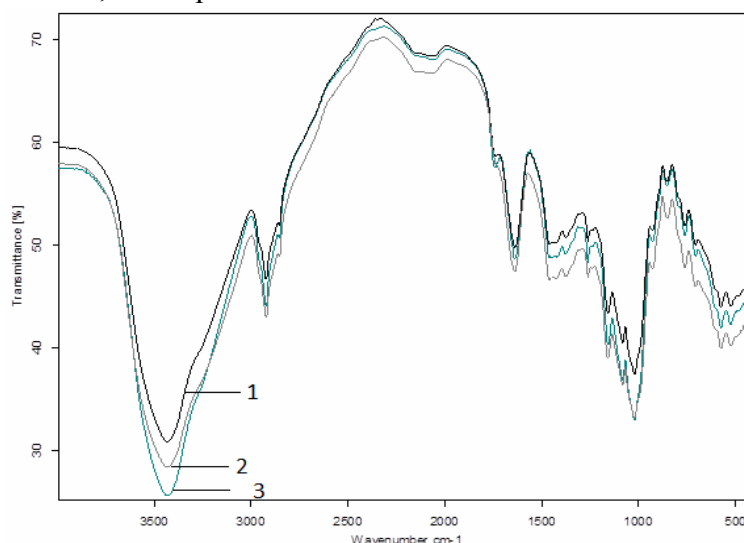


Рис. 3. ІЧ-спектри зразків пектину, отриманих із сировини: 1 – без використання ферментного препарату; 2 – з використанням протеази; 3 – з використанням α -амілази

У зразках, оброблених ферментними препаратами, більш чітко фіксуються смуги поглинання в області 1740 см^{-1} , яка характеризує наявність вільних карбоксильних груп (рис. 4).

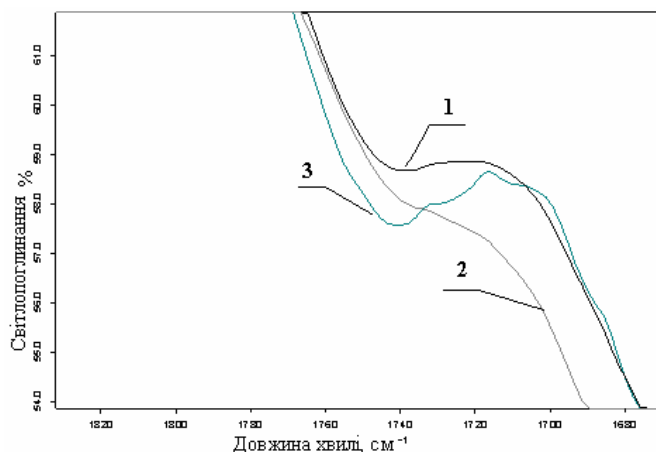


Рис. 4. Ділянка ІЧ-спектру зразків пектину, отриманих із картопляної сировини: 1 – без використання ферментного препарату; 2 – з використанням протеази; 3 – з використанням α -амілази

Висновки

1. Досліджено картоплю як перспективну сировину для отримання пектину. Масова частка пектинових речовин у картопляній меззі може становити до 10 %, що ставить її в ряд промислових сировинних джерел пектину.

3. З'ясовано що пектин картоплі високоетерифікований. Перевірка на драглеутворювальну здатність показала, що отримані зразки утворюють в'язкі розчини, проте мають низьку драглеутворювальну здатність.

4. За допомогою мікрофотографування встановлено, що отримані зразки пектину містять значну кількість крохмальних зерен, що екстрагуються і осаджуються разом із пектиновими речовинами.

4. Спектри картопляного пектину, зроблені у інфрачервоній області, підтверджують наявність функціональних (карбоксильних, гідроксильних та ефірнозв'язаних) груп у молекулі цього полісахариду. Причому, зразки пектину, отримані при обробленні сировини ферментними препаратами, мають значно більшу кількість карбоксильних та карбонільних груп, що свідчить про частковий гідроліз полісахаридів крохмалю та білкових речовин.

5. Визначено параметри оптимального технологічного режиму вилучення пектину із картопляної мезги: концентрація кислоти 1,45 % до гідролісної маси; тривалість гідролізу 70 хвилин при температурі $72\text{ }^{\circ}\text{C}$. Розраховані параметри узгоджуються з даними, отриманими при проведенні попередніх експериментальних досліджень.

Список літератури

1. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. – М.: Наука, 1976. – 280 с.
2. Аністратенко В.О., Федоров В.Г. Математичне планування експериментів в АПК. – К.: Вища школа, 1993. – 375 с.
3. Донченко Л. В. Технология пектина пектинопродуктов / Учебное пособие. – М.: Дели, 2000. – 255с.

4. Хатко З.Н. Инфракрасные спектры свекловичного пектина. //Ж.Новые технологии №5. – Майкопский ГТУ: – 2008 – С.39-46.
5. Хотимченко Ю.С., Кротов А.В.. Энтеросорбенты для больных и здоровых/ Медикофармацевтический вестник Приморья, 1998, №4, с. 99-107
6. Шелухина Н.П. Пектиновые вещества, их некоторые свойства и производные / Н.П. Шелухина, З.Д. Ашубаева, Г.Б. Аймухамедова. – Фрунзе: Илим. – 1970. – 73с.

References

- 1 . Adler YU.P. , Markova Ye.V. , Granovskiy YU.V. Planirovaniye eksperimenta pri poiske optimal'nykh usloviy . - М.: Nauka , 1976 . - 280 s
- 2 . Anistratenko V.O. , Fedorov V.H. Matematychnе planuvannya eksperimentiv v APK . - К.: Vyshcha shkola , 1993 . - 375 s.
- 3 . Donchenko L.V. Tekhnologiya pektina pektinoproduktov / Uchebnoye posobiye . - М. : Deli , 2000 . - 255с .
- 4 . Nozhki Z.N. Infrazrasnyye spektry sveklovichnogo pektina . / / Zh.Novyye tekhnologii № 5 . - Maykopskiy GTU : - 2008 - S.39 -46 .
- 5 . Khotimchenko YU.S. , Kropotov A.V.. Enterosorbenty dlya bol'nykh i zdorovykh / Medikofarmatsevticheskiy vestnik Primor'ya , 1998, № 4 , s . 99-107
- 6 . Shelukhina N.P. Pektinovyye veshchestva , ikh nekotoryye svoystva i proizvodnyye / N.P. Shelukhina , Z.D. Ashubayeva , A.B. Aymukhamedova . - Frunze : Ilim . - 1970 . - 73s .

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕКТИНА ИЗ КАРТОФЕЛЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СТРУКТУРЫ

Аннотация: статья посвящена исследованию картофельного пектина и способов его извлечения из картофельной мезги, которая в большом количестве остается на картофелекрахмальных заводах. Исследована эффективность гидролиза картофельного сырья при использовании различных реагентов: минеральных кислот и ферментных препаратов. Путем статистической обработки экспериментальных данных определены оптимальные параметры процесса гидролиза-экстрагирования картофельного пектина. Исследованы особенности структуры и свойства полученного пектина с помощью метода ИК-спектроскопии. Установлено, что пектин, извлеченный из картофеля, высокоэтерифицированный, однако содержит значительное количество балластных веществ и имеет низкую желирующую способность. С помощью микрофотографирования показано, что полученные образцы пектина содержат значительное количество крахмальных зерен, которые экстрагируются вместе с пектиновыми веществами и осаждаются этанолом. Использование ферментов для гидролиза сырья увеличивает чистоту пектина.

Ключевые слова: картофельный пектин, гидролиз, картофельная мезга, технологические условия, инфракрасные спектры.

OBTAINING OF PECTIN FROM POTATO AND INVESTIGATION OF ITS STRUCTURE MODELING OF COMBINED EXTRUSION

Summari: the article investigates potato pectin and ways of extraction from potato pulp, which in large quantities remains of processing plants potato starch. The efficiency of hydrolysis of potato material using different reagents: mineral acids and enzymes. By statistical analysis of experimental data, the optimal parameters of the hydrolysis-extraction of potato pectin were identified. The features of the structure and properties of pectin obtained by the method of IR spectroscopy. It was found that pectin potatoes vysokoeteryfikovanny, but contains a significant amount of ballast substances and has low gelation ability. Using photomicrography show that the samples contain significant amounts of pectin starch granules are extracted with pectin and precipitated with ethanol. Use of enzymes for hydrolysis raw materials increases the purity of pectin.

Keywords: pectin from potatoes, hydrolysis, potato pulp, process conditions, infrared spectra.