

УДК 664.292:542.61

ББК 36.84

Ф - 62

*Фирсов Г.Г., кандидат технических наук, генеральный директор ООО НПК «Функциональные добавки», г. Краснодар;*

*Донченко Л.В., доктор технических наук, профессор, декан факультета перерабатывающих технологий Кубанского государственного аграрного университета;*

*Фирсов Г.Г. (мл.), аспирант кафедры технологии и переработки сельскохозяйственной продукции факультета аграрных технологий Майкопского государственного технологического университета (научный руководитель – Хатко З.Н., канд. техн. наук)*

## **ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОЙ ТКАНИ**

(рецензирована)

*Разработка теоретических основ и моделирование процессов экстрагирования кислых и нейтральных рамногалатуронанов в системе твердое тело - жидкость с применением электрофизической обработки технологических сред обусловлена актуальностью расширения ассортимента пектиносодержащих пищевых продуктов. На основе результатов исследования обоснованы химические модели извлечения пектиновых веществ из растительной ткани, что имеет прикладное значение для технологии пектина и пектинопродуктов функционального назначения. Полученные данные стали основой для разработки технологического регламента.*

*Ключевые слова:* экстрагирование, электрофизическая обработка, технологическая среда, пектин, пектинопродукты, химические модели пектина, технологический регламент.

Современная технология пектиновых веществ из различного пектиносодержащего сырья основана на кислотнo-термической деструкции протопектина. Это обуславливает необходимость применения минеральных и органических кислот. Использование минеральных кислот (соляной, азотной и серной) приводит к многостадийности процесса очистки пектинового коагулята, повышению требований к технологическому оборудованию (особенно, в случае соляной кислоты), увеличению себестоимости и ухудшению качественных показателей целевого продукта. Кроме того, кислотнo-термический гидролиз не позволяет организовать производство пектина на небольших плодoперерабатывающих предприятиях из-за сложности технологии и аппаратурного оформления, её экологической загрязненности и непригодности прогидролизованного растительного сырья для выработки пищевых продуктов. Применение органических пищевых кислот (лимонной, молочной) значительно увеличивает себестоимость студнеобразователей [1, 2, 3].

Целью наших исследований является разработка теоретических основ и моделирование процессов экстрагирования кислых и нейтральных рамногалатуронанов в системе твердое тело - жидкость с применением электрофизической обработки технологических сред.

Для достижения поставленной цели были определены следующие основные задачи: изучить механизм химического превращения протопектина в зависимости от состояния и химического состава растительной ткани; исследовать механизмы взаимодействия пектиновых веществ в растительной клетке (гомогалактуронана, рамногалактуронана I и рамногалактуронана II) с моно-, ди- и полисахаридами и органическими кислотами; исследовать влияние электрофизической обработки

растительного сырья на кинетику процессов гидролиза и экстрагирования пектиновых веществ и их физико-химические и аналитические характеристики.

При разработке различных методов интенсификации установлено значительное количество физических и физико-химических эффектов. Одним из интенсифицирующих факторов процесса извлечения растворимых веществ из растительной ткани является внешнее электрическое поле [1,4].

Для увеличения скорости гидролитического расщепления протопектина и разрушения Са-, Mg- солевых мостиков с целлюлозой проведены исследования влияния внешнего электрического поля на активационные характеристики процесса.

Методика постановки эксперимента состояла в следующем: навеску пектиносодержащего сырья после проведения процесса гидратации при установленных оптимальных параметрах помещали в экспериментальную установку для проведения гидролиза в электрическом поле.

Из рис. 1 видно, что наибольшая концентрация пектиновых веществ в жидкой фазе для яблочных (2,0%) и мандариновых (2,2%) выжимок достигается при плотности тока  $J = 0,03 \dots 0,05 \text{ А/см}^2$  в течение  $0,2 \dots 0,4$  ч, для свекловичного жома (2,5%) при  $j = 0,03 \text{ А/см}^2$  в течение  $0,6$  ч. Дальнейшее увеличение плотности тока экономически нецелесообразно. Кроме того, возникает опасность деполимеризации пектиновой макромолекулы до галактуроновой кислоты.

Сравнивая результаты исследований кислотно-термического процесса и гидролиза в электрическом поле, следует отметить, что изменение концентрации пектиновых веществ в жидкой фазе происходит с меньшей амплитудой синусоиды. Это позволяет сделать вывод о том, что количественное соотношение ( $G$ ) реакций полимеризации ( $G_{\text{п}}$ ) и деструкции ( $G_{\text{г}}$ ) при воздействии электрического поля имеет другое значение. Преобладает реакция полимеризации ( $G_{\text{п}}$ ), что должно обусловить более высокую молекулярную массу извлекаемых пектиновых веществ. Для проверки данного предположения в течение  $1,0$  ч через каждые  $0,1$  ч была определена молекулярная масса пектина из свекловичного жома, яблочных и мандариновых выжимок. Установлено, что молекулярная масса пектиновых веществ, полученных в электрическом поле, выше на  $5000 \dots 10000$ .

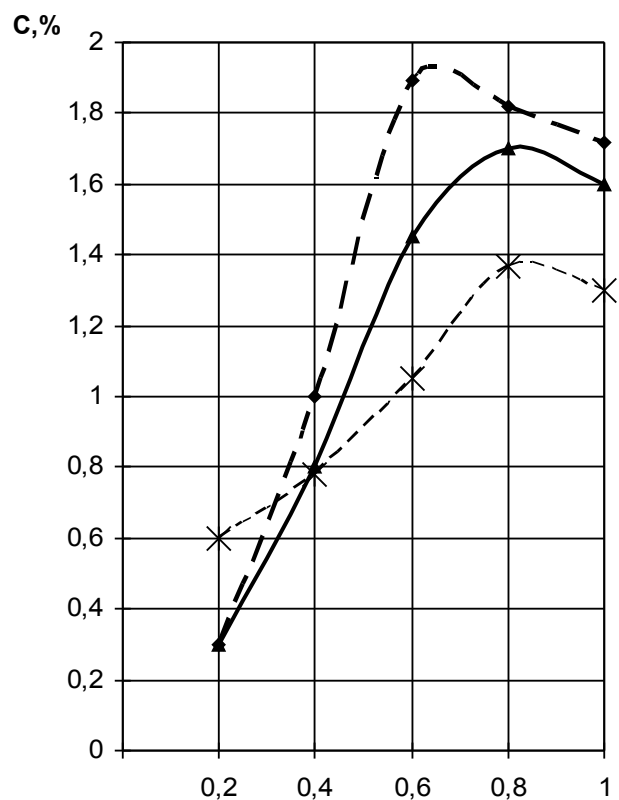
На основе данных о концентрации пектиновых веществ рассчитаны константы скорости гидролиза. Результаты расчетов показаны в таблице 1.

Таблица 1 – Константы скорости процесса гидролиза в электрическом поле

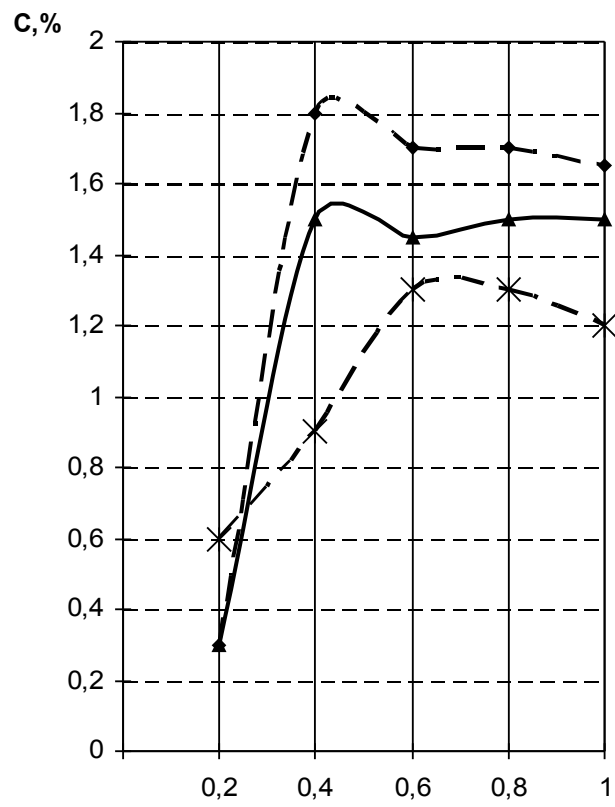
Константа скорости процесса, мин <sup>-1</sup>		
свекловичный жом	яблочные выжимки	мандариновые отжимы
0,057	0,064	0,072

Из таблицы 1 видно, что константы скорости процесса при воздействии внешнего электрического поля выше, чем при кислотном гидролизе.

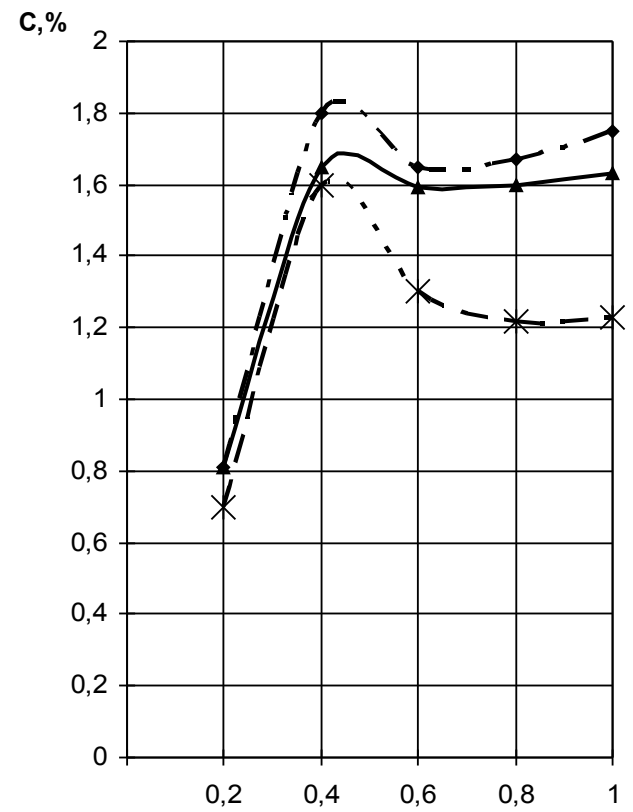
Для оценки энергетического барьера реакции электрохимического превращения протопектина рассчитаны энергия активации  $E_{\text{А}}$  и активационные характеристики процесса: энтальпия и энтропия активации. Исследования показали, что энергия активации в электрическом поле ( $E_{\text{АЗ}}$ ) в  $1,5 \dots 2$  раза меньше  $E_{\text{А1}}$  при кислотном гидролизе.



а) свекловичный жом:



б) яблочные выжимки:



в) мандариновые отжимы:

Рис. 1. Изменение концентрации пектиновых веществ при разной плотности тока  $I$  ( $A/cm^2$ ): а)  $I - 0,01$ ; б)  $I - 0,03$

Кроме того,  $\Delta S^+$  в отличие от энтропии активации при кислотном гидролизе имеет положительное значение. Следовательно, реакция гидролиза протопектина при воздействии внешнего электрического поля протекает со скоростью, близкой к скорости столкновения молекул, обладающих достаточной энергией. В соответствии с теорией столкновений, в электрическом поле происходит определенная ориентация молекул, что определяет вращательную и поступательную степень свободы активированного комплекса ПП-(H<sup>+</sup>).

Таким образом, использование электрического поля для гидролиза протопектина обуславливает возможность разработки селективного избирательного процесса, позволяющего извлекать чистые вещества (без посторонних для пектина примесей).

Для оценки влияния электрического поля на качество целевого продукта определены аналитические характеристики, студнеобразующая и комплексообразующая способность пектиновых веществ (таблица 2). Данные показывают, что содержание золы в образцах пектина, полученного в электрическом поле, составляет 0,021...0,060 % против 0,1 % по требованиям ФАО/ВОЗ/ЕЭС, что подтверждается заключением Пятигорского фармацевтического института Министерства здравоохранения РФ.

Установлено высокое содержание уронидной и метоксильной составляющей (соответственно 85,6...87,7 и 5,5...7,6), низкое содержание ацетильных групп (0,10%), что обуславливает высокую чистоту препаратов и студнеобразующую способность пектиновых веществ (86,4..93,1 кПа).

Комплексообразующая способность пектина в два раза выше, чем по известному кислотному способу (4,6..5,3 г/мг Рв<sup>2+</sup> вместо 2,4...2,9 г/мг Рв<sup>2+</sup>). При этом фармакологические испытания показали, что пектины не обладают острой токсичностью.

Таким образом, установлено, что внешнее электрическое поле является фактором, интенсифицирующим процесс гидролиза протопектина разного пектиносодержащего сырья.

Таблица 2 - Физико-химические показатели пектина при гидролизе в электрическом поле

Тип пектина	Зольность, %	Уронидная составляющая, %	Свободные карбоксильные группы, %	Метоксильная составляющая, %	%Ацетильные группы,	Студнеобразующая способность, кПа	Рв <sup>2+</sup> Комплексообразующая способность, г/мг
Свекловичный	0,064	85,6	9,6	5,5	0,10	86,4	5,3

На основе результатов исследований определены оптимальные технологические параметры процесса: для свекловичного жома – температура  $90^{\circ}\text{C}$ , плотность тока  $j = 0,01 \dots 0,02 \text{ A/cm}^2$ ; для яблочных и мандариновых выжимок –  $t = 80^{\circ}\text{C}$ ,  $j = 0,025 \dots 0,050 \text{ cm}^2$ . Степень гидролиза при таких условиях составляет 96,0..96,5 % против 90 % по известному способу.

Результаты исследований кинетики процесса экстрагирования показали, что основным интенсифицирующим фактором процесса массообмена в системе пектиносодержащее сырье – экстрагент является температура. С повышением температуры увеличивается движущая сила процесса и снижается вязкость, существенно влияющая на диффузионные свойства сырья. Кроме температуры, на вязкость пектиновых растворов оказывают влияние факторы: форма и длина макромолекулы, pH среды, концентрация пектина, присутствие электролитов и др. Поэтому наблюдаемое изменение вязкости является суммарной величиной воздействия перечисленных факторов. Так, при повышении скорости диссоциации происходит увеличение линейного размера макромолекулярной цепи, но одновременно молекулы пектина удаляются друг от друга, то есть уменьшается структурная вязкость экстракта. Установлено, что при температуре  $70 \dots 85^{\circ}\text{C}$  структурная вязкость исчезает.

Следовательно, при таких температурных параметрах вязкость экстрагента определяется числом вязкости  $\eta = \eta_{\text{уд}} / C$ .

Исследована зависимость приведенной вязкости  $\eta$  пектинового экстракта из различного пектиносодержащего сырья (свекловичного жома, яблочных и мандариновых выжимок) от концентрации пектина и температуры. При этом объектом исследования являлись образцы сырья, прогидролизованного кислотнo- и бескислотно-термическим способом.

Исследования показали, что с повышением температуры вязкость пектинового экстракта снижается. При уменьшении концентрации пектина в экстракте температурные эффекты проявляются меньше. При концентрации пектина 0,1 % и ниже вязкость растворов при повышении температуры изменяется незначительно.

Установлено, что при одних и тех же параметрах ( $C$  и  $t$ ) наибольшее число вязкости имеют экстракты из мандариновых отжимов, наименьшее – из свекловичного жома. Следует отметить, что приведенная вязкость пектинового экстракта из сырья прогидролизованного в ЭАВС при одинаковых технологических условиях выше, чем в солянокислом растворе. Так число вязкости  $\eta$  пектинового экстракта из яблочных выжимок после гидролитической обработки в ЭАВС равно 7,5, в растворе соляной кислоты – 6,0.

При увеличении концентрации пектина от 0 до 0,5..0,7 % вязкость пектиновых экстрактов возрастает при температуре  $20 \dots 40^{\circ}\text{C}$  в 4..7 раз. Это обуславливает ухудшение условий массоотдачи, снижение степени экстрагирования и выхода готового продукта. Поэтому процесс экстрагирования пектиновых веществ целесообразно проводить при  $t > 50^{\circ}\text{C}$ . Технологические границы температуры экстрагирования определяются выходом целевого вещества и его физико-химическими показателями.

Исследованиями, проведенными с яблочными и мандариновыми выжимками, свекловичным жомом, установлено, что, чем ниже температура экстрагирования, тем выше студнеобразующая способность, но меньше выход. Оптимальной температурой, при которой достигаются высокие выход (12..18 %) и студнеобразующая способность (66,5..95,8 кПа) является  $t = 65 \dots 70^{\circ}\text{C}$ .

Наибольшая степень экстрагирования ( $C_3$ ) пектиновых веществ водой достигается при противоточном движении фаз. Одним из способов приближения к

которой достигаются высокие выход (12..18 %) и студнеобразующая способность (66,5..95,8 кПа) является  $t = 65..70^{\circ}\text{C}$ .

Наибольшая степень экстрагирования ( $S_3$ ) пектиновых веществ водой достигается при противоточном движении фаз. Одним из способов приближения к противотоку в производственной практике является комбинированный процесс – сочетание прямотока на отдельных ступенях с противоточным переходом экстрагируемого вещества и экстрагента из одной ступени в другую. Общее число ступеней достигается расчетом процесса экстрагирования пектина с помощью интервального метода.

Экспериментальные исследования реализованы в виде технологического регламента производства пектина пищевого и медицинского назначения на проектируемых пектиновых предприятиях Краснодарского края.

Результаты исследований стали также основой для разработки инновационного проекта, который представлялся на международных салонах и выставках и удостоен 12 золотыми и 9 серебряными (Швейцария, Россия, Южная Корея, Малайзия) медалями.

Его реализация позволит начать практические шаги по становлению пектиновой индустрии в России и в значительной мере отказаться от импорта продукта, так как потребности России в пектине удовлетворяются полностью за счет зарубежных компаний. При этом ежегодная закупка пектина в страну осуществляется на сумму в среднем 30 млн. дол США.

Следует отметить, что разработанный проект отличает высокая прибыльность вложений. При требуемых инвестициях в размере 18 млн. евро расчет момента полной окупаемости проекта ( $NPV=0$ ) приводит к показателю 2 года 3 месяца с момента получения инвестиций.

#### Литература

1. Донченко Л.В. Технология пектина и пектинопродуктов. – М.: ДеЛи, 2000. – 255 с.
2. Донченко Л.В., Карпович Н.С., Симхович Е.Г. Производство пектина / Под редакцией Н.С. Карповича. – Кишинёв, 1993. – 182 с.
3. Фирсов Г.Г., Донченко Л.В. Пектин: основные свойства и производство. Краснодар, 2004. – 154 с.
4. Донченко Л.В., Фирсов Г.Г. Пектин: основные свойства, производство и применение. – М.: ДеЛи принт, 2007. – 278 с.