

УДК 664.292

ББК 36.84

Г-75

Грабишин Александр Сергеевич, аспирант кафедры экономики и ВЭД, ФГОУ ВПО «Кубанский государственный аграрный университет», т.: 89184643613.

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА ПЕКТИНА (рецензирована)

В статье кратко описана классическая технология выработки пектина, указан критерий промышленной значимости сырья. Приведены особенности технологии производства пектина при использовании различных типов сырья: из цитрусовых, из яблочных выжимок (сырых и высушенных), из жома сахарной свеклы (рассмотрена история технологии, указаны преимущества и недостатки технологии производства и свойств готового продукта).

Ключевые слова: пектин, технология пектина, жом сахарной свёклы, яблочные выжимки

Grabishin Alexander Sergeevich, Department of Economy and Foreign Trade, FSEI HPO 'Kuban State Agrarian University', tel.: 89184643613.

SOME FEATURES OF PECTIN PRODUCTION TECHNOLOGY

The article briefly describes the classical technology of pectin production, the criterion of industrial value of raw materials has been identified. Peculiarities of production technology of pectin by using different types of commodities: citrus, from apple marc (wet and dry), from sugar beet pulp (the history of technology, the advantages and disadvantages of production technology and properties of the finished product has been given) have been considered.

Keywords: pectin, the technology of pectin, sugar beet pulp, apple marc.

Отрасль производства пектина в пищевой индустрии сравнительно молода. Впервые промышленное производство пектина началось в 1908 году в Германии с выпуска пектинового концентрата, потребителями которого были домохозяйки и предприятия по производству желе и джемов. Этот опыт был быстро перенят и развит американцами, и уже в 1913 году Дугласу (Douglas) был выдан патент США за № 1.082,682 на промышленный способ получения пектина. За этим последовало быстрое развитие пектиновой индустрии в США и в Европе [4].

Впервые экспериментальное производство пектиновых веществ из цитрусовых выжимок было организовано в 1924 г. в США.

Получение пектина зарубежными компаниями в настоящий момент основано на кислотном-термическом гидролизе и спиртовом коагулировании пектина из экстракта. Условно процессы получения пектина можно разделить на три основные группы, включающие в себя:

- подготовку сырья, кислотный гидролиз протопектина, экстрагирование пектина из ткани сырья в водную массу (экстракт), очистку и концентрирование пектинового экстракта;
- спиртовое выделение пектина из экстракта в виде коагулята, его сушку и стандартизацию;
- процесс регенерации отработанных спиртов и утилизацию или обезвоживание твердых отходов и стоков пектинового производства [4].

Производство пектина по классической технологии целесообразно лишь при объемах производства не менее 2000 тонн пектина в год ввиду огромных затрат на производство, утилизацию кислых сред и амортизационные отчисления на восстановление технологического оборудования, работающего в агрессивных средах, а также содержание зданий и сооружений, включая дорогостоящие очистные сооружения, что является прямым следствием сложности процесса получения пектина по кислотно-спиртовой технологии [6].

Технологические особенности современного производства пектина у крупнейших мировых производителей абсолютно закрыты. Современные технологии пектина могут принципиально различаться по способу ведения процесса и аппаратурному оформлению. Следует отметить, что ведущие мировые производители пектинов используют специально разработанное или модифицированное оборудование.

Несмотря на кажущуюся несложность технологии, на практике в ней имеется много «ноу-хау», которые касаются как научной основы технологических приемов и параметров процесса, так и

аппаратурного оформления и являются интеллектуальной собственностью фирм-производителей. Некоторые особенности производства отражаются только в рекламных проспектах и отдельных публикациях.

Критерием оценки промышленной значимости сырья для пектинового производства является содержание пектиновых веществ, наибольшее их количество наблюдается в яблочных и цитрусовых выжимках. Из различного сырья могут быть экстрагированы различные количества пектина [26,27]. Коммерческий пектин экстрагируется из цитрусовой цедры, которая содержит примерно 25% пектина, и высушенных яблочных выжимок, содержащих примерно 15% пектина. Из жома свеклы – 10-20% пектина.

Пектиновые препараты, выделенные из свежего сырья, обладают большей молекулярной массой, чистотой и более высоким содержанием метоксильных групп, чем пектины, экстрагированные из сухого сырья, однако, несмотря на это, анализ промышленных способов консервирования пектиносодержащего сырья показывает, что для производства пектина целесообразно использовать сушеное сырье.

Кроме способа подготовки сырья, значительное влияние на выход высокожелирующего пектина имеют такие факторы, как вид применяемой кислоты, рН среды, температура и продолжительность экстрагирования. Существует взаимосвязь этих факторов. Так, некоторые авторы [19,23] использовали различные условия экстракции пектина, изменяя рН среды, температуру и время: рН среды варьировали в пределах 1,0-2,5, температура реакционной смеси – от 70 до 100°C, время гидролиза – от 20 мин до 12 ч. Установлено, что с увеличением времени экстрагирования, температуру реакционной среды целесообразно снижать до 70-80°C. Однако при температуре выше 50°C и понижении рН до 1,0 происходит значительный гидролиз гликозидных связей, в результате чего получается пектин с низкой молекулярной массой и худшей желирующей способностью [9].

Модифицирование общепринятой схемы способа выделения пектина обуславливает возможность получения высокомолекулярного продукта [19]. Изменения заключаются в том, что гидролиз сухих или свежих яблочных выжимок осуществляется 0,1 н раствором HCl в 50%-ном этаноле. При этом увеличивается время гидролиза (3 ч) и снижается температура (40-45°C). Экстрагирование пектина из растительной массы производят 1 %-ным раствором ацетата натрия при рН 6,0-6,5 в течение 4 ч. [9]. Полученный пектиносодержащий экстракт с помощью разнообразных технологий целенаправленно подвергается дальнейшей обработке с целью производства пектинов, имеющих точно установленные специфические свойства.

В Центральной Азии в начале 90-х годов прошлого столетия пектин из яблочного жома и створок хлопковых коробочек вырабатывался только в Узбекистане. С 1988 по 1992 год коллективом под руководством к.х.н. Х. Арифходжаевым была выработана на организованном в поселке «Пахта» Ташкентской области производстве опытная партия в две тонны так называемого «хлопкового» пектина. Сегодня большинство зарубежных производителей получают пектин из крупноплодных цитрусовых – жома грейпфрутов, мандаринов, лимонов, вывозимых с островов Карибского бассейна – в них содержание пектина достигает 20-25 процентов.

По способам получения цитрусового пектина проведено большое количество исследований. Наиболее распространенным является следующий способ: апельсиновую кожуру измельчают на частицы размером до 5 мм, бланшируют в декальцинированной воде при 95-98°C в течение 5 мин, отжимают на гидравлическом прессе при 350 атм. и сушат при 60°C в течение 2 часов. Обезвоженный полуфабрикат упаковывают в герметичную тару. Содержание пектина в сухой массе 23,2-44,0%. При этом в полученном пектине содержится 50-64% галактуроновой кислоты и 4,24-7,03% метоксильных групп [25,7,12,10,9].

Гидролиз-экстрагирование пектина из цитрусового сырья во многих случаях проводят в кислой среде при рН 1,6-2,0 с применением HCl, HClO₃, H₃PO₄, H₂SO₄. Отличие состоит в использовании разных температурных режимов, времени экстрагирования и способов выделения пектинов [25, 7, 12, 9].

Пектин из яблочных выжимок составляет около 35% мирового объема пектиновых веществ и выпускается в США, Великобритании, Дании, Италии, Германии, Австрии, Болгарии, Польше и Венгрии. Европейская промышленность выпускает 40-50 наименований пектинов, которые предназначаются для кондитерских целей. Все они получены из яблок [18].

В нашей стране основным сырьем для производства пектина являются вторичные сырьевые ресурсы сокового производства – яблочные выжимки. Проведенный анализ литературных данных показал, что, несмотря на существующие промышленные технологические схемы, вопрос о влиянии физико-химических факторов на основные желирующие свойства пектиновых веществ разработан недостаточно.

Содержание пектиновых веществ в яблоках зависит также от сорта и района произрастания. Наибольшее количество пектина содержится в яблоках позднеспелых сортов. При хранении, яблок соотношение фракций пектиновых веществ изменяется. Общее содержание пектина, как правило, уменьшается. Так, в яблоках сорта Джонатан в начале хранения содержится 0,78 %, сорта Голден Делишес – 0,80% пектиновых веществ, а в конце хранения остается 0,54% и 0,59% соответственно [8]. Нежелательно хранить влажные выжимки более 1-2 часов без специальной обработки. Даже время, необходимое для транспортировки сырья с основного производства до места его переработки, может оказаться достаточным для потери качества. В результате сырье теряет свою пригодность для производства пектина. Установлено, что студнеобразующая способность пектина в яблочных выжимках снижается через 3 ч хранения выжимок до 63%, через 12 ч – до 52%, через 24 ч – до 43%, а через 48 ч – до 31% исходной студнеобразующей способности [26,27].

Следовательно, либо пектин должен быть экстрагирован из фруктовых выжимок сразу после отжатия сока, либо выжимки должны быть высушены. В таком виде они могут сохраняться несколько месяцев, но не более 10 месяцев, так как при годичном хранении студнеобразующая способность полученного из него пектина снижается на 10-12%.

Для получения пектина применяют в основном выжимки среднее спелых и позднеспелых сортов яблок. Очистку от воска производят при температуре 75-80°C в соотношении яблочные выжимки и гексан 1:3. Затем экстракт отделяют фильтрованием, осадок очищают промывной водой и используют для гидролиза протопектина. Выход воскоподобных веществ составляет 1,2%. В зависимости от физико-химических показателей яблочного вторичного сырья выжимок и типа получаемого пектина в каждом климатическом районе существуют особенности технологии их переработки.

Одним из ценных видов промышленного сырья для производства пектинов, особенно медицинского и фармацевтического назначения, является свекловичный жом. При среднем выходе сахара 12-13% свеклосахарное производство России дает к массе переработанной свеклы 80-83% сырого свеклосахарного жома. При физическом выражении при переработке 15 млн. т свеклы примерно 12 млн. т составляет свекловичный жом. Содержание пектиновых веществ в свекловичном жоме в зависимости от зоны возделывания колеблется от 20 до 45% на сухую массу.

Пектин полученный из свеклы обладает наилучшими комплексообразующими свойствами и как детоксицирующее природное вещество не имеет аналога в мире. Данные исследований показывают, что из всех видов пектина (яблочный, цитрусовый и свекловичный) комплексообразующая способность, то есть способность связывать металлы (а именно она важна для профилактических препаратов) и выводить из организма ядовитые вещества и радионуклиды, у свекловичного пектина в три раза выше [15]. Японские ученые в свою очередь указывают на свекловичный пектин, как на самый лучший [18].

Никакой другой вид пектиносодержащего сырья не может конкурировать со свекловичным жомом по своей дешевизне. На сахарных заводах СНГ действует более 130 жомосушильных цехов общей мощностью 10 тыс. т сушеного жома в сутки, на которых при их работе в среднем 100 суток можно выработать не менее 800 тыс. т сушеного жома в год.

Процесс выделения свекловичного пектина протекает в более жестких условиях, чем цитрусового и яблочного пектинов. Это обусловлено наличием в молекуле свекловичного пектина ацетильных эфирных групп, отрицательно влияющих на желирующие свойства. Поэтому свекловичный пектин, полученный в производственных условиях, является низкомолекулярным продуктом. Кроме того, жесткие условия гидролиза способствуют дезтерификации не только ацетильных групп, но и метоксильных эфиров, благодаря чему свекловичный пектин в основном проявляет желирующие свойства в присутствии поливалентных металлов [3,9].

Способ получения свекловичного пектина из жома разработан Сосновским Л.Б. [9]. Другие способы, опубликованные в последние годы, являются модификациями этого способа. В качестве гидролизующего агента выбран 2 %-ный раствор HCl. Показано, что использование серной кислоты или гексаметофосфата натрия при гидролизе жома ухудшает качество пектина [3,5,9].

В 1955 г. на Нальчикской кондитерской фабрике был организован цех по выработке пищевого студнеобразующего пектина. Недостаток схемы – сравнительно небольшой выход пектина, повышенный расход спирта на очистку коагулята, многостадийность и сложность технологии.

С целью увеличения выхода пектина в 1957 г. И.М. Литвак и М.И. Барабанов (Киевский технологический институт пищевой промышленности) усовершенствовали технологическую схему получения пищевого пектина из жома [11], предложив повторное экстрагирование жома по окончании процесса гидролиза, а для сокращения расхода спирта – промывку полученного пектино-

алюми-ниевое коагулят водой. Выход пектина по такой схеме получения составил 15-16%. Но для кондитерской промышленности он не был рекомендован из-за невысоких студнеобразующих свойств.

Всесоюзным научно-исследовательском институтом кондитерской промышленности (ВНИИКП) была исследована зависимость качественных показателей пектиновых веществ от способа экстрагирования сахара из свекловичной стружки, температуру режима сушки жома, остаточного содержания сахара и других факторов. Установлено, что лучший состав имеют пектиновые вещества в образцах жома с завода, оснащенного диффузионным аппаратом тип БМА [16]. Наиболее высокой студнеобразующей способностью характеризуются пектиновые вещества, полученные из жома, высушенного при температуре теплоносителя в начале сушильного барабана не более 600°C, в конце его – не более 85°C. Остаточное содержание сахара в свекловичном жоме не должно превышать 0,8% [16]. Технологическая схема производства студнеобразующего пектина из сушеного свекловичного жома, разработанная ВНИИКП была реализованная на пектиновом заводе в г. Краснодаре в 1969 г. [17]. Быстрое и эффективное развитие пектинового производства могли обеспечить имеющиеся в достатке сырьевые ресурсы. Но отсутствие соответствующего органа управления, научных исследований, несовершенство практических технологических процессов и их аппаратного оформления привели к тому, что качество продукции не улучшалось. В результате технология не получила широкого распространения. Товарный сухой свекловичный пектин, который вырабатывал пектиновый завод «Краснодарский», представлял собой серовато-белый порошок, обладающий слабокислым вкусом, без постороннего привкуса и запаха. Влажность – не более 14%. Содержание пектина не менее 70%. Степень метоксилированности – не менее 35% (ОСТ 18-62-72).

В современных экологических условиях особую актуальность приобретает такое свойство свекловичного пектина как комплексобразующая способность, которая увеличивается с повышением рН экстракта при осаждении. Ионообменная обработка пектинового экстракта значительно увеличивает комплексобразующую способность пектина. В зависимости от степени обработки экстракта она составляет 408-480 мг Pb^{2+} /г, тогда как комплексобразующая способность промышленного свекловичного пектина составляет 192-220 мг Pb^{2+} /г [21].

Расчеты показывают, что из 1 т свежего свекловичного жома можно извлечь 10-12 кг пектина. Для выработки 170-180 тыс. т, т.е. для удовлетворения потребности всего населения СНГ в пектинопрофилактике, необходимо переработать около 15 млн. т сырого сырья или около 2 млн. т сушеного, что составляет 3-5 % среднего урожая корнеплодов. Сырье после экстракции можно использовать на корм.

Несмотря на то, что выработка пектина из свекловичного жома освоена и налажена 20 лет назад и, несмотря на преимущества – недефицитность и хорошую сохраняемость сырья, полную утилизацию отходов, – производство пектина не расширяется. Содержание пектиновых веществ в растительном сырье лишь 1,5-2,2%, поэтому их извлечение связано с большими затратами материалов и энергетических ресурсов, т.е. является малорентабельным.

Однако вследствие уникальности физикохимических свойств пектиновые вещества продолжают привлекать внимание. Большая потребность в пектиновых веществах как природных детоксикантах для людей, проживающих в неблагоприятных экологических условиях, требует срочной организации их производства на территории РФ.

Литература:

1. Андреев В.В., Науменко В.В., Паршакова Л.П. Способы получения и применения различных типов пектинов // Пищевая технология. 1998. №6. 17 с.
2. Способ производства яблочно-пектиновой пасты: а.с. 888915 СССР: МКИ А 23 L 1/04. А 23 L 1/06 / В.С. Баранов, З.В. Василенко, В.С. Михайлов, О.И. Ослабко. - №2900762/28-13; заявл. 25.03.80; опубл. 15.12.81, Бюл. №46.
3. Бондарь С.Н., Голубев В.Н. Экстрагирование свекловичного пектина // Пищевая промышленность. 1992. №12. С. 18-19.
4. Ван Муорик С.В. Современные тенденции развития промышленности пищевых добавок и ингредиентов // Пищевые ингредиенты – сырье и добавки. 2004. №1.
5. Голубев В.Н., Бондарь С.Н. Мембранная обработка экстрактов свекловичного пектина // Пищевая промышленность. 1992. №1. С. 27-28.
6. Голубев В.Н., Шелухина Н.П. Пектин: химия, технология, применение. М., 1995. 317 с.

7. Деренько С.А., Супрунов Н.И. К технологии получения пектиновых веществ из плодов папайи // Химия природных соединений. 1989. № 6. С. 777-780.

8. Зайко Г.М., Гайворонская И.А., Хадкевич В.А. Содержание пектина в плодах, овощах и продуктах их переработки: (обзор) // Пищевая технология. 1989. №1793. С. 17.

9. Ильина И.А. Научные основы технологии модифицированных пектинов. Краснодар, 2001. 256 с.

10. Крикова Н.И., Щербак С.Н., Компанцев В.А. Спектрофотометрическое изучение водных растворов свекловичного, яблочного, цитрусового пектинов в присутствии ионов меди, свинца, кадмия. Пятигорск: Пятигорский фармацевтический институт, 1990. С. 9.

11. Литвак И.М., Баранов М.И. Изучение технологических условий получения пищевого пектина из жома // Труды Киевского технол. ин-та пищевой пром-сти. Киев, 1959. Вып. 21. С. 16-19.

12. Микеладзе О.Г. Разработка технологии получения пектиновых веществ из вторичного сырья при производстве консервированного мандаринового сока: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Одесса, 1990. С. 22.

13. Способ получения пектина из яблочных выжимок: а.с. 577212 СССР / В.Г. Моисеева, Г.М. Зайко, Ю.М. Шапиро. - №00577212; заявл. 25.10.1977, Бюл. №25.

14. Моисеева В.Г., Бархатов В.Ю. Физико-химические свойства пектинов яблок Кубани // Пищевая технология. 1972. №3. С. 34-36.

15. Итоги оценки медицинских аварий на Чернобыльской АЭС / Л.М. Овсянникова [и др.] // Тез докл респ науч-практ конф. Киев, 1991. С. 164-165.

16. Парфененко В.В. Усовершенствование технологии производства пектина из свекловичного жома: автореф. дис. канд. техн. наук. М., 1969. 32 с.

17. Сборник материалов Всесоюзного совещания по вопросам технологии и химии пектина. М.: ЦНИИТЭИПищепром, 1962. 103 с.

18. Суржик О. Добавьте пектина // Зеркало недели – человек. 1997. №34 (151). С. 18-20.

19. Способ получения пектина: а.с. 840043 СССР, МКИ С 08 В 37/06. / М.П. Филипов, Г.А. Школенко, Р.Е. Морозова. - №277933/23-05; заявл. 14.06.79; опубли. 23.06.81, Бюл. №23.

20. Фремель А.Б. Использование отходов свекловичного производства. М.: ЦНИИТЭИПищепром, 1963. 115 с.

21. Хатко З.Н. Биохимическое обоснование и разработка способов получения высокоочищенного свекловичного пектина: дис. ... канд. техн. наук. Краснодар, 1997. 151 с.

22. Хужоков Ж.Д., Парфененко В.В. Производство и применение пектина (опыт Нальчикской кондитерской фабрики). Нальчик, 1961. 111 с.

23. Шом М., Моисеева В.Г., Таран А.А. Факторы влияющие на процесс гидролиза, выход и качество пектина // Пищевая технология. 1982. №4. С. 122-124.

24. Юдинцева И.В., Вакалов Н.А. Оптимальные условия осаждения свекловичного пектина // Хлебопекарная и кондитерская промышленность. 1973. №6. С. 41-42.

25. Грънчев Д., Георгиева И., Волкова Р. Получаване на цитрусов пектин у нас // Бълг. плод, запенчуци и консервы. 1980. №8. С. 13-14.

26. <http://www.esi.ru/property.htm>

27. <http://pektin.ru/index.php?id=2>