

УДК 543.554.2:547.962.4

Проректор по инновации и образовательным технологиям
Х.И. Тешаев,

(Технологический ун-т Таджикистана), тел. (99237) 234-79-90

гл. научный сотрудник З.К. Мухидинов,

вед. научный сотрудник лаборатории Р.М. Горшкова,

научный сотрудник А.С. Джонмуродов

(Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан),

тел. (992) 918-723-24-78

Характеристика пектина, полученного новым методом гидролиза–экстракции из корзинок подсолнечника

Приведены результаты сравнительного анализа нового метода гидролиза–экстракции полисахаридов из корзинок подсолнечника в динамике с традиционным методом в статике. Показано преимущество применения инновационного метода в динамическом режиме, приводящего к контролируемому варьированию основных параметров при производстве пектина с высокими физико–химическими характеристиками целевого продукта. Полученные данные дают предпосылки для разработки технологии получения пектина с низкой себестоимостью и регулируемыми свойствами.

In the real work results of the comparative analysis of a new method of hydrolysis-ekstraktzii of polysaccharides from sunflower baskets are given in dynamics with a traditional method in a statics. Advantage of application of an innovative method in the dynamic mode, bringing to a controllable variation of key parameters is shown by production of pectin with high physical and chemical characteristics of a target product. The obtained data give preconditions for development of technology of receiving pectin with low prime cost and adjustable properties.

Ключевые слова: пектин, гидролиз, корзинки подсолнечника

Пектиновые полисахариды самые сложные по структуре и формированию биополимеры клеточной стенки (КС) растений, включающие различные полимерные цепи из гомогалактуронана (HG), рамногалактуронана 1(RG I), рамногалактуронана 2 (RG II), арабиногалактанов (AG), арабинана (AR) и ряда других полисахаридов, связанных между собой и с другими полимерами клеточных стенок растений. Они играют важную роль в росте и развитии растений, морфогенезе, защите и адгезии клеток, связывании ионов, гидратации и развитии плода [1, 2, 17]. В то же время вне клетки после их выделения они незаменимы в жизнедеятельности человека. Пектиновые полисахариды можно представить в виде щеток, включающих коллекцию многообразных стилей, образованных из ворсинок, вовлеченных в формирование средней пластики клеточных стенок растений [3]. Природная разновидность этих стилей создает многообразие структур и свойств полисахаридов после их экстракции из растений.

Подсолнечник относится к масличным культурам, из семечек которых ежегодно перерабатывается около 25 млн т масла. При этом остается огромное количество отходов в виде корзинок и стеблей (приблизительно 150-350 млн т), из которых можно получить 15-30 млн т пектина [4]. Исследования по химии и технологии подсолнечного пектина многочисленны [4-9], что, вероятно, связано со сложностью процесса переработки и низким качеством пектина, имеющего специфический аромат. Для экстракции пектина из данного сырья обычно используются оксалаты и хелатные агенты, в некоторых случаях растворы кислот при низких значениях pH и высоких температурах.

В последние годы в нашей лаборатории проводятся исследования процессов гидролиза–экстракции и очистки пектиновых веществ из корзинок подсолнечника [10, 11]. Нами запатентован новый способ экстракции пектина из корзинок и стеблей подсолнечника с предварительной обработкой сырья в динамическом режиме, способствующий интенсификации процесса производства с

контролируемым выходом и качеством конечного продукта [12]. При этом предлагается комплексное использование вторичных агропродуктов в качестве упаковочных материалов.

Цель работы – сравнительное изучение основных характеристик пектинов, полученных по новой технологии, с известными методами.

Традиционно гидролиз–экстракцию корзинок подсолнечника проводят как с помощью хелатных агентов [5,6], 0,75 % -ным раствором гексаметафосфата натрия (ГМФН) при температуре 75 °С, рН 3,5 в течение 1 ч, так и с использованием минеральных кислот в статическом режиме при температуре 85 °С в течение 1 ч с низким значением рН от 1,05 до 1,6 [10]. Соотношение твердой и жидкой фазы в обоих случаях одинаково – равно 1:20. Полученный экстракт отделяют от остатков клеточной стенки, нейтрализуют, удаляют мигрогель (МГ), а пектин выделяют из раствора осаждением спиртом или кислотой. Далее для выделения пектиновых полисахаридов (ПП) проводят осаждение раствора трехкратным количеством этилового спирта. Оставшийся водно-спиртовой раствор упаривают на ротаторном испарителе, отделяя олигосахариды (ОС).

Гидролиз корзинок подсолнечника (КП) в динамическом режиме проводили по новой технологии, как описано в патенте [12]. Измельченные КП подвергали предварительной обработке для интенсификации процессов диффузии полисахаридов, что позволило проводить фракционное выделение их по степени связывания в КС. Следующую стадию гидролиз–экстракции пектиновых полисахаридов проводили в непрерывном процессе при постоянном значении рН среды и температуре 85 °С.

Для сравнения эффективности предлагаемого процесса проводили гидролиз–экстракцию полисахаридов КС по известным методам в статистическом режиме.

В табл. 1 представлены значения выхода фракций МГ, ПП, ОС и остатки клеточных полисахаридов. Данные табл. 1 показывают, что применение динамического метода положительно сказывается на численных значениях выхода всех фракций полисахаридов, изолированных вместе с пектинами. Как для статического, так и для динамического режима, максимальное значение выхода фракций достигается при минимальном значении рН = 1,05.

Т а б л и ц а 1

Выход фракций полисахаридов (%) корзинок подсолнечника после гидролиза КП кислотой и ГМФН при статическом и динамическом режиме гидролиза

рН	МГ		ПП		ОС		Остаток КС	
	Статика	Динамика	Статика	Динамика	Статика	Динамика	Статика	Динамика
1.05	5.10	15.50	11.10	16.20	15.60	24.80	68.20	43.20
1.20	4.30	15.40	10.20	15.60	15.40	24.00	69.70	45.00
1.60	2.80	14.90	7.40	14.20	13.50	24.20	76.30	46.40
2.00	1.20	14.60	5.80	12.30	12.80	23.50	80.20	49.60
3.50	0.80	3.90	4.60	9.50	10.00	22.20	85.60	64.00
5.60	0.40	0.00	3.00	6.00	9.60	21.00	87.00	72.00
3.5(ГМФН)	1.08	-	8.85	-	19.09	-	74.00	-

При динамическом режиме происходит интенсивная экстракция всех полисахаридов клеточной стенки КП. Для растворимых полисахаридов ПП и ОС в динамике выход при рН 1,05 и 1,2 превышает данный показатель в статике в полтора, а при рН 1,60 и ниже в два раза. Это говорит об эффективности использования гидролиза пектина в динамике при

мягких условиях гидролиза. Несмотря на высокий выход ПВ, наблюдается увеличение доли нерастворимой фракции пектинов МГ в режиме динамики. Это указывает на экстракцию высокомолекулярного рамногалактуронана типа RG I и RG II, который при высокой температуре в статических условиях подвергается дальнейшему гидролизу. Данный

процесс не происходит при динамическом режиме, так как экстрагированный пектин изолируется из раствора гидролизата. В то же время при экстракции пектина хелатным агентом ГМФН в статике его выход значительно превышает выход пектина, полученного при pH 3,5. Высокий выход олигосахаридов указывает на то, что основное количество пектина в клеточных стенках подсолнечника находится в виде HG, связанных посредством поперечных связей с ионами кальция, а нейтраль-

ная часть пектина при этом удерживается, скорее HG-Ca-HG матриксом, а не гемицеллюлозами, как было установлено для других пектинов [1].

Зависимость изменения выхода полисахаридов от кислотности растворов гидролизата продемонстрирована на рисунке. Отличие в характере изменения значений выхода продуктов гидролиза можно установить путем анализа линейности кривых по соответствующим уравнениям тренда.

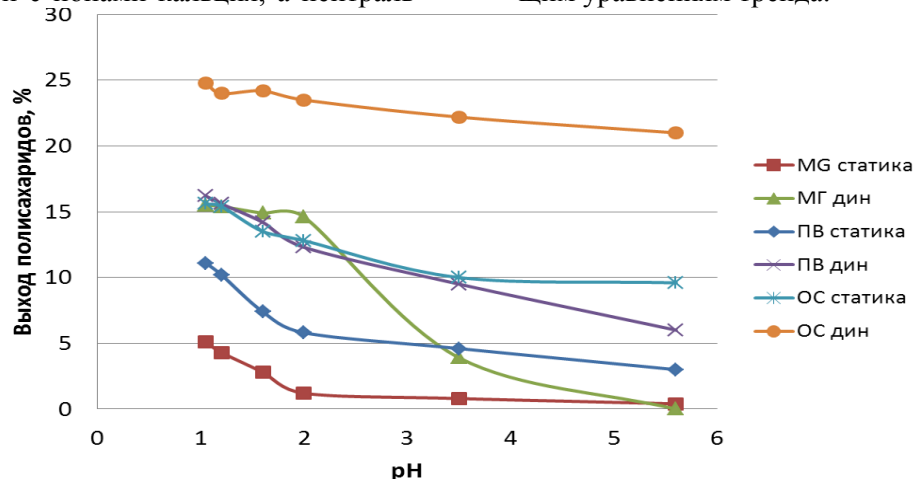


Рисунок. Зависимость выхода полисахаридов КС подсолнечника от pH растворов при гидролизе в режимах статике и динамики

Уравнения прямой линии, описывающие процесс экстракции полисахаридов КС, приведены в табл. 2, где по величине достоверности аппроксимации R^2 четко видно, что выход всех продуктов гидролиза

в динамическом режиме изменяется линейно с изменением pH растворов.

Т а б л и ц а 2

Линейные уравнения тренда и величина достоверности аппроксимации R^2 выхода продуктов гидролиза в режиме статике и динамики

Продукты гидролиза	Режим гидролиза	Уравнения прямой линии	R^2
МГ	Статический	$Y = -0.902pH + 4.681$	0,659
	Динамический	$Y = -3.801pH + 20.187$	0,936
ПВ	Статический	$Y = -1.595pH + 10.990$	0,780
	Динамический	$Y = -2.198pH + 17.777$	0,967
ОС	Статический	$Y = -1.344pH + 16.167$	0,843
	Динамический	$Y = -0.791pH + 25.253$	0,958

Данный факт говорит о том, что при динамическом режиме гидролиза-экстракции полисахаридов КС растений происходит поэтапное расщепление боковых частей рамногалак-

туронана, и при этом выход продуктов гидролиза удается контролировать с помощью pH растворов. При кислотном гидролизе-экстракции и низких значениях pH происходит

отщепление только боковых участков цепи макромолекул RG I и RG II, присутствующих в ПП, наряду с гомоалактуронами.

Это предположение подтверждается и резким снижением содержания звеньев

галактуроновой кислоты, наблюдаемым в той же зоне снижения величины pH гидролизующего агента (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Сравнительные характеристики ПВ КС корзинок подсолнечника

Значение pH	*ГК, %		СЭ, %		БВ, %	
	Статика	Динамика	Статика	Динамика	Статика	Динамика
1.05	64.80	68.20	44.05	45.78	8.60	4.30
1.20	62.00	67.00	41.86	43.37	10.20	4.90
1.60	58.80	65.80	38.10	42.17	11.40	5.50
2.00	56.40	64.20	34.12	40.96	12.90	6.20
3.50	52.40	54.00	32.14	40.24	13.50	6.90
5.60	50.00	50.40	30.95	39.02	13.60	7.10
3.5(ГМФН)	65.60	-	54.80	-	7.80	-

*% содержание ГК определяли методом [13] и рассчитывали без учета влажности; степень этерификации карбоксильных групп определяли титриметрическим методом [14].

Степень этерификации и содержание звеньев ГК в пектине - основные параметры, определяющие качество целевого продукта. Поэтому данному вопросу при производстве пектина придается особое значение. Как видно из табл. 3, при динамическом методе гидролиза-экстракции удается получить ПП с более высоким содержанием ГК. При статическом методе гидролиза содержание ГК снижается, начиная от pH = 1,6, что практически исключает возможность получения ПВ при низких кислотностях растворов (мягких условиях). В условиях динамического гидролиза оптимальное значение данного параметра удается сохранить при более низких значениях pH = 2,0.

Изменения СЭ ПП в процессе гидролиза-экстракции также имеют значение, поскольку ее снижение в статике связано с гидролизом эфирных групп пектина, находящегося в контакте с кислым раствором в течение продолжительного времени.

Кроме того, в статическом режиме гидролиза происходит расщепление гемицеллюлоз, связанных с КС при длительном контакте, что приводит к загрязнению пектина. Как видно ПВ, полученные традиционным методом, имеют достаточно высокое содержание балластных веществ (красители, низкомолекулярные фракции, жирно-восковые вещества и т.д.), которые возрастают пропорционально кислотности раствора, ухудшая качество пектина, вызывают дополнительные затраты при

очистке от примесей и существенно влияют на цену конечного продукта. У ПВ, полученных в динамическом режиме, содержание балластных веществ во всем диапазоне pH раствора практически вдвое ниже.

Другими факторами, определяющими качество пектина, являются молекулярная масса и гидродинамические свойства. Средневесовая-, z-средняя молекулярные массы и гидродинамические параметры для некоторых пектинов, полученных новым методом и традиционным, приведены в табл. 4.

Как видно из данных табл. 4, минимальные и максимальные значения молекулярных масс, характеристическая вязкость и гидродинамический радиус у пектинов, полученных в динамическом режиме, значительно выше, чем у традиционных. Оптимальные значения данных параметров были получены для пектинов, экстрагированных при pH 2,0 в динамическом режиме.

Хотя экстрагированный пектин с помощью ГМФН имел относительно высокое содержание ГК и СЭ, его средняя молекулярная масса (M_w) была значительно ниже с очень широким молекулярно-массовым распределением (ММР), вероятно из-за длительного процесса гидролиза.

Экстрагированный таким методом ПП на ЭЖХ колонке разделялся на три фракции: первая, высокоагрегированная (около 28 %), осталось на фильтре при предварительном

фильтрации раствора; вторая, в количестве 32,3 % имела относительно высокие M_w (157,8 КД) и гидродинамические параметры и третья – низкомолекулярная фракция (30,9 %) с бимодальным распределением по ММР. Таким образом, по молекулярным

параметрам традиционный метод экстракции ПП с использованием хелатного агента ГМФН не эффективен.

Т а б л и ц а 4

Молекулярные массы и гидродинамические параметры пектинов, полученных новым методом и традиционным

рН	Гидролиз в динамике					
	$M_w \text{ e}^3, \text{ КД}$	M_w/M_n	$M_z \text{ e}^3, \text{ КД}$	$[\eta], \text{ ml/g}$	$R_{h_w}, \text{ nm}$	b^{**}
1.2	72-112*	7-15	157-709	30-48	6.2-7.9	0.44-0.50
2.0	76-161	3-23	138-2022	58-114	8.3-11.2	0.54-0.56
3.5	67-159	7-13	156-998	43-83	6.8-10.1	0.39-0.42
Гидролиз в статике						
1.6	63.9	2.2	225	45.6	7.4	0.50
ГМФН	48.3	103.0	272	174.0	7.7	-
Фр.1	157.8	2.2	489	420.0	37.8	0.68
Фр.2	12.3	2.5	33.3	2.4	1.4	-

* При динамическом методе молекулярная масса и гидродинамические параметры даются как минимальные и максимальные значения для 8 фракций пектинов и определяются методом ВЭ ЭЖХ [15]. **Коэффициент, найденный из кривой зависимости гидродинамического радиуса и молекулярной массы, определяет конформацию макромолекулы в растворе.

Коэффициент b , определяющий конформацию макромолекулы в растворе, найденный из наклона кривой зависимости гидродинамического радиуса и молекулярной массы, также был высоким для пектина, полученного динамическим методом при оптимальном режиме гидролиза. Найденные значения коэффициента b для пектинов указывают на конформацию случайных клубков. Макромолекулы ПВ, полученные при рН 1,2 и 3,5, принимают компактную конформацию, при оптимальном режиме гидролиза (рН 2,0) – они вытянуты ($b = 0,56$). Вторая фракция ПП, полученная экстракцией ГМФН, принимает более вытянутую ($b = 0,68$) конформацию.

Полученные результаты указывают на преимущество динамического метода гидролиза–экстракции по сравнению с традиционным. Пектиновые полисахариды с оптимальными параметрами и выходом можно получать, контролируя процесс не только при низких значениях рН, но и при слабых значениях кислотности (рН = 1,6 – 2,0), что приводит

к значительному сокращению затрат при производстве пектина. Гидролиз в динамическом режиме позволяет устранить недостатки традиционного метода и получать качественный пектин высокой степени чистоты.

Настоящее исследование наглядно продемонстрировало особенности гидролиза–экстракции полисахаридов корзинок подсолнечника. Установлено, что метод динамического гидролиза в колончатом экстракторе обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционным, т.к. позволяет контролировать процесс гидролиза, исключать воздействие кислоты и высоких температур на состав и структуру пектина, экстрагированного из растительного сырья. При этом увеличивается выход целевых продуктов, качество пектиновых полисахаридов и возможность проведения процесса в мягких условиях, что представляется важным при разработке селективного энерго- и ресурсосберегающего технологического процесса, отвечающего требованиям потребителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. O'Neil M. A., York W.S. // Annual Plant Reviews. 2003. V.8. P. 1–54.
2. Mohnen D. Pectin structure and biosynthesis. // Current Opinion in Plant Biology. 2008. V. 11. P. 266–277.
3. Vincken J.P., Schols H.A., Oomen R.J.F.J., McCann M.C., Ulvskov P., Voragen A.G.J., and Visser R.G.F. // Plant Physiology. 2003. V. 132. P.1781–1789.
4. Marechal V., Rigal L. Characterization of by-products of sunflower culture - commercial applications for stalks and heads // Industrial Crops and Products. 1999. V.10. P.185–200.
5. Lin M.J.Y., Sosulski F.W., Humbert E.S., Downey R.K. // Can. J. Plant Sci. 1975. V. 55. P. 507–513.
6. Kim W.J., Sosulski F., Campbell S.J. // Journal of Food Science. 1978. V.43. P.746–749.
7. Pathak D.K., Shukla S.D. // J. Food Sci. Technol. 1981. V.18. P.116–117.
8. Chang K.C., Miyamoto A. // Journal of Food Science. 1992. V.57. P.1435–1438.
9. Iglesias M.T., Lozano J.E. // Journal of Food Engineering. 2004. V.62. P.215–223.
10. Карпович, Н.С. Пектин. Производство и применение. [Текст] / Н.С. Карпович, Л.В. Донченко, В.В. Нелина [и др]. – Киев: Урожай, 1989. – 88 с.
11. Халиков Д.Х., Мухидинов З.К., Авлоев Х.Х. // ДАН РТ. 1996. Т. 39. № 11 – 12. С. 76–80.
12. Халиков Д.Х., Горшкова Р.М., Мухидинов З.К., Авлоев Х.Х., Тешаев Х.И. // Химия природных соединений. -2002. -№ 2. -С. 118–120.
13. Мухидинов З.К., Горшкова Р.М., Халикова С., Халиков Д.Х. Способ получения пектина из растительного сырья. Малый патент на изобретение Республики Таджикистан. TJ 290. 2009.
14. Filizetti- Cozzi T.M.C.C., Carpite N.C. // Anal. Biochem. 1991. V.197. P.157–162.
15. CP Kelco Control methods// March 7. 2001. P.3.
16. Мухидинов З.К., Fishman M.L., Горшкова Р.М., Насриддинов А.С., Халиков Д.Х. // Хим. журн. Казахстана. - 2008. Спец. Выпуск 21. - С. 60–65.
17. Тешаев, Х.И. Взаимодействие низкометилованных пектинов с концентратом белков молочной сыворотки [Текст] / Х.И. Тешаев, С.Р. Усманова, О. Шамсоро, З.К. Мухидинов // Вестник ВГУИТ. – 2012. - № 1. С. 158 – 164.