



УКРАЇНА

(19) UA (11) 59570 (13) U
(51) МПК
A23L 1/052 (2006.01)МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПЕКТИНУ З ЯБЛУЧНИХ ВИЧАВОК

1

2

(21) u201011578

(22) 29.09.2010

(24) 25.05.2011

(46) 25.05.2011, Бюл.№ 10, 2011 р.

(72) СУКМАНОВ ВАЛЕРІЙ ОЛЕКСАНДРОВИЧ,
ЗОТОВА ІРИНА ОЛЕКСАНДРІВНА(73) ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ЕКОНОМІКИ І ТОРГІВЛІ ІМЕНІ МИХАЙЛА ТУГАН-
БАРАНОВСЬКОГО(57) Спосіб одержання пектину з яблучних вича-
вок, що включає промивання сировини, гідроліз-

екстрагування протопектину, охолодження, нейтралізації, розділення фаз, концентрування, осадження пектину, його сушіння та подрібнення, який відрізняється тим, що здійснюють двократне промивання сировини підкисленою водою у співвідношенні сировина:вода=1:5 при температурі 50°C протягом 15 хвилин, гідроліз-екстрагування ведуть при рН 1,8 і температурі 70°C протягом 120 хвилин, нейтралізують екстракт розчином гідроксиду натрію, здійснюють концентрування упарюванням розчину при температурі не вище 70°C.

Корисна модель відноситься до харчової промисловості і може бути використана для виробництва пектину.

Відомий спосіб одержання пектину з рослинної сировини (яблучні вичавки, буряковий жом, вичавки моркви), який включає підготовку рослинної сировини, гідроліз-екстрагування протопектину в присутності соляної кислоти (1,1-1,5%) та трилону Б (0,01-0,03%), гідромодулі процесу 1:(15-16) при температурі 75-76°C протягом 2 год., відділення твердої фази від екстракту, його фільтрування, охолодження та нейтралізація до рН 6,0-7,0, осадження пектину та його висушування [1].

До недоліків способу можна віднести:

1) використання додаткового реагенту - трилону Б (комплексен III, динатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти), що, крім додаткових витрат, потребує проводити нейтралізацію пектинового екстракту до рН 6,0-7,0. При такому рівні кислотності не відбувається руйнування комплексу «трилон Б-іон металу», але вказаний інтервал рН не характерний для ізоелектричної точки пектину, що ускладнює його осадження та може призвести до зниження виходу;

2) гідроліз ведеться при високому співвідношенні сировина:вода (гідромодуль) 1:(15-16), та після відділення баластного осаду проводять осадження пектину без попереднього концентрування екстракту, що веде до багатократної перевитрати реагенту для осадження.

Відомий спосіб одержання пектину з яблучних та лимонних вичавок, який включає подрібнення свіжих вичавок, промивання водою при гідромодулі 1:(1-4), підкислення розчином 20% азотної кис-

лоти до рН 1,5-2,2 при гідромодулі 1:(1,0-1,5), гідроліз-екстрагування в присутності азотної кислоти при рН 1,4-2,2 та гідромодулі 1:(3,5-4,5) при температурі 78-82°C протягом 120-150хв., відділення екстракту від твердої фази, концентрування екстракту, осадження та промивку пектину спиртом [2].

До недоліків даного способу можна віднести:

1) використання азотної кислоти для збереження (консервації) свіжих вичавок (до 30 діб) та під час гідролізу-екстракції пектину, що може призвести до високого вмісту токсичного нітрат-аніону в кінцевому продукті, а також до окислювальної руйнації молекул пектину кислотою-окислювачем та зниження якісних показників пектину;

2) низький гідромодуль кислотного гідролізу (1:(3,5-4,5)) потребує подовження тривалості гідролізу до 150хв. і веде до підвищення в'язкості екстракту, що ускладнює розділення фаз;

3) концентрування пектинового розчину проводять без попередньої нейтралізації азотної кислоти, яка може негативно вплинути на вихід і якість пектину.

Відомий спосіб одержання пектину з сухих подрібнених яблучних вичавок, який включає попереднє промивання сировини в холодній воді протягом 15-20хв., замочування вичавок у попередньо підготованій молочній сироватці в співвідношенні 1:(4,5-4,9) протягом 120хв. при 45-50°C, гідроліз-екстрагування протягом 60хв. при рН 3,0-3,5 і температурі 70-75°C, відділення твердої фази центрифугуванням, охолодження екстракту та нейтралізація содою до рН 7, очищення через аніоніт, концентрування при температурі 80-85°C,

(13) U

(11) 59570

(19) UA

осадження пектину етиловим спиртом, сушіння та подрібнення [3].

До недоліків даного способу можна віднести:

1) промивання сировини холодною водою не веде до достатнього видалення водорозчинних речовин та призводить до витрат значних об'ємів води;

2) застосування молочної сироватки обумовлює залежність технологічного циклу виробництва пектину від молокозаводів та не утилізує відходи молочної промисловості, як заявляють автори, а лише перекладає їх на виробництво пектину;

3) необхідність попередньої обробки молочної сироватки - її нагрівання протягом 15хв. при температурі 90-95°C та фільтрування, що веде до ускладнення технології та збільшення енерговитрат;

4) слабка кислотність молочної сироватки (рН 3,0-3,5) може знизити ефективність гідролізу-екстракції пектину з вичавок;

5) застосування аніоніту для видалення поліфенольних речовин ускладнює технологію та підвищує собівартість виробництва, а також потребує постійного очищення та регенерації іонообмінних носіїв;

6) застосування харчової соди в якості лужного реагенту для нейтралізації може призвести до спінення через утворення вуглекислого газу та втрати частини пектинового екстракту;

7) концентрування пектинового екстракту при температурі 80-85°C може призвести до часткової деструкції полімерних молекул пектину та зниження його якісних показників.

Даний спосіб [3] обрано в якості прототипу, оскільки за технологічною схемою та виходом пектину він є найбільш близьким до способу, що заявляється.

В основу корисної моделі поставлено задачу одержання пектину з яблучних вичавок шляхом спрощення технології за рахунок:

1) зменшення кількості стадій і операцій;

2) зниження температури та скорочення тривалості процесу.

3) заміни реагентів, що дозволяє покращити та прискорити виділення пектину за рахунок посилення кислотності, використовуються в меншій кількості та більш дешеві.

Поставлена задача досягається за рахунок того, що спосіб одержання пектину з яблучних вичавок, згідно корисної моделі, включає двократне промивання сировини підкисленою підігрітою водою (50°C) у співвідношенні сировина:вода=1:5, гідроліз-екстрагування пектину при рН=1,80 в присутності розчину кислоти протягом 120хв. при температурі 70°C та співвідношенні сировина:вода=1:12, нейтралізацію екстракту розчином гідроксиду натрію до рН 3,0-4,0, відділення екстракту від осаду центрифугуванням; концентрування розчину пектину при зниженому тиску і температурі 70°C, осадження пектину ізопропіловим спиртом, сушіння та подрібнення пектину.

Сировиною для одержання пектину були свіжі яблучні вичавки сорту «Антонівка звичайна» вологістю 83-84%, одержані після видалення соку в сокоавалі; в якості кислот для гідролізу використо-

ували соляну (ГОСТ 3118-77), сірчану (ГОСТ 1204-67), фосфорну (ГОСТ 6552-80), оцтову (ГОСТ 61-75) та щавлеву (ГОСТ 22180-76) кислоти; в якості лужного реагенту для нейтралізації використовували гідроксид натрію (ГОСТ 2263-79), для осадження пектину - ізопропіловий спирт (ГОСТ 9805-84).

В результаті одержують пектин з виходом 0,9-5,6% (в перерахунку на сирі вичавки). Відмінностіми способу, що заявляється, є промивання сировини підкисленою та підігрітою водою, посилення кислотності розчину для гідролізу, використання невеликої кількості ефективних та дешевих реагентів, зниження температури та тривалості процесів гідролізу та концентрування, просте апаратне оформлення процесу.

Досягнутий в запропонованому способі результат обумовлений наступними причинами.

Попереднє промивання яблучних вичавок здійснюється для видалення водорозчинних речовин (органічних і неорганічних), при цьому обрані температурний режим (50°C) та кислотність середовища (підкислення соляною кислотою до рН 2,5-3,0) дозволяють досягнути високого ступеню очищення вичавок та запобігти передчасному гідролізу сировини. При послідовному трикратному промиванні вичавок підкисленою водою (сировина:вода=1:5), маси видалених водорозчинних речовин знаходяться у співвідношенні 35:2,5:1. Ці дані свідчать, що двократного промивання вичавок цілком достатньо. В прототипі автори [3] відмічають, що фруктовий порошок - висушений залишок після видалення пектину - має червоний колір, та пояснюють це неповним видаленням антоціанових барвників під час попереднього промивання сировини холодною водою або підігрітою (50°C) молочною сироваткою.

Відомі способи одержання пектину, в яких або не вказано - яку кислоту використовували для екстрагування пектину [4,5], або використано суміш кислот [6]. Зважаючи на це, в даному способі наведено порівняння ефективності ряду органічних та неорганічних кислот для екстрагування пектину.

Вибір кислоти для гідролізу пектину обумовлено наступними чинниками. Кислота для цього процесу повинна бути нетоксичною за аніоном, достатньо сильною та дешевою. Через токсичність нітрат-аніону та окислювальні властивості вирішено не використовувати азотну кислоту (HNO₃). Досліджено процес при рН 1,8, що створено додаванням у водну суспензію вичавок однієї з наступних кислот: соляної (36% HCl, d=1,19г/см³), сірчаної (90% H₂SO₄, d=1,80г/см³), ортофосфорної (85% H₃PO₄, d=1,69г/см³), оцтової (100% CH₃COOH, d=1,05г/см³) та щавлевої (H₂C₂O₄×2H₂O), аніони яких (за виключенням щавлевої) нетоксичні. Оцтова кислота виявилась недостатньо сильною: для створення необхідного показника рН її витрачається в 60 разів більше (в об'ємному вимірі), ніж концентрованої фосфорної кислоти, що призводить до ряду негативних наслідків: зростання вартості, підвищення енерговитрат на нагрівання та подальше упарювання, перевитрати лужного реагенту на нейтралізацію. Схожий результат спостерігається при використанні щавлевої кислоти.

Найбільш ефективною серед обраних кислот є фосфорна кислота, використання якої дозволяє одержати якісний пектин з високим виходом (5,6% від маси сирих вичавок). При використанні соляної чи оцтової кислоти вихід нижче (1,1 та 0,9%, відповідно), що можна пояснити наступним: сутність переходу нерозчинного протопектину в пектин є руйнування кальцієвих солей полігалактуронових кислот, тобто обмін в кислому середовищі іонів Ca^{2+} на H^+ , при цьому фосфорна кислота здатна утворити нерозчинний фосфат кальцію, що не відбувається за участю соляної або оцтової кислоти - хлорид та ацетат кальцію добре розчиняються в воді. Ця властивість соляної кислоти, а також її повна дисоціація в воді, обумовлюють її ефективне використання для попереднього промивання сировини, та знижує ефективність під час гідролізу. Саме для зв'язування іонів Ca^{2+} автори [1] пропонують використовувати трилон Б. Сірчана кислота, найбільш сильна та дешева з використаних кислот, теж може утворювати нерозчинну сіль кальцію, але при нейтралізації надлишку кислоти гідроксидом натрію утворюється сульфат натрію, який після концентрування розчину через низьку розчинність свого кристалогідрату ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$) випадає в осад разом з пектином при додаванні спирту, що призводить до утворення пектину низької якості, поліпшити яку можна за допомогою іонообмінників. В пектиновому концентраті, одержаному при використанні щавлевої кислоти, утворюється осад оксалату натрію, якщо концентрат був охолоджений до 20-25°C, а при додаванні спирту в концентрат з більш високою температурою, оксалат натрію висаджується разом з пектином.

Після кислотного гідролізу та нейтралізації пектин знаходиться в водному розчині, а осад являє собою баластні (щодо пектину) речовини (целюлоза та ін.). Рідка фаза є колоїдним розчином з певною в'язкістю, що ускладнює її фільтрування від осаду через забивання фільтрів (паперових, тканинних або з поруватого скла). Запропоновано відділяти тверду фазу центрифугуванням при $G=625-700g$ протягом 3-5хв.

Упарювання при зниженому тиску є найбільш простим та доступним методом концентрування пектинового розчину. При цьому температура упарювання не повинна перевищувати поріг деструкції пектину.

Запропоновано проводити упарювання розчину пектину при температурі 70°C та залишковому тиску 0,1атм. (10кПа). Ці параметри дозволяють не тільки уникнути руйнування пектинових макромолекул, а й швидко провести упарювання, оскільки при поступовому зростанні концентрації розчину зменшується тиск водяної пари над ним, що веде до уповільнення процесу. Упарювання ведуть поки об'єм розчину не зменшиться в 6 разів.

Після охолодження в пектиновий концентрат додають трикратний об'єм ізопропілового спирту, що веде до осадження пектину, який відфільтровують, промивають на фільтрі спиртом та висушують при 20-30°C. Ізопропіловий спирт ($i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$) може бути замінений етиловим спиртом ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

Приклад 1.

Свіжі яблучні вичавки масою 50,0г перемішують протягом 15хв. з 250мл води, підкисленої соляною кислотою до pH 2,5-3,0 при температурі 50°C, відділяють рідку фазу фільтруванням. Процедуру повторюють двічі. В проміті вичавки додають 12-кратну кількість води (600мл), фосфорну кислоту до pH 1,80 та перемішують протягом 120хв. при 70°C. Охолоджують до 25-30°C та нейтралізують 10% розчином гідроксиду натрію до pH 3,0-4,0. Відділяють рідку фазу від баластного осаду центрифугуванням протягом 3-5хв. при $G=625-700g$, упарюють розчин до 100мл при температурі 70°C та залишковому тиску 0,1атм., охолоджують та додають 300мл ізопропілового спирту. Осад пектину, що утворився, відфільтровують, сушать та подрібнюють. Вихід пектину на сиру сировину 5,6%. Блідо-кремовий порошок.

Приклади 2-5 здійснюють аналогічно прикладу 1.

Умови проведення стадії гідролізу-екстрагування та вихід пектину наведені в табл. 1.

Техніко-економічні переваги способу, що заявляється, полягають в наступному:

- спрощення технології через усунення: попередньої обробки рідини для промивання та гідролізу вичавок; використання аніоніту;
- зменшення об'ємів використання води та утворення стоків;
- зниження енерговитрат та зменшення тривалості промивання і замочування сировини з 135-140хв. до 30хв.;
- збільшення виходу пектину через заміну реагентів, підвищення кислотності та тривалості гідролізу з 60 до 120хв.

Таблиця

Умови гідролізу-екстрагування та вихід пектину

№ прикладу	Кислота гідролізу	¹⁾ Кількість кислоти, г/100г вичавок	pH	Температура, °C	Вихід пектину, %
1	фосфорна	8,45	1,8	70	5,6
2	соляна	3,10	1,8	70	1,1
3	сірчана	3,06	1,8	70	3,4
4	оцтова	157,4	1,8	70	0,9
5	щавлева	12,45	1,8	70	5,2
прототип	молочна сироватка	450-490	3,0-3,5	70-75	1,7-3,2

¹⁾Примітка: вказано масу концентрованих розчинів кислот, для щавлевої - масу твердої кислоти, для прототипу - масу сироватки

Джерела інформації:

1. Пат. 38092 Україна, МПК⁶ C08B37/06, A23L1/0524. Спосіб отримання пектину [Текст] / І.О.Крапивницька, О.О.Худайкулова, А.І.Свінціцька, І.М.Бандура (Україна); заявник Укр. держ. ун-т харчових технологій. - №2000053025 ; заявл. 26.05.2000; опубл. 15.05.2001, Бюл. №4. - 4с.

2. Пат. 34012 Україна, МПК⁶ A23L1/0524. Спосіб одержання пектину [Текст] / С.А.Богданов [та ін.] (Україна); заявник Ін-т техн. теплофізики НАНУ. - №99052684; заявл. 14.05.1999; опубл. 15.02.2001, Бюл. №1. - 5с.

3. Пат. 2329663 РФ, A23L1/0524 (2006.01). Способ получения пектина [Текст] / Н. В.Цугленок, Н. И.Типсина, О.Ю.Катасанова (РФ) ; заявитель Красноярский гос. агр. ун-т. - № 2006137621/13 ; заявл. 24.10.2006; опубл. 27.07.2008, Бюл. №21. - 8с. (прототип).

4. Пат. 56804 Україна, МПК⁷ A23L1/0524. Спосіб отримання низькоетерифікованого пектину [Текст] / О.В.Богданова, Л.С.Дегтярьов, М.П.Купчик, Є.С.Богданов (Україна) ; заявник Нац. ун-т харчових технологій. - №2002097524; заявл. 18.09.2002; опубл. 15.05.2003, Бюл. №5. - 3с.

5. Пат. 39550 Україна, МПК A23L1/00 (2009). Спосіб виробництва низькоетерифікованого рідкого пектину [Текст] / І. О. Крапивницька [та ін.] (Україна) ; заявник Нац. ун-т харчових технологій. - №u200813624 ; заявл. 25.11.2008; опубл. 25.02.2009, Бюл. №4. - 4с.

6. Пат. 31496 Україна, МПК A23L1/0524 (2008.01). Спосіб отримання бурякового пектину [Текст] / О.В.Кушнір, І.О.Крапивницька, А.І.Українець (Україна) ; заявник Нац. ун-т харчових технологій. - №U200714010; заявл. 13.12.2007; опубл. 10.04.2008, Бюл. №7. - 3с.