

## СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА СВЕКЛОВИЧНОГО ПЕКТИНА

А. Д. Гребенкин, А. Л. Лукин, В. В. Котов

*Воронежский государственный аграрный университет*

Исследован процесс очистки растворов свекловичного пектина последовательным использованием катионита КУ-2 и неионогенного сорбента Стиросорб МХДЭ-100. Показано, что в результате сорбционной очистки полиуронидная составляющая в пектине повышается с 71,7 до 91,8%. Установлено, что потери пектина при сорбционной очистке не превышают 0,1%, а эффективная очистка осуществляется при соотношении объемов неионогенный сорбент : раствор до 1 : 800.

### ВВЕДЕНИЕ

Пектин является одним из важнейших многофункциональных продуктов, находящих применение в различных отраслях производства. Он используется в пищевой промышленности как добавка при приготовлении желе, мармеладов, при выпечке хлеба [1], применяется для профилактики ишемии в медицине [2], как стимулятор роста растений [3] и т.д. Каждая из областей применения пектина выдвигает требования к его химическому составу и физико-химическим свойствам. Например, хорошими желирующими свойствами обладают высокоэтерифицированные пектины, а высокая комплексообразующая способность имеет место у низкоэтерифицированных, используемых для связывания и удаления из организма тяжелых металлов [4]. При использовании в качестве пищевой добавки к хлебу предпочтителен избавленный от зольных элементов высокоочищенный пектин [5]. Высокие требования по минимальному содержанию балластных веществ предъявляются к пектину медицинского назначения [6].

Сырьем для получения пектина служат отходы сельскохозяйственного и промышленного производства — жом сахарной свеклы, яблочные и цитрусовые выжимки, корзинки подсолнечника и т.д. Основу молекул пектина составляют цепи полигалактуроновой кислоты, связанные с фрагментами белковой и полисахаридной природы [7]. Выделение пектина из растительного сырья проводится кислотной экстракцией или ферментативным путем с последующим осаждением хлоридом кальция или этанолом, в результате чего частично разрушается исходная структура нативного пектина. Однако выделенный пектин в той или иной степени оказывается загрязненным балластными веществами — ионами поливалентных металлов, белками, сахарами. Дальнейшая очистка пектина может быть проведена различными физико-химическими методами

— переосаждением, действием комплексонов, мембранными и сорбционными методами [8].

Ранее нами [9] исследован процесс ультрафильтрационной очистки нейтрализованных гидроксидами натрия экстрактов пектина, выделенного кислотной обработкой свекловичного жома. Показано, что метод ультрафильтрации с последующей диафильтрацией позволяет снизить содержание сахаров и зольных элементов в пектине. Однако при этом, наряду с удалением балластных веществ, происходит частичная конверсия пектина в пектинпектатные смеси за счет повышения селективности мембран к ионам водорода по сравнению с ионами натрия. Поэтому для кондиционирования пектина необходимо переведение его в кислотную форму, которое может быть осуществлено обработкой растворов Н-формой катионита. При этом параллельно может быть решена задача дополнительной очистки пектина от ионизированных примесей. Катионитная обработка, однако, не решает проблемы удаления из пектина остатков белков. Известно, что сорбентом, активно поглощающим белковые молекулы, является неионогенный сорбент Стиросорб МХДЭ-100 [10].

Целью данной работы было получение высокоочищенного пектина комбинированием методов ионного обмена и сорбции неионогенным сорбентом.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования был пектин, выделенный из жома сахарной свеклы экстракцией раствором соляной кислоты. Экстракты были нейтрализованы раствором гидроксида натрия до pH 3,6 и далее подвергнуты ультрафильтрации с последующей диафильтрацией по методике, приведенной в работе [9]. Содержание пектина в растворе составляло 1,25 г/л. Выделенный из раствора пектин был проанализирован методом совместного кондукто- и потенциометрического титрования и имел аналитические характеристики, приведенные в таблице 1.

© Гребенкин А. Д., Лукин А. Л., Котов В. В. 2006

Аналитические характеристики пектинов

Пектин	Кс	Кн	Кэ	Ко	Емет	Пч	Ац	Ац (Пч)	Мц	Мц (Пч)
До очистки сорбентами	1,58	6,30	9,23	17,10	53,95	71,71	0,13	0,18	10,70	14,91
После КУ-2	8,78	—	11,93	20,70	57,60	84,67	0,09	0,11	8,22	9,70
После КУ-2 и Стиросорба	10,13	—	12,38	22,50	55,00	91,85	0,08	0,08	8,53	9,28

2000 см<sup>3</sup> полученного раствора пектина пропускали через колонку, заполненную катионитом КУ-2 в Н-форме с обменной емкостью 2 ммоль/см<sup>3</sup> влажного сорбента. Высота слоя катионита составляла 1 см, площадь сечения колонки — 0,95 см<sup>2</sup>, объемная скорость прохождения раствора — 0,117 см<sup>3</sup>/с. Порции раствора объемом по 200 см<sup>3</sup> отбирались, из каждой выделялись аликвоты, и методом потенциометрического титрования 0,1 н раствором гидроксида натрия определялось содержание свободных карбоксильных групп в пектине. Первые шесть порций раствора, прошедшие катионитную обработку, смешивались, из смеси осаждался и затем высушивался пектин, в котором далее по методике [11] были определены аналитические характеристики (табл. 1).

Содержание карбоксильных групп, в %-ах: Кс — свободных, Кн — нейтрализованных, Кэ — этерифицированных метанолом; Ко — общее. Емет — степень этерификации метанолом; Пч — галактуроновой кислоты; Ац — ацетильная составляющая от массы пектинового порошка; Ац (Пч) — ацетильная составляющая от массы чистого пектина; Мц — метоксильная составляющая от массы пектинового порошка; Мц (Пч) — метоксильная составляющая от массы чистого пектина.

Далее 1000 см<sup>3</sup> раствора пектина, очищенного катионитом КУ-2, пропускали через колонку, заполненную предварительно кондиционированным сорбентом Стиросорб МХДЭ-100. Высота слоя сорбента составляла 20 см, площадь сечения колонки — 10 см<sup>2</sup>. Остальные параметры процесса были аналогичны тем, что устанавливались при катионитной очистке. При этом также отбирались пробы объемом 200 см<sup>3</sup>, из них брались аликвоты и анализировались, как было показано выше. После очистки все растворы смешивались, из смеси осаждали пектин, который анализировался на содержание различных функциональных групп. Данные анализа приведены в таблице 1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны кривые титрования растворов пектина, прошедших обработку катионитом.

С увеличением объема очищаемого раствора точки эквивалентности, определяемые по скачкам на кривых, сдвигаются в область меньших объемов титранта, а начальные точки титрования — в сторону больших значений рН. Это указывает на то, что в процессе катионитной очистки постепенно исчерпывается обменная емкость катионита и из колонки вытекает буферная пектин-пектатная смесь. Расчет показывает, что последняя порция содержит 80% солевой и только 20% кислотной формы пектина. Это следует из данных рис. 2, на котором показано изменение содержания свободных карбоксильных групп в пектине и соответствующее ему изменение рН раствора, вытекающего из колонки в ходе процесса.

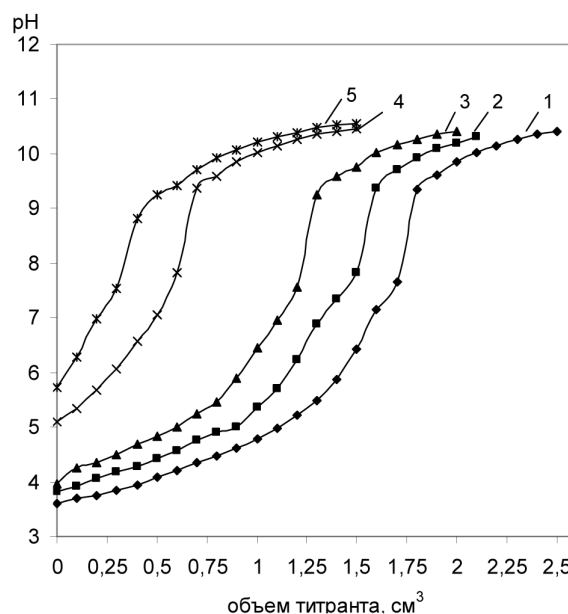


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования растворов пектина после катионитной обработки. Объемы пропущенных через катионит растворов, см<sup>3</sup>: 1 — 200; 2 — 800; 3 — 1400; 4 — 1600; 5 — 2000

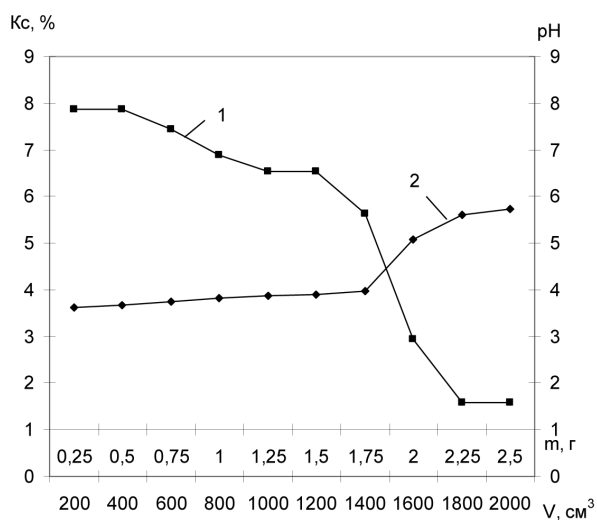


Рис. 2. Изменение содержания свободных карбоксильных групп Кс (1) и pH (2) в зависимости от массы (m) очищенного пектина и объема пропущенного через колонку раствора (V)

Явления, которые наблюдаются при контакте раствора пектина с катионитом КУ-2, заключаются в следующем. Вначале проходит ионный обмен по схеме:



где  $\text{Pe}^-$  и  $\text{R}^-$  соответственно полианионы пектина и катионита.

В результате пектат натрия конвертируется в пектин, о чем говорят значения pH 3,6, соответствующие данным для раствора чистого пектина [1]. При этом возможно, что, кроме ионов натрия, из раствора пектина поглощаются сопутствующие катионы присутствующих неорганических солей. Далее процесс ионного обмена замедляется вследствие обратимости реакции (1). Скорости прямой и обратной реакции выравниваются при pH 4,4, когда вытекающий из колонки раствор представляет собой эквимольную пектин-пектатную смесь. Ранее нами [11] было показано, что рК свекловичного пектина равен 4,5. Расчет pH раствора с использованием этой величины дает pH 4,5, что очень близко к величине, следующей из рис. 2.

Полученные данные позволяют выявить соотношение объема набухшего катионита с объемом очищаемого раствора и количеством содержащегося в нем пектина. Максимальные значения содержания в пектине свободных карбоксильных групп и их постоянство в начальный период процесса позволяют считать, что в данных условиях оптимальным является соотношение объемов катионит : раствор пектина 1 : 400. При этом 1 см³ набухшего ионита

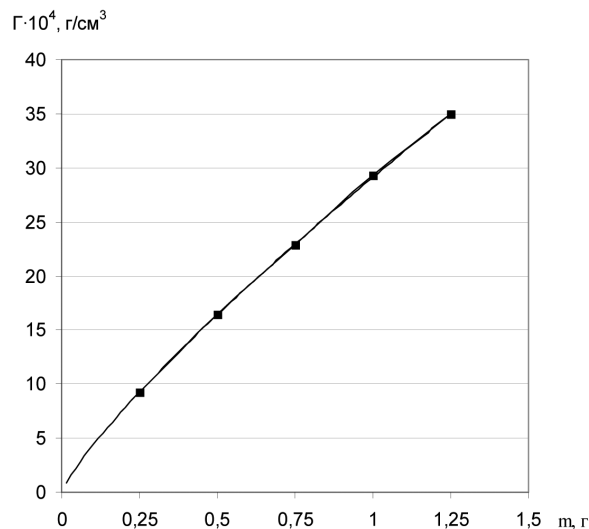


Рис. 3. Зависимость удельной сорбции пектина неионогенным сорбентом Стиросорб МХДЭ-100 от массы пектина, поступающего в колонку (m)

полностью конвертирует и очищает 0,5 г пектина. Дальнейшая катионитная очистка раствора может лишь ухудшить качество пектина вследствие неполной его конверсии из солевой формы.

Полученные после катионитной очистки данные о составе пектина (табл. 1) показывают существенное повышение его качества. Увеличение общего содержания карбоксильных групп и полиуронидной составляющей происходит в результате удаления части балластных веществ, в основном неорганических. Более глубокое улучшение качества пектина достигается использованием неионогенного сорбента на второй ступени сорбционной очистки.

На рис.3 показана зависимость удельной сорбции пектина, определенной по убыли его содержания в растворе и фиксируемой по значениям содержания свободных карбоксильных групп, от массы пектина, поступающего на сорбционную очистку неионогенным сорбентом.

Кривая представляет собой параболу, что характерно для явления физической адсорбции [12]. Расчет коэффициентов из данных рис. 3 по уравнению:

$$\Gamma = K \cdot m^n, \quad (2)$$

где  $\Gamma$  — удельная адсорбция, г/см³,  $m$  — масса пектина, г, — показал значения  $K = 9,27 \cdot 10^{-4}$ ,  $n = 0,826$  при коэффициенте корреляции  $r = 1,00$ . Значение величины  $K$  показывает, что при очистке объема раствора, содержащего 1 г пектина, сорбция его 1 см³ сорбента Стиросорб МХДЭ-100 приводит к потере около 0,1% продукта. При этом соотношение объемов сорбент : раствор составляет 1 : 800.

Зависимость удельной сорбции ( $\Gamma$ ), потерь пектина ( $n$ ) от массы ( $m$ ) очищаемого раствора при соотношениях объемов сорбента и раствора ( $V_c/V_p$ )

$m$ , г	1	2	5	10	20	50	100
$V_c/V_p$	800	1600	4000	8000	16000	40000	80000
$\Gamma \cdot 10^{-3}$ , г/см <sup>3</sup>	0,927	1,64	3,50	6,21	11,0	23,4	41,6
$n$ , %	0,093	0,082	0,070	0,062	0,055	0,047	0,042

В таблице 2 показаны данные расчета возможных потерь пектина при очистке сорбентом Стиросорб МХДЭ-100, полученные с использованием уравнения (2).

С повышением количества раствора, поступающего в колонку, увеличивается абсолютное значение удельной адсорбции, однако потери пектина при этом снижаются. Это связано с тем, что в начале процесса проходит интенсивное заполнение активных центров сорбента, а далее, со снижением их числа, процесс сорбции замедляется, хотя в колонку равномерно поступают новые порции раствора. При этом количество балластных веществ в растворе увеличивается.

Согласно полученным данным (табл. 2), удельная сорбция пектина Стиросорбом МХДЭ-100 незначительна, поэтому следует считать, что повышение качества продукта (табл. 1) происходит в основном за счет удаления из раствора балластных веществ.

В заключение следует сказать, что в результате двухступенчатой сорбционной очистки получен пектин очень высокого качества с общим содержанием карбоксильных групп 22,5 % и полиуронидной составляющей около 92%. По соотношению содержания свободных и этерифицированных карбоксильных групп можно прогнозировать его хорошую комплексообразующую способность.

## ВЫВОДЫ

1. Исследован процесс двухступенчатой сорбционной очистки растворов свежковичного пектина последовательным использованием катионита КУ-2 и неионогенного сорбента Стиросорб МХДЭ-100.

2. Установлено, что в результате удаления балластных веществ при сорбционной очистке общее содержание карбоксильных групп в пектине повышается с 17,1 до 22,5%, а полиуронидная составляющая — с 71,7 до 91,8%.

3. Показано, что в процессе кондиционирования пектина его потери на неионогенном сорбенте не превышают 0,1%, а эффективная очистка может

быть осуществлена при соотношении объемов сорбент : раствор до 1 : 800.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Донченко Л.В. Технология пектина и пектинопродуктов / Л.В. Донченко. — М. : ДеЛи, 2000. — 256 с.
2. Sheldon Reiser. Metabolic Effects of Dietary Pectins Related to Human Health. — Food Technology, 1987, February, P. 91—99.
3. Костин В.И. Теоретические и практические аспекты предпосевной обработки семян сельскохозяйственных культур физическими и химическими факторами / В.И. Костин. — Ульяновск, 1998. — 122 с.
4. Ильина И.А. Научные основы технологии модифицированных пектинов / И.А. Ильина. — Краснодар, 2001. — 312 с.
5. Лукин А.Л. Исследование гидратации пектина методом термического анализа / А.Л. Лукин, Г.А. Нетесова, С.В. Славгородский, В.В. Котов // Хранение и переработка сельхозсырья. — 2005. — №4. — С. 18—20.
6. Методические указания по использованию в лечебно-профилактических целях пектинов и пектиносодержащих продуктов. — №5049-89. — К.: Урожай, 1990. — 15 с.
7. Reginald H. Walter. The Chemistry and tecnologi of pectin / H. Walter Reginald — Academic press, INC, 1991. — 276 p.
8. Голубев В.Н. Пектины : Химия, технология, применение / В.Н. Голубев, Н. П. Шелухина. — М. : Изд-во АТН РФ, 1995. — 388 с.
9. Лукин А.Л. Ультрафильтрационное концентрирование и очистка экстрактов свежковичного пектина / А. Л. Лукин, А.Д. Гребенкин, В.В. Котов // Хранение и переработка сельхозсырья. — 2005. — №5. — С. 53—55.
10. Лукин А.Л. Ионитная очистка свежковичного пектина / А.Л. Лукин, С.В. Славгородский, В.В. Котов, Л.Ф. Науменко // Сорбционные и хроматографические процессы. — Воронеж, 2005. — Т. 5. — Вып. 3. — С. 326—332.
11. Славгородский С.В. Исследование пектиновых веществ методами кондукто- и потенциометрии / С.В. Славгородский, Н.В. Гвоздев, А.Л. Лукин, В.В. Котов // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2003. — Т. 3. — Вып. 3. — С. 335—341.
13. Хмельницкий Р.А. Физическая и коллоидная химия / Р.А. Хмельницкий. — М.: Высш. шк., 1988. — 400 с.