

Изучены термодинамические аспекты физико-химического взаимодействия картофельного пектина с парами воды. Рассчитано количество адсорбированной воды, охарактеризованы три зоны изотерм сорбции-десорбции водяного пара крахмалом. Установлено распределение пор по радиусу у разных пектинов и их взаимосвязь с сорбционными свойствами. Исследованы сорбционные характеристики разных образцов пектина относительно катионов тяжелых металлов. Установлено, что большую сорбционную емкость, как по отношению к молекулам воды, так и по отношению к катионам тяжелых металлов имеет пектин, полученный из сырья, предварительно обработанного ферментными препаратами.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЕКТИНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ КАРТОФЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

**Национальный университет пищевых технологий,
г. Киев, Украина**

А.С. Пастух, аспирант;

Е.В. Грабовская, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии Национального университета пищевых технологий

**РУП «Научно-практический центр академии наук Беларуси по продовольствию»,
г. Минск, Республика Беларусь**

В.В. Литвяк, доктор технических наук, доцент, главный научный сотрудник отдела технологий продукции из корнеклубнеплодов

Пектин – полисахарид природного происхождения, который благодаря своим уникальным свойствам применяется в различных отраслях пищевой и фармацевтической промышленности, косметологии, медицине. Массовое применение пектина основывается на его двух основных свойствах: структурообразующей способности (это свойство в основном используется в пищевой промышленности), а также способности образовывать комплексы с тяжелыми металлами (фармацевтика). Преимущества пектина как энтеросорбента основываются на его растительном происхождении, биологической совместимости с организмом человека и мягким действием на слизистые оболочки [2].

Пектин является природным гидроколлоидом, способным сорбировать воду в большом количестве и набухать с увеличением массы. Сорбционные свойства пектина способствуют применению его в качестве адсорбента-детоксиканта в медицине. Продукты питания, обогащенные пектином, относятся к продуктам оздоровительного и профилактического назначения.

Целью работы было исследование сорбционных свойств картофельных пектинов, полученных при различных условиях, по отношению к воде и ионам Pb^{2+} .

Объект и методы исследований. Объектом исследований служили картофельные пектины, полученные при различных условиях.

Для исследования сорбционных характеристик было получено пять образцов картофельных пектинов: 1 – извлечение проводили с помощью кислотно-термического гидролиза сырья [1]; 2 – сырье предварительно обрабатывали ферментными препаратами амилолитического действия (α -амилаза+глюкоамилаза), а затем проводили кислотно-термический гидролиз сырья; 3 – извлеченный пектин дополнительно обрабатывали ферментными препаратами амилолитического действия; 4 – сырье предварительно обрабатывали ферментными препаратами целлюлазы и α -амилазы, а затем проводили кислотно-термический гид-

ролиз; 5 – сырье предварительно обрабатывали ферментным препаратом целлюлазы, затем проводили кислотно-термический гидролиз, а полученный экстракт обрабатывали α -амилазой.

Сорбционные свойства пектинов исследовали с помощью сорбционно-вакуумной установки Мак-Бена, где при температуре 20°C и давлении от 0 до 18 мм рт.ст. осуществляли сорбцию паров воды предварительно обезвоженными образцами до достижения гигроскопического состояния, после чего проводили десорбцию в равновесных условиях. Для оценки сорбционных характеристик пектина по отношению к парам воды применяли метод построения изотерм сорбции-десорбции.

Результаты и их обсуждение. Результаты проведенных исследований приведены на рисунках 1–4 и в таблицах 1–3.

Изотермы сорбции имеют S-образную форму (рис. 1), что характерно для полимолекулярной адсорбции, при которой происходит взаимодействие паров воды и адсорбента с образованием полимолекулярных слоев. Достаточно развитый гистерезис свидетельствует о наличии капиллярной конденсации и показывает, что исследуемая система является тонкопористой. Следует отметить, что капиллярная конденсация не является результатом действия адсорбционных сил, а обоснована действием сил притяжения молекул водяного пара к поверхности мениска жидкости в мелких порах [6].

Изотермы адсорбции-десорбции паров воды картофельного пектина приведены на рисунке 1 в координатах: количество адсорбированной воды (a) – активность воды (a_w), которую определяли как отношение парциального давления водяного пара над поверхностью образца к парциальному давлению насыщенного пара чистой воды ($a_w = P/P_s$).

Гидратационная способность пектина зависит от его химического состава, молекулярной массы, взаимного пространственного расположения отдельных цепей, дисперсности, пористости и других факторов. Для объяснения процессов адсорбции на тонкопористых твердых адсорбентах чаще всего применяется теория полимолекулярной адсорбции БЭТ. Однако, в случае адсорбции паров воды гидроколлоидами, пористая структура является лабильной (изменяется в процессе набухания), поэтому данная теория не может быть применена [5]. При подробном анализе формы изотерм адсорбции, приведенных на рис. 1, можно отметить волнообразный характер кривых адсорбции в интервале давления $P/P_s = 0,0–0,9$. Сложный характер кривых можно объяснить постепенным развитием ленгмюровских изотерм адсорбции, что соответствует образованию первой и второй гидратных оболочек вокруг активных поверхностных центров пектина. Для анализа изотерм сорбции их разделяют на три зоны. Первая зона соответствует мономолекулярной, вторая – полимолекулярной, третья – капиллярной адсорбции.

Первая зона соответствует образованию молекулярного монослоя адсорбированной воды на поверхности пектина. Это наиболее прочно связанная вода, которая взаимодействует с карбоксильными гидрофильными группами и способствует проникновению молекул воды между отдельными цепочками высокомолекулярного соединения, расширяя их. Данная вода не может быть растворителем, она присутствует в незначительных количествах, поэтому не способна влиять на пластические свойства веществ. Насыщение всей поверхности исследуемых образцов означает переход во вторую зону и соответствует образованию монослоя влаги [8].

Для подтверждения предложенной модели адсорбции воды гидроколлоидами первый участок кривой адсорбции представлен в линейных координатах $(P/P_s)/a = f(P/P_s)$ через уравнение Ленгмюра:

$$a = a_m B(P/P_s) / (1 + B(P/P_s)), \quad (1)$$

где a – количество вещества, которое адсорбировалось при определенной активности воды; a_m – количество адсорбированного вещества, необходимого для покрытия поверхности плотным мономолекулярным слоем;

B – константа, характеризующая энергию взаимодействия адсорбата и адсорбента (энергию адсорбции);
 P/P_s – относительное равновесное давление паров воды.

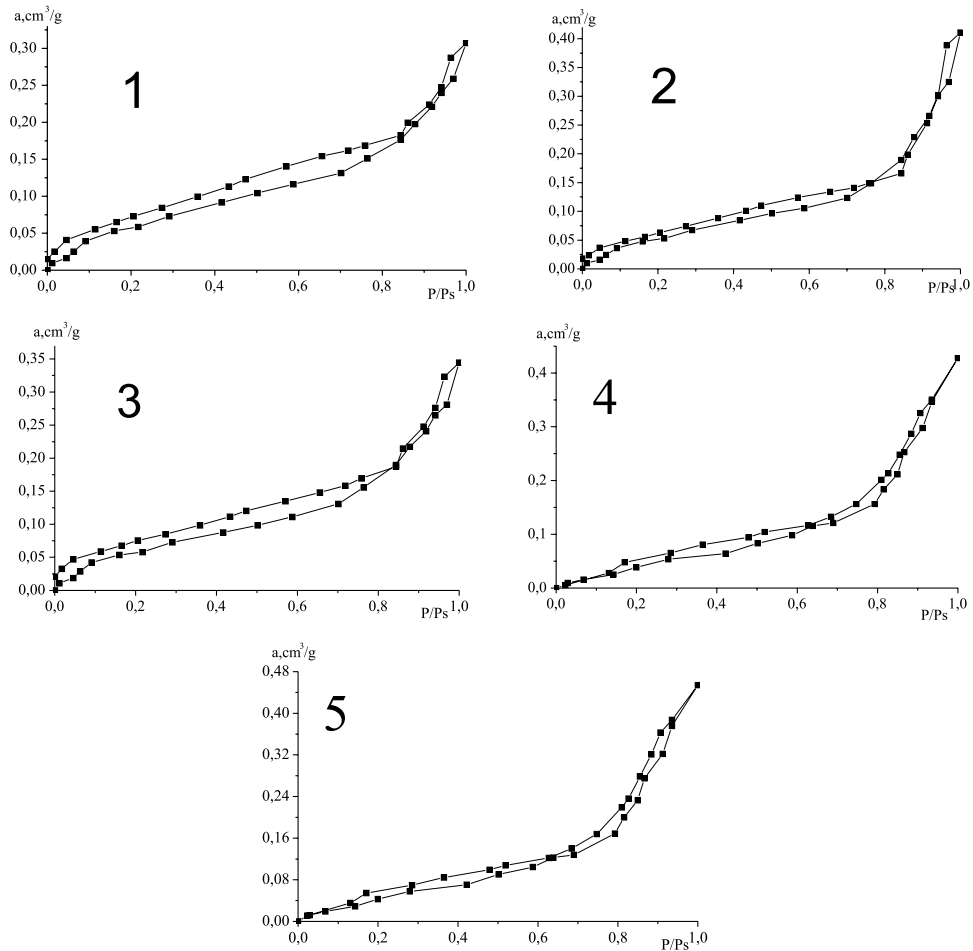


Рис. 1. Изотермы сорбции-десорбции образцов картофельного пектина (описание образцов 1–5 представлено выше)

Зависимость приведенной величины сорбции влаги пектином от относительного давления паров воды продемонстрирована на рис. 2.

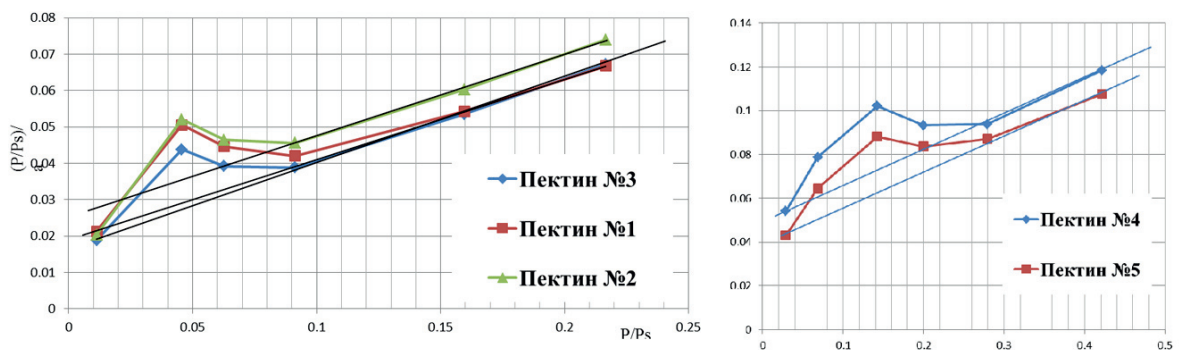


Рис. 2. Зависимость приведенной величины сорбции влаги пектином от относительного давления паров воды

Значение емкости мономолекулярного слоя (a_m) находили для исследуемых образцов картофельного пектина как котангенс угла наклона прямой к оси абсцисс,

$$a_m = ctg\alpha.$$

В табл. 1 представлены результаты обработки экспериментальных данных для каждого образца пектина.

Таблица 1. Количество адсорбированной влаги образцами картофельного пектина

Образец	Количество адсорбированной влаги, ммоль/г				
	I зона, a_m	II зона, a_m	III зона, a_m	Общее количество	После десорбции, $a_{осм}$, ммоль/г
1	4,4	4,35	8,3	17,05	0,84
2	4,2	4,84	13,78	22,82	1,0
3	4,3	3,27	11,57	19,14	1,16
4	5,6	5,11	13,1	23,8	0,31
5	5,6	4,2	15,4	25,2	0,61

В первой зоне наибольшей гидратационной способностью обладают образцы пектина, полученные при использовании ферментов целлюлазы и амилазы на различных этапах процесса (образцы 4 и 5). Это может свидетельствовать о том, что применение целлюлаз при гидролизе-экстрагировании пектина, способствует более полному расщеплению связей между компонентами растительного сырья, при этом, не нарушая структуру пектина. Количество адсорбированной воды разными образцами пектина в монослое составляет от 18 до 28%.

В начале адсорбции водяных паров заполняется наиболее активная поверхность мелких пор пектина до определенной влажности. Максимальное заполнение этих пор приводит к возникновению в них большого осмотического давления, в результате чего происходит их расширение и создание новых пористых пространств, которые начнут заполняться водой в дальнейшем процессе адсорбции.

Вторая зона соответствует множественной адсорбции воды. Вода в этой зоне образует полислои на поверхности и удерживается за счет водородных связей типа «вода-вода». Свойства этой воды подчиняются закону Рауля, она содержится в продуктах за счет их пористости, образуя капиллярно-связанную воду. Эта вода не замерзает при температуре -40°C , но она является реагентом для протекания биологических реакций, растворителем и действует как пластифицирующий агент, способствуя набуханию пектиновых веществ [5].

Вторая стадия адсорбции (II зона) выражена небольшим подъемом изотерм картофельного пектина в интервалах давления $P/P_s = 0,1-0,75$.

Для описания и анализа этой зоны целесообразно воспользоваться эмпирическим уравнением Фрейндлиха:

$$A = \frac{a}{m} = k \cdot p^{\frac{1}{n}}, \quad (2)$$

где a – количество адсорбированного вещества; m – масса адсорбента; p – равновесное давление газа в системе; $1/n$ – характеризует интенсивность адсорбции; k – константа.

Для удобства обработки экспериментальных данных была применена логарифмическая форма данного уравнения:

$$\lg a = \lg k + \frac{1}{n} \lg p. \quad (3)$$

На рис. 3 приведено графическое изображение экспериментальных данных через уравнение Фрейндлиха.

Следует заметить, что для большинства образцов, количество адсорбированной воды во второй зоне меньше, чем в первой (кроме второго образца). Наибольшее количество воды адсорбируется всеми образцами пектина в третьей зоне.

Вода, которая соответствует третьей зоне изотермы адсорбции, является наименее связанной и наиболее мобильной, находится в микрокапиллярах гидроколлоидов в жидком агрегатном состоянии. Данная зона описывает процесс диффузии воды в капиллярно-пористой структуре, который сопровождается процессом набухания и гелеобразования пектиновых веществ [5, 8]. Наибольшая способность адсорбировать влагу в гигроскопическом состоянии (при $a_m = 1,00$) наблюдалась у образца №5, полученного с использованием ферментов на стадиях предварительной обработки сырья и дополнительной обработки экстракта, (25,2 ммоль/г); образцы №2 и №4 имеют примерно одинаковые значения 22,82 и 23,8 ммоль/г соответственно. Наименьшей гидрофильностью отличался образец №1, что можно объяснить повышенным содержанием балластных соединений (продуктов частичного гидролиза крахмала).

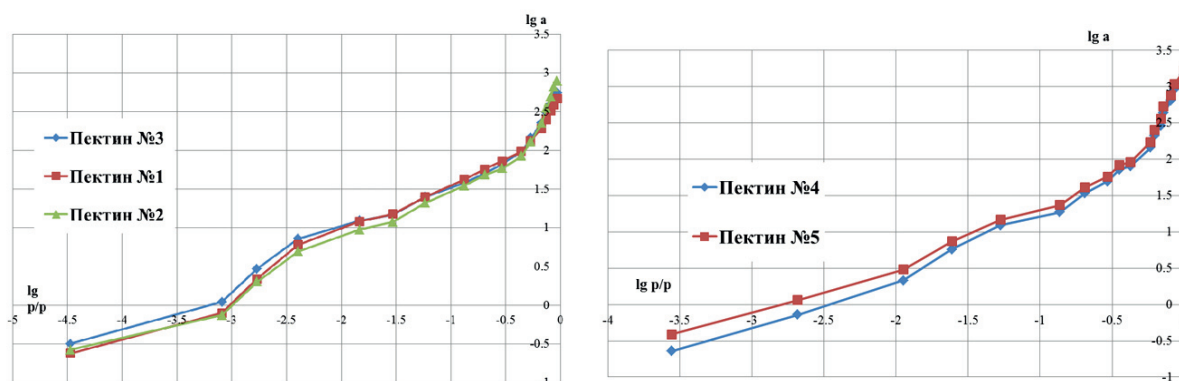


Рис. 3. Логарифмическая зависимость сорбции паров воды исследуемыми образцами пектина от давления

Из рисунка 1 видно, что изотермы десорбции (обезвоживание) для всех образцов расположены выше изотерм адсорбции (увлажнение). На графиках всех образцов петля гистерезиса небольшая по ширине, однако не заканчивается в нуле, что является свидетельством частичной хемосорбции, то есть, часть химически-связанной воды остается в пектине и не удаляется при десорбции.

Для оценки капиллярно-пористой структуры картофельных пектинов определяли их структурные характеристики, которые приведены в табл. 2.

Таблица 2. Структурные характеристики картофельного пектина

Образец	S , м ² /г	V_s , см ³ /г	D , А°	R^2
1	219	0,31	57	0,9210
2	188	0,41	87	0,9363
3	204	0,34	67	0,9547
4	184	0,35	76	0,8419
5	186	0,39	84	0,9048

Примечание к таблице: S – удельная поверхность образца, м²/г; V_s – сорбционный объем пор, см³/г; D – диаметр пор образца, который вычисляется по формуле: $D = 4V_s/S$, А; R^2 – квадрат ошибки расчета удельной поверхности образца.

Дифференциальные кривые распределения пор по радиусу представлены на рис. 4.

На графиках распределения пор по радиусу, видим, что различные типы картофельного пектина сходны между собой. Наиболее однородно распределены микропоры, радиус которых $\leq 20 \text{ \AA}$. Размеры микропор близки к размерам молекул, поэтому в них могут адсорбироваться вещества в виде отдельных молекул [6]. Особенно четко выражен пик в области до 10 \AA у всех образцов, однако, наибольшее количество пор данного размера у образцов №4 и №5. Также, пектины содержат мезопоры, диаметр которых от 20 до 200 \AA . Следует отметить, что эти поры играют важную роль при адсорбции и инкапсуляции низкомолекулярных веществ, поскольку в них могут размещаться молекулы больших размеров, сохраняя при этом высокий адсорбционный потенциал [6]. У всех образцов пектина отсутствуют макропоры.

Сорбционная способность пектина по отношению к ионам тяжелых металлов называется комплексообразующей способностью (КС). Известно, что свинец, как тяжелый металл, связывается карбоксильными и фосфатными группами биомолекул. При этом он снижает активность ферментов и вызывает сильную интоксикацию организма. Установлено, что кроме физической адсорбции катионов активными центрами пектина, происходит и хемосорбция – образование комплексных соединений – пектаты свинца [7].

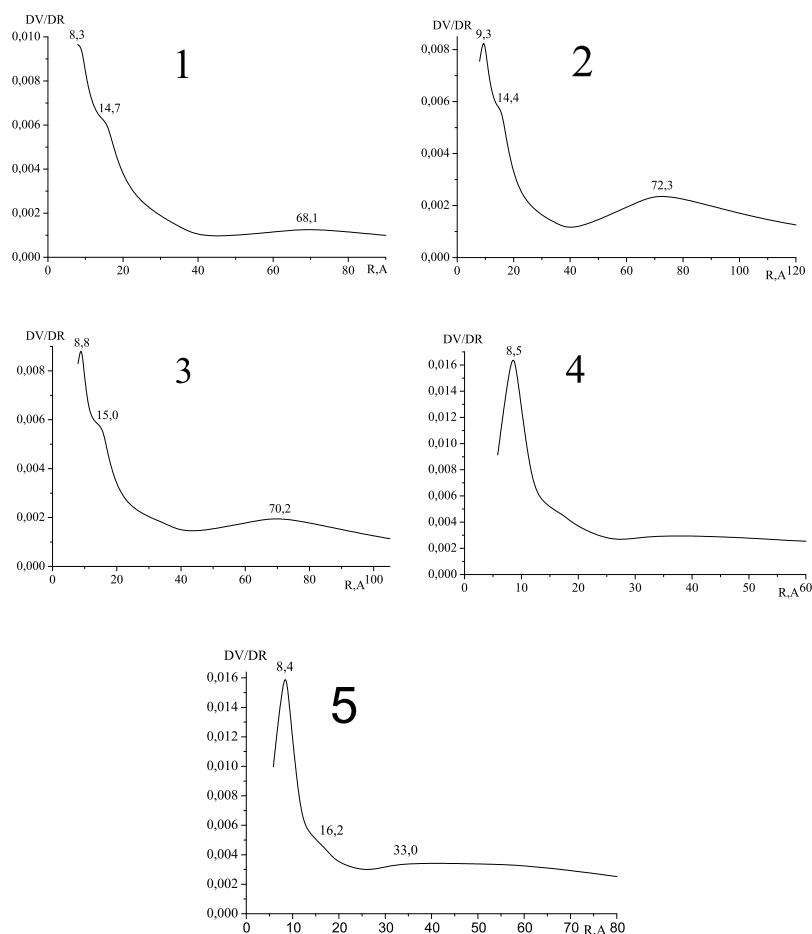


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения пор по радиусу для разных образцов картофельного пектина

Сорбционная емкость измеряется количеством ионов тяжелого металла, которое связывается 1 г пектина. Количество связанных ионов определяли по разнице между внесенным и остаточным количеством ионов свинца. При обработке пектина стандартным раствором ацетата свинца образовывался разрыхленный осадок пектата свинца, который отфильтровывали, многократно промывали и высушивали, после чего проводили мокрое сжигание Pb-пектатов сме-

сию азотной кислоты и пероксида водорода. Определение ионов свинца в полученном растворе проводили путем титрования стандартным раствором трилона Б [4]. Исследование комплексообразующей способности проводили для образцов пектина 1 и 4.

Сорбционная способность пектина по отношению к ионам металлов зависит от количества свободных карбоксильных групп и степени этерификации карбоксильных групп метиловым спиртом, а также от рН среды пектинового экстракта. Комплексообразующая способность картофельного пектина при рН 3,9 приведена в табл. 3.

Таблица 3. Комплексообразующая способность картофельного пектина

Образец	V, мл ZnSO ₄ (0,05Н)	Концентрация раствора свинца, Н	m _{Pb} , при мокром сжигании Pb-пектатов, г	КС пектинового экстракта, мг Pb/мл	КС пектина, мг Pb/г
Образец №1	9,0	0,005	0,026	1,036	103,6
Образец №4	7,0	0,015	0,077	3,108	310,8

Для сравнения, по литературным данным, при рН 5,0 комплексообразующая способность свекловичного пектина составляет 505,0 Pb²⁺ мг / г, а яблочного пектина – 312,3 Pb²⁺ мг/г [3].

Исследованы сорбционные свойства картофельного пектина, извлеченного из сырья при различных технологических условиях, путем анализа изотерм сорбции-десорбции водяного пара. Полученные данные свидетельствуют о том, что картофельный пектин является хорошим сорбентом по отношению к низкомолекулярным соединениям, а наличие большого количества мезопор будет способствовать быстрому набуханию и растворению данного пектина.

Лучшие сорбционные свойства как по отношению к воде, так и по отношению к ионам тяжелых металлов имеет картофельный пектин, полученный кислотнo-термическим гидролизом из предварительно обработанной ферментными препаратами картофельной мезги. Высокая комплексообразующая способность картофельного пектина позволяет рекомендовать его для применения в продуктах питания оздоровительного направления.

Использование ферментных препаратов амилолитического действия в технологии извлечения пектина из сырья, приводит к уменьшению содержания балластных соединений и увеличению уронидной составляющей картофельного пектина, что в свою очередь влияет на его физико-химические и технологические свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hrabovska, O.* Potato pectin: extract methods, physical and chemical properties and structural features / Olena Hrabovska, Hanna Pastukh, Veronika Moiseeva, Volodymyr Miroshnyk // Ukrainian Food Journal. – 2015. – V.4, I.1. – p.7–13. –ISSN 2313-5891 (Online). ISSN 2304-974X (Print). – 306.
2. *Вахрушева, Ю.А.* Сорбционная активность водорастворимых полисахаридов и пектинов, полученных из ягод шелковицы черной (*Morus nigra* L.) [Текст] / Ю.А. Вахрушева, И.И. Селина, Н.А. Туховская, Э.Т. Оганесян // Разработка, исследование и маркетинг новой фармацевтической продукции: сб. науч. трудов. – Пятигорск: Пятигорский медико-фармацевтический институт-филиал ГБОУ ВПО ВолгГМУ Минздрава России, 2014. – №69. – С. 15–17.
3. *Донченко, Л.В.* Пектин: основные свойства, производство и применение / Л.В. Донченко, Г.Г. Фирсов. – М.: ДеЛи принт, 2007. – 276 с.
4. *Донченко, Л.В.* Технология пектина пектинопродуктов [Текст]: Учебное пособие / Л.В. Донченко. – М.: ДеЛи принт, 2000. – 255 с.
5. *Йовбак У.С.* Розроблення напівфабрикатів драглеподібної структури для борошняних кондитерських виробів з використанням пектиновмісної овочевої сировини. дис. к.т.н.: 05.18.01 – Технологія хлібопекарських продуктів, кондитерських виробів та харчових концентратів / Йовбак Уляна Сергіївна – Київ: НУХТ, 2013. – 277с.

6. Колоїдна хімія: Підручник / Л.С. Воловик, °.І. Ковалевська, В.В. Манк та ін., за ред. В. В. Манка; НУХТ. – К.: НУХТ, 2011. – 247 с.
7. *Мыкоц, Л.П.* Изучение сорбционной способности пектина, выделенного из плодов калины обыкновенной, по отношению к ионам свинца [Текст] / Л.П. Мыкоц, Н.А. Романцова, А.В. Гущина. // *Фундаментальные исследования.* – 2013. – №3. – С. 197–200.
8. Информационный ресурс Интернет: <http://dSPACE.nuft.edu.ua/jspui/bitstream/123456789/14532/1/Sksgdvprnzvvtvisv.pdf>

Рукопись статьи поступила в редакцию 16.06.2016

H.S. PASTUKH, O.V. HRABOVSKA, V.V. LITVYAK

SORPTION PROPERTIES OF PECTIN WHICH HAVE BEEN DERIVED FROM POTATO RAW MATERIAL

The thermodynamic aspects of the physicochemical interaction of potato pectin with water vapor are studied. Calculate the amount of adsorbed water, characterized by three zones sorption-desorption isotherms of water vapor starch. The distribution of the pore radius for different pectin are established and their influence to the sorption properties. Sorption characteristics of different samples of pectin according to heavy metal cations are researched. It is found that a large adsorption capacity, both in relation to water molecules and according to heavy metal cations pectin is obtained from raw materials previously pretreated by amyolytic enzyme preparations.

УДК 663.3

В статье приведены исследования по влиянию обработки вишневой мезги ферментными препаратами (ФП) различной направленности на ее физико-химический состав. Установлено, что применение ФП «Fructozym P» и «Trenolin Opti» способствует более глубокому гидролизу полисахаридов плодов вишни с образованием сбраживаемых сахаров, что привело к повышенному набору спирта в сравнении с контролем. По результатам газохроматографических исследований установлено, что применение различных ФП значительно изменяет качественный и количественный состав летучих компонентов. Ферментативная обработка вишневой мезги препаратом «Fructozym P» позволяет получить сброженную вишневую мезгу с оптимальным содержанием ценных ароматических компонентов, а также наиболее низким значением содержания метанола.

О ПЕРСПЕКТИВАХ ПРИМЕНЕНИЯ ФЕРМЕНТНЫХ ПРЕПАРАТОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ВИШНЕВОГО ДИСТИЛЛЯТА

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности» (ФГБНУ ВНИИПБиВП), г. Москва, Российская Федерация

*Л.Н. Крикунова, доктор технических наук, профессор, ведущий научный сотрудник
отдела технологии крепких напитков;*

Е.В. Дубинина, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник отдела технологии крепких напитков;

Г.А. Алиева, младший научный сотрудник отдела технологии крепких напитков

В последние годы российскими специалистами интенсивно проводятся исследования в области технологий импортозамещения. Так, в ФГБНУ ВНИИ пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности под руководством академика Оганесянца Л.А. разработаны