

УДК 547.458.88:541.64

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ЭКСТРАКЦИИ ПЕКТИНОВ ИЗ ДАЙКОНА В АППАРАТЕ РОТОРНО-ПУЛЬСАЦИОННОГО ТИПА

© 2011 г. С. Т. Минзанова, В. Ф. Миронов, В. В. Зобов,
О. В. Цепяева, А. Б. Выштакалюк, Л. Г. Миронова, К. В. Холин,
А. З. Миндубаев, академик А. И. Коновалов

Поступило 29.06.2011 г.

Ухудшение экологической обстановки в мире ведет к росту числа хронических заболеваний, усугубляющихся из-за иммунодепрессивного воздействия антропогенных факторов. В связи с этим большое значение для адаптации населения приобретают иммунокорректоры и детоксиканты, к числу которых относят пектиновые полисахариды. Они представляют собой биополимеры полиуронидной природы, присутствующие в растворимой и нерастворимой формах практически во всех растениях, морских травах и в ряде пресноводных водорослей. Повышенный интерес к этим природным соединениям связан с их хорошо известными лечебно-профилактическими, диетическими и защитными свойствами [1–3]. Пектиновые полисахариды, или просто пектины, широко используют в различных отраслях промышленности как пищевые добавки и студнеобразующие вещества, в медицинской практике – как вспомогательные компоненты при производстве лекарственных форм, а также как лекарственные средства.

На мировом рынке крупнейшим производителем пектина является компания “СР Kelco” (США), объем производства которой составляет ~47% от общего мирового объема, равного свыше 30 тыс. т в год. Компания “Herbstreith & Fox KG” (Германия) вырабатывает ~20% от мирового производства пектина. В России на сегодняшний день крупномасштабное производство пектина отсутствует, поэтому отечественными учеными активно ведутся исследования, направленные на разработку технологии выделения пектинов как из традиционного, так и нетрадиционного сырья. В качестве промышленного сырья для получения пектина традиционно используют цитрусовые и яблочные выжимки, а также свекловичный жом

[4, 5]. В ИОФХ им. А.Е. Арбузова созданы экологически безопасные способы выделения пектинов из амаранта, люпина, яблочных выжимок и разработаны способы модифицирования пектиновых полисахаридов [6–10].

Объектом настоящих исследований является овощная культура дайкон сорта Дракон, интродуцированная и предоставленная учеными ВНИИ селекции и семеноводства овощных культур (Одинцово Московской обл.). Это однолетнее корнеплодное растение, обладающее высокой продуктивностью, скороспелостью и пищевой ценностью, а также лекарственным эффектом [11]. Еще в 1929 г. дайкон был высоко оценен академиком Н.И. Вавиловым, который назвал его шедевром мировой селекции.

Результаты исследования биохимического состава корнеплодов дайкона и способ выделения пектинов из его свежих и высушенных корнеплодов в лабораторных условиях представлены в работе [11]. Технологическая схема получения пектинов включает следующие стадии: подготовка сырья, гидролиз–экстракция, центрифугирование для отделения экстракта от жома, концентрирование экстракта, осаждение и сушка целевого продукта. Определяющим этапом в технологии получения пектинов, от которого зависят комплекс- и гелеобразующая способности продуктов, является экстракция. В рамках настоящих исследований представлены результаты усовершенствования данного этапа за счет использования механоакустического воздействия в роторно-пульсационном аппарате (РПА).

Основы усиления процессов гидролиза–экстракции с использованием экстракторов на базе генератора кавитации роторного типа заложены и развиты в работах В.Ф. Фридмана и В.Н. Голубева (см. [12]). Известно, что параметры экстрагирования свекловичного жома, принятые на производстве, достаточно жесткие: рН 0.5–0.7, 75–80°С, время экстрагирования 2 ч. Выход целевого

*Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова*

*Казанского научного центра
Российской Академии наук, Казань*

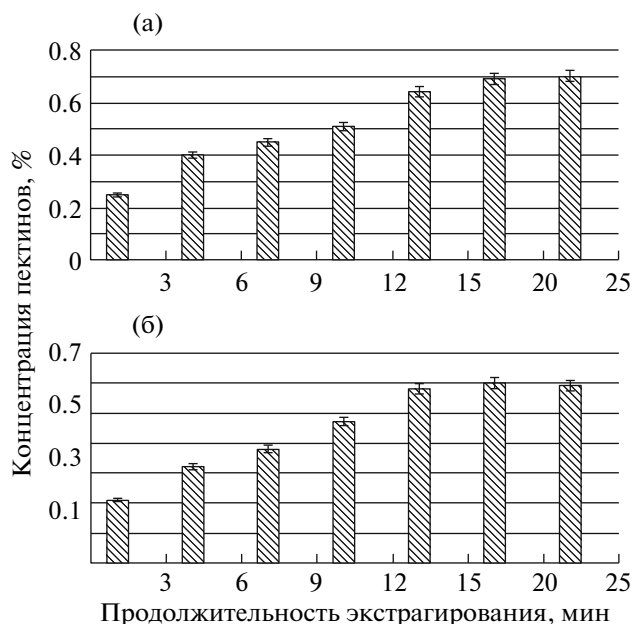


Рис. 1. Зависимость концентрации пектинов из дайкона в экстракте от продолжительности гидролиза–экстракции щавелевой (а) и лимонной (б) кислотами.

продукта при этом составляет 10–12% в расчете на воздушно-сухую массу. Как показали работы авторов монографии [12], использование гидродинамической кавитации позволило им провести обработку свекловичного жома при рН среды 1.5, 60°C и времени 30–35 мин. Выход пектина составил 16.5–17% в расчете на массу сухого сырья.

В наших экспериментах при разработке способа выделения пектинов из дайкона был использован РПА “Авиамотор”. Выжимки дайкона обрабатывались в присутствии 0.5%-го раствора щавелевой или лимонной кислоты в течение 20 мин при скорости вращения ротора 3000 об/мин, гидромодуль (соотношение сырья и экстрагента по

объему) составил 1 : 15. В условиях механоакустического воздействия в РПА процессы гидролиза–экстракции проводили в мягких температурных режимах: температура не превышала 45°C, а минеральные кислоты, применяемые в традиционной технологии, заменяли на органические.

В экстракторе обрабатываемую смесь гидролизующего реагента и пектинсодержащего сырья прокачивают через ступени ротор–статор и подвергают кавитационным, резонансным и механоакустическим воздействиям. В результате происходит дезинтеграция пектинсодержащего сырья с одновременной высокоэффективной экстракцией пектиновых полисахаридов в водную фазу. Далее экстракт подвергают фильтрованию и центрифугированию.

Изучено влияние механоакустического воздействия на концентрацию пектиновых полисахаридов из выжимок дайкона в зависимости от продолжительности обработки. Для оптимизации продолжительности процесса через определенные промежутки времени Са-пектатным методом исследовали содержание пектиновых веществ в экстрактах (рис. 1). Анализ результатов исследования экстрактов показывает, что в условиях механоакустического воздействия в РПА максимальный выход пектина достигается при обработке выжимок дайкона 0.5%-м раствором щавелевой кислоты в течение 15 мин.

Концентрирование полученных экстрактов осуществляют ультрафильтрацией с использованием полуволоконного ультрафильтрационного модуля. Этот метод обладает рядом достоинств. Во-первых, концентрирование происходит без фазового перехода среды при комнатной температуре, при этом пектиновые макромолекулы не подвергаются деструкции. Во-вторых, при концентрировании ультрафильтрацией одновременно происходит освобождение от значительной части низкомолекулярных органических и неорганиче-

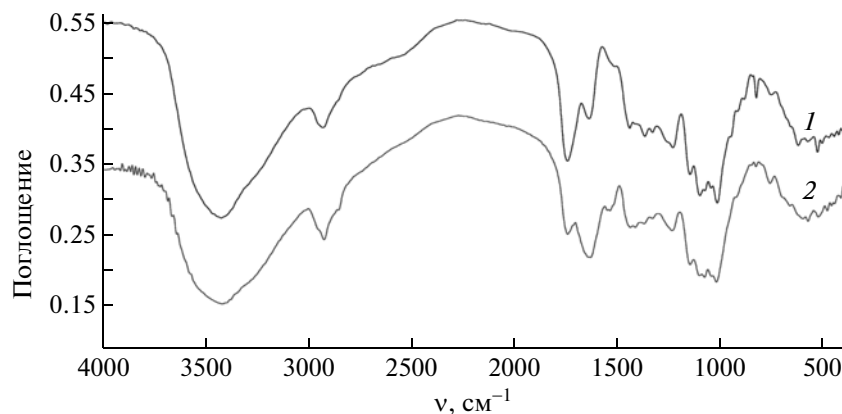


Рис. 2. ИК-спектры пектинов из дайкона, экстрагированных щавелевой (1) и лимонной (2) кислотами.

Таблица 1. Физико-химические характеристики пектинов

Характеристика	Экстракция	
	0.5%-м раствором щавелевой кислоты	0.5%-м раствором лимонной кислоты
Влажность, %	8.4	7.0
Зольность, %	1.14	2.08
Степень этерификации, %	61.6	53.5
Комплексообразующая способность, Pb^{2+} мг/г	174.83	90.65
Кинематическая вязкость 0.5%-го раствора пектина, m^2/c	$3.13 \cdot 10^{-6}$	$2.66 \cdot 10^{-6}$
Молекулярная масса, кДа	19.452	17.990
Выход пектина, мас. %*	10.5	9.0

* В расчете на абсолютно сухую массу сырья.

ских веществ, ухудшающих физико-химические свойства продукта [12]. После этапа концентрирования пектины осаждают двукратным объемом 96%-го этанола, скоагулированный осадок отделяют центрифугированием и сушат.

Физико-химические характеристики целевых продуктов представлены в табл. 1. Анализ результатов показывает, что пектины, полученные из

выжимок дайкона в условиях механоакустического воздействия, являются высокоэтерифицированными (степень этерификации 65–70%) и высокомолекулярными (молекулярная масса пектинов колеблется в пределах 18–19.5 кДа), обладают высокой гелеобразующей способностью.

Показано, что зольность пектиновых полисахаридов дайкона колеблется в пределах 1–2%. Важно отметить, что впервые на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 DUO (фирма “Thermo Scientific”, США) идентифицированы зольные элементы пектина и установлено, что Ca, K, Mg, Fe, P, Si, Na, B, Zn содержатся в количестве 0.5–0.002 мас. %; Cu, Mn – в количестве 0.0003–0.0004 мас. %, содержание тяжелых металлов Pb, Co, Ni составляет не более $0.4 \cdot 10^{-5}$ мас. %.

Важным свойством, характеризующим способность выводить радиоактивные и тяжелые металлы из организма человека, является комплексообразующая способность пектиновых полисахаридов. При использовании 0.5%-го раствора щавелевой кислоты получен пектин с высокой комплексообразующей способностью, равной $\sim 175 Pb^{2+}$ мг/г [12]. Комплексообразующая способность пектина, выделенного из выжимок корнеплодов дайкона при экстракции 0.5%-м раствором лимонной кислоты, составляет $\sim 91 Pb^{2+}$ мг/г, что сопоставимо с комплексообразующей способностью яблочного пектина производства компании “Hersbreith & Fox KG”, равной $110 Pb^{2+}$ мг/г.

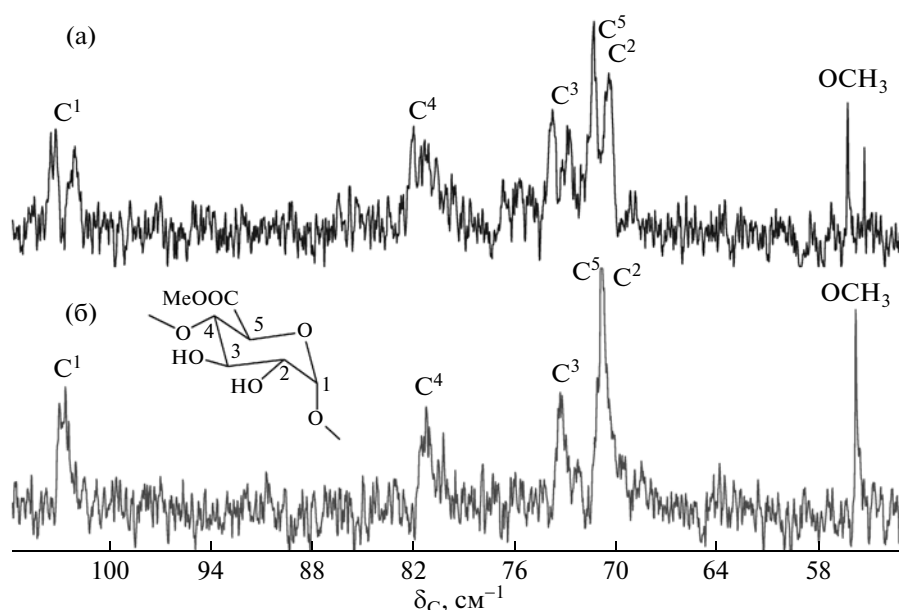


Рис. 3. ЯМР-спектры ^{13}C (а) и $^{13}C\{-^1H\}$ (б) пектинов из дайкона.

По органолептическим и микробиологическим показателям выделенные пектиновые полисахариды дайкона соответствуют требованиям ГОСТ 29186 на пектин.

Структурная идентификация пектиновых полисахаридов проведена методами ИК- и ^{13}C ЯМР-спектроскопии (рис. 2 и 3) [13, 14]. ИК-спектры сняты на приборе UR-20 и IRS-113 фирмы "Bruker" (Германия) с разрешением 1 см^{-1} в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ в таблетках KBr. Основные максимумы полос поглощения в ИК-спектрах пектинов из дайкона (рис. 2) в сравнении с яблочным пектином представлены в табл. 2. Установлено, что ИК-спектры пектинов, выделенных из дайкона, содержат все характерные для пектинов полосы поглощения.

Анализ ИК-спектров пектинов, полученных из дайкона гидролизом–экстракцией шавелевой или лимонной кислотой, и сопоставление их с литературными данными [15] показали большое сходство этих пектинов с яблочным пектином. Установлено, что интенсивность полосы карбонильной группы (C=O) карбоксила пектинового полисахарида, полученного при экстракции раствором шавелевой кислоты, выше, что свидетельствует о преобладании этерифицированных карбоксильных групп. Это подтверждено данными по степени этерификации (табл. 1).

Спектры ^{13}C , $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ ЯМР записаны прибором Bruker Avance-600 на частоте 150.9 МГц в D_2O . Спектр ^{13}C ЯМР (рис. 3) указывает на присутствие сигнала аномерного углерода при 102.4 м.д., что свидетельствует о наличии в углеводной цепи фрагмента $\rightarrow 4\text{-}\alpha\text{-D-GalA-1}\rightarrow$. Сигнал углерода метоксильной группы наблюдается при 55.7 м.д. Положение сигналов остальных атомов углерода остатков галактуроновой кислоты соответствует таковому известному $\alpha\text{-1,4-D-галактопиранозилуранана}$.

По биологическим и токсикологическим свойствам выделенный пектин дайкона незначительно отличается от цитрусового и яблочного пектинов (производство фирмы "Herbstreit & Fox KG"). Острая токсичность LD_{50} при однократном внутрибрюшинном введении превышает 1100 мг/кг, при длительном пероральном вводе дайконового пектина лабораторным крысам в дозе 65 мг/кг отмечается тенденция к увеличению числа эритроцитов и лейкоцитов, нормализуется лейкоцитарная формула и повышается фагоцитарная активность нейтрофилов.

Таким образом, получены новые экспериментальные данные, позволяющие рассматривать корнеплоды дайкона в качестве перспективного источника пектина. Найдены оптимальные технологические параметры процессов гидролиза и

Таблица 2. Максимумы полос поглощения в ИК-спектрах пектинов дайкона и яблочного пектина

Частота ν , см^{-1}			Отнесение полос
Пектин дайкона		Яблочный пектин	
I образец (рис. 2, спектр 1)	II образец (рис. 2, спектр 2)		
3425	3420	3450	ν (ОН)
1746	1745	1740	ν (C=O)
1641	1633	1620	ν (COO ⁻)
1333	1333	1333	δ (O–H)
1150–1019	1150–1023	1200–1000	ν (C–O–C), ν (C–OH)

экстракции в РПА, обеспечивающие максимальный выход пектина из выжимок дайкона: 0.5%-й раствор шавелевой кислоты, время обработки 15 мин при гидромодуле 1 : 15, скорость вращения ротора 3000 об/мин. Установлено, что химическая и механоакустическая обработка выжимок дайкона в РПА интенсифицирует процессы гидролиза и экстракции пектиновых полисахаридов, существенно сокращает время извлечения пектина (с 90 до 15 мин), позволяет получить продукт с хорошими физико-химическими характеристиками и обеспечивает его высокий выход (9–10.5%). Результаты проведенных исследований показывают возможность исключения непищевых реагентов из технологической цепочки выделения пектина.

Работа поддержана ОХНМ РАН (программа № 5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Донченко Л.В., Фирсов Г.Г. Пектин: основные свойства, производство и применение. М.: ДеЛи, 2007. 276 с.
2. Оводов Ю.С. // Биоорган. химия. 2009. Т. 35. № 9. С. 293–310.
3. Li-ping Qiu, Guang-lei Zhao, Hui Wuc, et al. // Carbohydr. Polym. 2010. V. 80. P. 326–331.
4. Amit Kumar, Ghanshyam S. Chauhan // Carbohydr. Polym. 2010. V. 80. P. 454–459.
5. Seymour G.B., Knox J.P. Pectins and Their Manipulation. L.: CRC Press, 2002. 250 p.
6. Коновалов А.И., Миронов В.Ф., Минзанова С.Т. и др. Пат. РФ № 64865 // Бюл. 2007. № 21.
7. Минзанова С.Т., Миронов В.Ф., Выштакалюк А.Б. и др. // ДАН. 2009. Т. 429. № 2. С. 219–222.

8. Минзанова С.Т., Миронов В.Ф., Выштакалюк А.Б. и др. // ДАН. 2010. Т. 434. № 3. С. 356–360.
9. Минзанова С.Т., Миронов В.Ф., Карасева А.Н. и др. // Химия и компьютер. моделирование. Бутлер. сообщ. 2004. Т. 6. № 4. С. 1–6.
10. Выштакалюк А.Б., Карасева А.Н., Карлин В.В. и др. // Хим.-фарм. журн. 2008. Т. 42. № 5. С. 78–81.
11. Минзанова С.Т., Миронов В.Ф., Миндубаев А.З. и др. // Вестн. РАСХН. 2008. № 5. С. 41–43.
12. Голубев В.Н., Шелухина Н.П. Пектин: химия, технология, применение. М.: Изд-во АГН РФ, 1995. 390 с.
13. Cozzolino R., Lavagna P., Spina E., et al. // Carbohydr. Polym. 2006. V. 65. P. 263–272.
14. Sopikova J., Barros A.S. // Carbohydr. Polym. 2006. V. 63. P. 355–359.
15. Филиппов М.П. Инфракрасные спектры пектиновых веществ. Кишинев: Штиинца, 1978. 74 с.