

ОТРИМАННЯ ЯБЛУЧНОГО ПЕКТИНУ З ВИКОРИСТАННЯМ ЛИМОННОЇ КИСЛОТИ

Д. О. КИСЕЛЬОВ, кандидат сільськогосподарських наук, докторант

І. В. ГРИНИК, доктор сільськогосподарських наук, академік НААН

Інститут садівництва НААН

E-mail: kiselevda@ukr.net

<https://doi.org/10.31548/dopovidi2019.02.013>

Анотація. У статті наведено результати досліджень щодо екстракції пектинових речовин із використанням 5 % розчину лимонної кислоти. Розглянуто системи екстракції, які відрізняються за температурою та часом. Було встановлено, що найменший вихід пектину спостерігається за екстракції протягом 30 хв за температури 55 °С та становив 6,1 %. За екстракції пектину протягом 60 хв та температурі 100 °С – вихід пектину був максимальним та становив 17,1 %, що перевищує вихід пектину при екстракції буриштиною кислотою на 0,8 – 2,1%. Також встановлено, що під час збільшення температури екстракції змінюється фізико-хімічні властивості пектину. Встановлено, що оптимальними параметрами екстракції пектину з використанням лимонної кислоти наступні – температура лізуючого розчину 100 °С та час експозиції 60 хв. Ці результати можуть бути впроваджені на переробних підприємствах для оптимізації процесів отримання побічного продукту – пектину.

Ключові слова: пектин, лимонна кислота, екстракція, яблука, побічний продукт

Актуальність дослідження. Переробка побічних продуктів аграрного виробництва, створює додаткове навантаження на навколишнє середовище, що може призвести до безповоротних наслідків. Традиційно, Україна є садівничою країною, з великими обсягами вирощування плодовоовочевої продукції. Внаслідок розширення площ під основними плодовими культурами та збільшенням попиту на продукти переробки – активно розвивається переробна галузь. Унаслідок роботи переробних підприємств

накопичується значна кількість побічних продуктів – вичавок, які можна використовувати в якості сировини для виробництва побічної продукції – пектину, який не тільки піднімає рівень рентабельності виробництва, але і зменшує негативний вплив на навколишнє середовище. Саме пектин активно використовують як кондитерська, так і фармацевтична галузь, як гелюючі, сорбуючі агенти так і в якості стабілізатора [8, 9].

Аналіз останніх джерел і публікацій. Основними відмінностями між запропонованими

Кисельов Д. О., Гриник І. В.

на ринку пектинами – рівень етерифікації, який залежить від сировини, з якої він виділений, а також від умов екстракції та очищення. Формування попиту промисловості базується на різних потребах з точки зору здатності до гелювання, стабілізації кисло-молочної продукції, сорбуючих функцій [10].

За хімічною структурою пектини – складний гетерополісахарид, що складається з гомогалактурону та рамногалактурона. У рамногалактуроні містяться нейтральні бічні ланцюги цукру, що ковалентно приєднані до рамнозних залишків [8, 9]. Саме ступінь заміщення етилових ефірів визначає механізм утворення пектинових гелів, а саме у високометоксильних пектинів, які містять 50-80 % метоксильних залишків, утворення стабільного гелю відбувається лише за наявності високої концентрації розчинних сухих речовин (цукрів) та низького значення рН. У свою чергу, пектини, не насиченні метоксилом утворюють комплекси, шляхом взаємодії з іонами Са [9]. Окрім насичення метоксилом, на ступінь гелеутворення впливає дожини бічних ланцюгів пектинів, ступінь ацетилювання і ступінь етерифікації [6, 15].

Пектинові речовини можуть бути екстраговані в лабораторних умовах за умови використання різних протоколів лізису клітинних стінок –

гаряча вода, хелатуючі та преципітуючі агенти, розведені органічні та мінеральні кислоти, холодні розведені луги [10]. Здебільшого, у виробництві, за екстрагування пектину із цитрусів, яблук та цукрового буряка використовують мінеральні кислоти.

Метою досліджень було вивчення можливості використання лимонної кислоти для екстракції пектинів, а також підбір оптимальних умов екстракції для отримання максимального виходу пектину.

Матеріали та методи досліджень. У якості рослинного матеріалу були використанні вижимки яблук, отриманні після виробництва соків прямого віджиму на заводі ТОВ «Яблуневий дар». Вичавки були висушені та розмелені до гомогенного стану.

Був поставлений багатофакторний експеримент, де сталою була концентрація лізуючого агенту – 5 % лимонної кислоти, змінними параметрами був час екстракції (30, 60 та 90 хв) та температура лізису (50, 75 та 100 °С)

Екстракція пектину проводили в лабораторії якості ТОВ «Яблуневий Дар». Спочатку наважку розмелених яблучних вичавок (20 г) перемішували протягом 30 хв у воді за температури 25 °С. Осад відділяли від лізату шляхом фільтрації. Супернатанти концентрували в вакуумній сушці. Концентрований екстракт підкислювали лимонною

Кисельов Д. О., Гриник І. В.

кислотою 5 %. Час експозиції та температуру проведення експерименту використовували згідно плану експерименту. Зразок екстракту охолоджували та фільтрували. Преципітацію проводили етанолом (1:2). Через 12 годин пектинові речовини виділяли фільтруванням та сушили за температури 35-40 °С.

Загальний азот визначали за Кельдалем [10], вміст протеїнів розраховували за співвідношенням N X 6.25. Вологість та зольність визначались термогравіметричними втратами за 105 та 505 °С [3]. Загальні цукри були проаналізовані за Шомоді-Нельсоном [13].

Уронові кислоти визначались колориметричним методом, як ангідрид галактуронової кислоти [2, 3]. Поліцукри були гідролізовані 1М розчином трифтороцтової кислоти (5 год, 100 °С), після цього гідролізати випарювали, відновлювали та продукти ацетилювали піридин-оцтовим ангідридом. Ацетати аналізували методом газово-рідинної хроматографії з використанням газового хроматографам з капілярною колонкою DB – 210, у якості носія використовувався азот. Паперову хроматографію проводили на папері

Ватман 1, використовуючи у якості розчинника систему бензол-1-бутанол-піридин-вода у співвідношенні 1:5:3:3. Цукри детектували нітратом срібла [4, 6, 14]. Ступінь метилювання шляхом потенціометричного титрування.

Результати дослідження та їх обговорення. Раніше нами вивчвся вплив параметрів екстракції пектину з використанням бурштинової кислоти [1]. Проте для ефективного виробництва необхідно використовувати стабільні системи екстракції та пошук більш дешевих екстрагуючих елементів є невідомою частиною рентабельності виробництва.

Результати біохімічного вивчення висушених вичавок яблуні вказав на наступний вміст органічних компонентів: вологість 11 %, 5,7 % білку, 21 % гідролізованого цукру, 6 % крохмалю, 1 % ліпідів та 2,4 % зольних речовин.

Окремо було проаналізовано вихід пектину, який лежав в межах 6,1 – 17,2 % (таблиця 1). В попередніх наших дослідженнях [1], було проведена екстракція пектину з використанням бурштинової кислоти та встановлений вихід пектину в межах 5,3-15,1 % в перерахунку на суху речовину.

1. Вихід пектину в залежності від температури та часу екстракції (5 % лимонна кислота)

Варіант	Температура, °С	Час екстракції, хв	Вихід пектину, %
B1	55	30	6.1±0.12
B2	75	30	7.9±0.08
B3	100	30	12.1±0.09
B4	100	45	14.3±0.12
B5	100	60	17.1±0.1

Загальний вміст цукру був стабільним в усіх варіантах екстракції пектину, проте вміст білку коливався в межах 6,0 – 21,6 %. Отриманий пектин можна диференціювати за ступенем етирфікації, що лежить у діапазоні 14,9 – 31,3 %. Загальний вміст галактуронової кислоти змінювався в інтервалі 33,1 – 43,5 %.

Необхідно відмітити, що екстрагований пектин містить уронову кислоту та нейтральні цукри, зокрема арабіноза та галактоза, свідчить про наявність у бічних ланцюгах арабінанів та галактанів.

Список використаних джерел

1. Кисельов Д.О., Гриник І.В. Адаптація параметрів екстракції пектину з яблучної сировини з використанням бурштинової кислоти. *Вісник НУБіП України. Серія Агрономія*. 2017. №269 С. 208-214.

2. Blumenkrantz, N., Asboe-Hansen, G. New method for quantitative determination of uronic acids. *Anal. Biochem.* 1973. 54. p.484.

3. De Vries, J.A.; Voragen, A.G.J.; Rombouts, F.M.; Pilnik, W. “Structural studies of apple pectin with proteolytic enzymes”, in: *Chemistry and Function of Pectins.. American Chemical Society, Washington DC*. 1986. p.3848

Висновки і перспективи.

Найбільш ефективними параметрами для екстракції пектину з використанням 5 % розчину лимонної кислоти є температура лізуючого розчину 100 °С та час експозиції 60 хв. У свою чергу, за збільшення температури прослідковується зміна біохімічного складу, і, відповідно фізико-хімічні властивості екстрагованого пектину, що може бути використано для диференціювання отриманого пектину для різних напрямів використання.

4. Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K. Rebers, P.A., Smith, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal. Chem.* 1956. 28. p.350.

5. Hartree, E. F. Determination of protein: a modification of the Lowry method that gives a linear photometric response. *Anal. Biochem.* 1972. 48. p.422.

6. Matthew, J.A. Howson, S.J.; Keenan, M.H.J., Belton, P.S. Gelation of sugar beet and citrus pectins using enzymes extracted from orange peel. *Carbohydr. Polym*, 1990. 12. p.295.

7. Redgwell, R.J., Selvendran, R.R. Structural features of cell-wall.

Кисельов Д. О., Гриник І. В.

Polysaccharides of onion *Allium cepa*. *Carbohydr. Res.*, 1986. 157. p.183.

8. Ridley, B. L.; O' Neill, A., Mohnen, D. Pectins: structure, biosynthesis, and oligogalacturonide-related signaling. *Phytochemistry*. 2001. 57. p.929.

9. Rolin, C. Pectins, in: Industrial Gums: Polysaccharides and Their Derivates, *Academic Press, San Diego* 1993 p.257-293.

10. Rombouts, F.M., Thibault, J. F. Feruloylated pectic substances from sugar beet pulp. *Carbohydr. Res.*, 1986. 154. p.177.

11. Rosenbohm, C.; Lundt, I.; Christensen, T. M.I.E., Young, N.W.G. Chemically methylated and reduced pectins: preparation, characterisation by ¹H NMR spectroscopy, enzymatic degradation and gelling properties. *Carbohydr. Res.* 2003. 338. p.637.

12. Schols, H. A., Vierhuis, E.; Bakx, E. J. & Voragen, A.G.J. Different populations of pectin hairy regions occur in apple cell walls. *Carbohydr. Res.* 1995. 275. p.343.

13. Somogyi, M. Notes on sugar determination. *Journal of Biological Chemistry*, 1952. 195№1. p.19.

14. Trevelyan, W.E., Procter, D.P., Harrison, J.S. Detection of sugars on paper chromatograms by use of dipping reagents. *Nature*. 1950.166. p.444.

15. Voragen, A.G.J.; Pilnik, W., Thibault, J.F. Pectins in: Food Polysaccharides and Their Applications, *Marcel Dekker, New York*. 1995. p.287-339.

References

1. Kyselov D.O., Grynyk I.V. (2017) Adaptacija parapetriv extraxii pectynu z yabluchoi syrovyny z vykorystanniam burshtynovoji kysloty

[Adaptation of extraction parameters of pectin from apple raw materials with application of succinic acid] *Scientific Bulletin of NUBiP of Ukraine. Series «Agronomy»*, 269, 208-214.

2. Blumenkrantz, N., Asboe-Hansen, G. (1973) New method for quantitative determination of uronic acids. *Anal. Biochem*, 54, 484.

3. De Vries, J.A.; Voragen, A.G.J.; Rombouts, F.M.; Pilnik, W. (1986) "Structural studies of apple pectin with proteolytic enzymes", in: *Chemistry and Function of Pectins*. American Chemical Society, Washington DC., 3848

4. Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K. Rebers, P.A., Smith, F. (1956) Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal. Chem.*, 28., 350.

5. Hartree, E. F. (1972) Determination of protein: a modification of the Lowry method that gives a linear photometric response. *Anal. Biochem*, 48, 422.

6. Matthew, J.A. Howson, S.J.; Keenan, M.H.J., Belton, P.S. (1990) Gelation of sugar beet and citrus pectins using enzymes extracted from orange peel. *Carbohydr. Polym*, 12, 295.

7. Redgwell, R.J., Selvendran, R.R. (1986) Structural features of cell-wall. Polysaccharides of onion *Allium cepa*. *Carbohydr. Res.*, 157., 183.

8. Ridley, B. L.; O' Neill, A., Mohnen, D. (2001) Pectins: structure, biosynthesis, and oligogalacturonide-related signaling. *Phytochemistry*. 57, 929.

9. Rolin, C. (1993) Pectins, in: *Industrial Gums: Polysaccharides and Their Derivates*, *Academic Press, San Diego*, 257-293.

Кисельов Д. О., Гриник І. В.

10. Rombouts, F.M., Thibault, J. F. (1986) Feruloylated pectic substances from sugar beet pulp. Carbohydr. Res., 154, 177.

11. Rosenbohm, C.; Lundt, I.; Christensen, T. M.I.E., Young, N.W.G. (2003) Chemically methylated and reduced pectins: preparation, characterisation by ^1H NMR spectroscopy, enzymatic degradation and gelling properties. Carbohydr. Res., 338., 637.

12. Schols, H. A., Vierhuis, E.; Bakx, E. J. & Voragen, A.G.J. (1995)

Different populations of pectin hairy regions occur in apple cell walls. Carbohydr. Res., 275., 343.

13. Somogyi, M. (1952) Notes on sugar determination. Journal of Biological Chemistry, 195(1), 19.

14. Trevelyan, W.E., Procter, D.P., Harrison, J.S. (1950) Detection of sugars on paper chromatograms by use of dipping reagents. Nature, 166, 444.

15. Voragen, A.G.J.; Pilnik, W., Thibault, J.F. (1995) Pectins in: Food Polysaccharides and Their Applications, Marcel Dekker, New York., 287-339.

ПОЛУЧЕНИЕ ЯБЛОЧНОГО ПЕКТИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

Д. А. Киселев, И. В. Гриник

Аннотация. В статье приведены результаты исследований экстракции пектиновых веществ с использованием 5 % раствора лимонной кислоты. Рассмотрены системы экстракции, которые отличаются по температуре и времени экспозиции. Было определено, что наименьший выход пектина при экстракции в течении 30 минут при температуре 55 °С – 6,1 %. При экстракции пектина в течении 60 минут и температуре 100 °С – выход пектина был максимальным и составлял 17,1 %, что превышает выход пектина при экстракции с использованием янтарной на 0,8 – 2,1 %. Так же необходимо отметить, что при увеличении температуры экстракционной смеси изменяются физико-химические свойства пектина. Установлено, что оптимальными параметрами экстракции пектина с использованием лимонной кислоты следующие – температура лизирующего 100 °С и время экспозиции 60 минут. Эти результаты могут быть использованы на перерабатывающих предприятиях для оптимизации процессов получения побочного продукта – пектина.

Ключевые слова: пектин, лимонная кислота, экстракция, яблоки, побочный продукт

PRODUCING OF APPLE PECTIN WITH CITRIC ACID

D. Kiselev, I. Hrinik

Abstract. The article presents the results of studies on the extraction of pectins substances using a 5% solution of citric acid. Extraction systems that differ in temperature and exposure time was considered. It was determined that the smallest yield of pectin during extraction within 30 minutes at a temperature of 55 °C is 6.1 %. With the extraction of pectin for 60 minutes and a temperature of 100 °C, the yield of pectin was maximum and was 17.1 %, which exceeds the yield of pectin when extracted

Кисельов Д. О., Гриник І. В.

with amber acid at 0.8 - 2.1 % It should also be note that with increasing temperature of the extraction mixture, the physicochemical properties of pectin change. It is established that the optimal parameters of extraction of pectin using citric acid are as follows: the temperature of the baking solution is 100 °C and the exposure time of 60 minutes These results can be use at processing plants to optimize the processes of obtaining a by-product - pectin.

Keywords: *pectin, citric acid, extraction, apples, by-product*