

УДК 664.123.6:635.11

ББК 42.15

В-58

Кондратенко Владимир Владимирович, кандидат технических наук, доцент, заместитель директора по научной работе Всероссийского научно-исследовательского института технологии консервирования – филиала ФГБНУ «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН; e-mail: nauka@vniitek.ru;

Кондратенко Татьяна Юрьевна, аспирант, старший научный сотрудник лаборатории технологии консервирования Всероссийского научно-исследовательского института технологии консервирования – филиала ФГБНУ «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН; e-mail: katyana-19@mail.ru;

Царёва Мария Александровна, аспирант, старший научный сотрудник лаборатории технологии консервирования Всероссийского научно-исследовательского института технологии консервирования – филиала ФГБНУ «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН; e-mail: inquisitorilohi@mail.ru;

Давыдова Анна Юрьевна, младший научный сотрудник лаборатории технологии консервирования Всероссийского научно-исследовательского института технологии консервирования – филиала ФГБНУ «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН; e-mail: ann-nety@mail.ru;

Алабина Нина Михайловна, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории технологии консервирования Всероссийского научно-исследовательского института технологии консервирования – филиала ФГБНУ «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН; e-mail: ninaalabina@yandex.ru

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ СВЕКЛОВИЧНОГО ЖОМА НА РЕЖИМ ДЕКАТИОНИЗАЦИИ ПЕРЕД ФЕРМЕНТАТИВНОЙ ОБРАБОТКОЙ (рецензирована)

В статье приведены результаты исследований влияния размера частиц сухого негранулированного свекловичного жома на процесс предварительной декатионизации. В качестве модельного комплексона использовали двузамещённую натриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты в дробных концентрациях от реперного значения $2,87 \text{ г/дм}^3$. В качестве первичного отклика выбраны глобальные экстремумы динамики удельной электрической проводимости системы «свекловичный жом – раствор комплексона», как соответствующие моменту насыщения комплексона катионами. Установлено, что для декатионизации крупной фракции ($\geq 5 \text{ мм}$) необходима обработка жома водным раствором комплексона с концентрацией $3,49 \text{ г/дм}^3$ в течение ~ 43 минут, тогда как для мелкой фракции ($< 5 \text{ мм}$) эти параметры будут $3,81 \text{ г/дм}^3$ и ~ 49 минут, соответственно. Это, предположительно, связано с тем, что в варианте с более развитой поверхностью возрастает доступность катионов матрикса клеточных стенок, и поэтому для эффективной декатионизации необходима большая концентрация комплексона и большая продолжительность обработки.

Ключевые слова: свекловичный жом, комплексон, размер частиц, декатионизация.

Kondratenko Vladimir Vladimirovich, Candidate of Technical Sciences, an associate professor, Deputy Director for Research of the All-Russian Research Institute of Canning Technology – a branch of FSBSI “Federal scientific center of Food Systems named after V.M. Gorbatov” of the RAS; e-mail: nauka@vniitek.ru;

Kondratenko Tatyana Yuryevna, a post graduate student, a senior researcher of the Laboratory of canning technology of the All-Russian Scientific Research Institute of Canning Technology – a branch of FSBI “Federal Scientific Center of Food Systems named after V.M. Gorbatov” of the RAS; e-mail: ktyana-19@mail.ru;

Tsareva Maria Alexandrovna, a postgraduate student, a senior researcher of Laboratory of Canning Technology of the All-Russian Scientific Research Institute of Canning Technology, a branch of FSBI “Federal Scientific Center of Food Systems named after V.M. Gorbatov” of the RAS; e-mail: inquisitorilohi@mail.ru;

Davydova Anna Yurievna, a junior researcher of the Laboratory of Canning Technology of the All-Russian Scientific Research Institute of Canning Technology, a branch of FSBI “Federal Scientific Center of Food Systems named after V.M. Gorbatov” of the RAS; e-mail: ann-nety@mail.ru;

Alabina Nina Mikhailovna, Candidate of Technical Sciences, a leading researcher of the Laboratory of Canning Technology of the All-Russian Scientific Research Institute of Canning Technology, a branch of FSBI “Federal Scientific Center of Food Systems named after V.M. Gorbatov” of the RAS; e-mail: ninaalabina@yandex.ru

INFLUENCE OF THE SIZE OF BEET ROOT PULP PARTICLES ON THE MODE OF DE-CATIONIZATION BEFORE ENZYMATIC TREATMENT

(reviewed)

The article presents the results of studies on the effect of the size of dry non-granulated beet pulp particles on the process of preliminary decationization. Disubstituted sodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid was used as a model complexone in fractional concentrations from a fiducial value of 2.87 g / dm³.

The global extremes of the dynamics of the specific electrical conductivity of the system “beet pulp - complexone solution” have been selected as a primary response, as corresponding to the moment of complexone saturation with cations. It’s been established that decationization of a coarse fraction (≥ 5 mm) requires processing of the pulp with an aqueous solution of complexone with a concentration of 3.49 g / dm³ for ~ 43 minutes, whereas for the fine fraction (<5 mm) these parameters will be 3, 81 g / dm³ and ~ 49 minutes, respectively. This, presumably, is due to the fact that in the variant with a more developed surface, the availability of cations of the cell wall matrix increases, and therefore a high concentration of complexone and a longer processing time are necessary for effective decationization.

Keywords: beet pulp, complexone, particle size, de-cationization.

Введение: Биомасса сухого свекловичного жома представляет в основном массив клеточных стенок, дополненный остатком нативно растворимых компонентов протоплазмы, не полностью экстрагированных в процессе свеклосахарного производства, либо преднамеренно заблокированных во внутриклеточном пространстве [1-3]. Это

является следствием ограниченной диффузионной подвижности данных компонентов через клеточные стенки, мало повреждаемые при технологическом процессе, тогда как последующая стадия обезвоживания приводит к дальнейшей утрате подвижности. В качестве одного из таких элементов выступает нативно растворимая фракция пектиновых веществ, которая, тем не менее, не представляет технологического интереса в силу особенностей химической структуры [4-6].

Одним из основных факторов блокировки являются катионы Ca^{2+} , с которыми пектин образует малорастворимые хелаты. Вкупе с нативным содержанием данного компонента в составе свекловичного жома, итоговая массовая доля его может принимать значение более 500 мг/100 г сырья и более [2]. При использовании ферментативных систем в качестве активного агента в части глубокой переработки растительной биомассы посредством дифференцированной ступенчатой фрагментации полигликанов, присутствие в составе растительной матрицы поливалентных катионов может как не оказывать сколько-нибудь заметного влияния [7-9], так и препятствовать нормальной работе фермента, выделению необходимых фрагментов, а также оказывать негативное влияние на физико-химические свойства продуктов фрагментации [10], – в частности в их присутствии становится значимым количество этапов ферментативной обработки и их продолжительность; в отсутствие катионов эти факторы становятся не так важны [11].

В этой связи особую актуальность приобретает необходимость предварительной обработки сырья перед основными этапами ферментирования. Данный процесс достаточно хорошо проработан в отношении предварительного набухания достаточно подробно проработан [12, 13].

Однако вопрос декатионизации – удаления из растительного сырья катионов поливалентных металлов – на предферментативном этапе обработки практически не изучен, равно как и влияние на этот процесс размерностной характеристики сырья. В этой связи авторами проведены исследования влияния размера частиц сырья на динамику процесса декатионизации на примере практически идеальной лишённой протоплазмы растительной матрицы – свекловичном жоме. В работе использован жом производства ЗАО «Успенский сахарник» (Краснодарский край). Исходную массу сухого негранулированного и немелассированного свекловичного жома разделили на две фракции – крупную (LF) и мелкую (NF) – фракции при помощи сита с диаметром отверстий 5 мм. Для удаления пылеватой составляющей NF-фракция была просеяна на сите с диаметром отверстий 1 мм. Для проведения декатионизации предварительно готовили серию водных растворов модельного комплексона – двузамещённой натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты – с дробными (условными) концентрациями в 0,0, 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,1; 1,3 и 1,5 долей от концентрации, стехиометрически соответствующей массовой доле катионов кальция в навеске свекловичного жома, – 2,87 г/л. Далее образцы подвергали набуханию и промывке от водорастворимых низкомолекулярных компонентов. Для этого каждую навеску сухого свекловичного жома 20 г помещали в стеклянный стакан объёмом 1000 см³, куда затем приливали бидистиллированную воду комнатной температуры объёмом 400 см³. Смесь осторожно, но тщательно перемешивали и оставляли для набухания в течение 18 ч. Первичный водный экстракт отфильтровывали через бумажный обеззоленный складчатый фильтр «красная лента». Следующим этапом проводили непосредственно процесс

декатионизации. Для этого осадок с фильтра количественно переносили обратно в стакан небольшими порциями водного раствора комплексона заданной дробной концентрации, предварительно нагретого до температуры 40°C. В этот же стакан прибавляли дополнительное количество того же водного раствора комплексона, предварительно нагретого до температуры 40°C до доведения общего его объёма в системе 450 см³. Стакан с системой помещали на водяную баню с температурой 40°C, в смесь вводили погружную кондуктометрическую ячейку с чёрными платиновыми электродами и с помощью оригинального программного обеспечения, прилагаемого к кондуктометру лабораторному WTW inoLab® Cond 7310, фиксировали динамику удельной электрической проводимости (УЭП) в течение 19200 с (до перехода в зону «плато») с дискретностью 30 с. Также определяли УЭП каждого из приготовленных водных растворов комплексона. Все исследования проводили в трёхкратной повторности. Дальнейшую математическую обработку полученных массивов экспериментальных данных проводили с использованием программного обеспечения TableCurve 2D v.5.01 (SYSTAT Software Inc.) и табличного процессора Microsoft Excel 2010 (Microsoft Corporation) с надстройками «Поиск решения», «Анализ данных» и «Подбор параметра». Каждый экспериментально полученный массив данных аппроксимировали функциями вида $Q_\tau = f(\tau)$, где Q_τ – УЭП системы «комплексон – сырьё», мкСм/см; τ – продолжительность процесса, с. Для проведения сравнительного анализа все функции были инвариантно приведены относительно значений УЭП водных растворов комплексона (Q_c) к Q_{sp} :

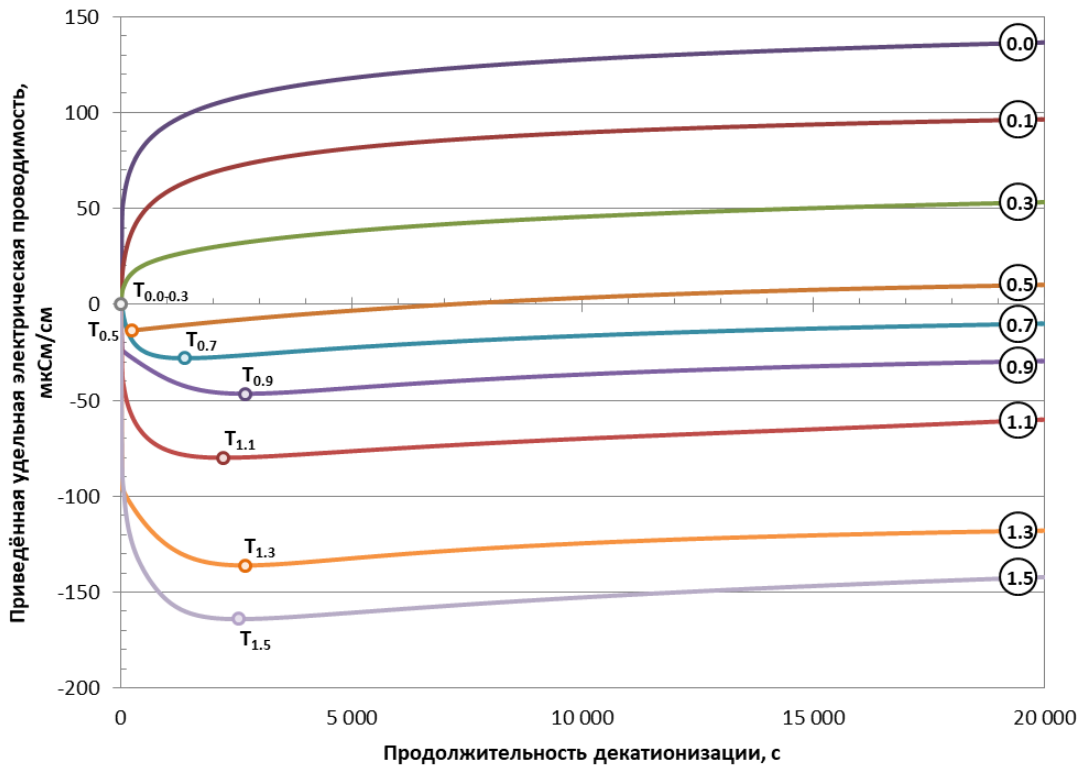
$$Q_{sp} = Q_\tau - Q_c, \quad (1)$$

Приведённые динамики УЭП для LF- и NF-фракций свекловичного жома представлены на рисунке 1.

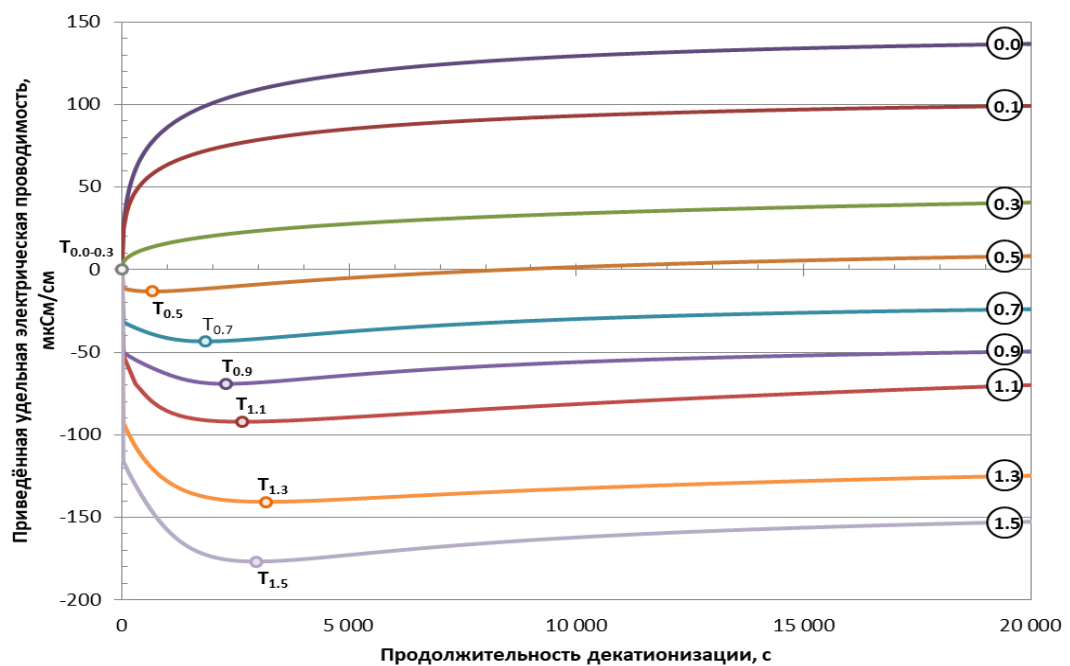
Анализ экспериментальных данных показывает, что в системе «сырьё – комплексон» весь процесс проходит в две последовательных стадии. На первой УЭП снижается, что косвенно свидетельствует о прохождении процесса хелатирования катионов молекулами комплексона и, как следствие, частичной нейтрализации отрицательного заряда диссоциированных карбоксильных групп хелата. На второй стадии происходит нелинейное увеличение УЭП, что, вероятно, происходит благодаря дальнейшей диффузии отдельных низкомолекулярных веществ в раствор. При увеличении концентрации комплексона стадия связывания катионов требует больше времени. Так, первое экспериментально установленное уменьшение УЭП зафиксировано для системы с условной концентрацией комплексона 0,5 ед. – при меньших концентрациях фиксации данного этапа, видимо, препятствует порог чувствительности кондуктометра, а также сам процесс в этом случае проходит за промежуток времени меньше дискретности аппаратного снятия показаний прибора. Таким образом, точки локального экстремума каждой динамики в области определения экспериментальных значений независимой переменной, предположительно, можно интерпретировать как моменты окончания работы комплексона.

Визуальный анализ местоположения точек локальных экстремумов показал, что при определённых значениях условной концентрации комплексона дальнейший рост продолжительности процесса декатионизации до достижения точки насыщения практически прекращался. Для нахождения оптимальных параметров декатионизации –

концентрации комплексона и продолжительности – полученные множества точек локальных экстремумов были представлены в системе координат «условная концентрация – продолжительность декатионизации». Для вариантов с отсутствующим (невывявленным) локальным экстремумом в качестве одного было принято нулевое значение экспозиции. В результате, как для LF-, так и NF-фракции, анализ точек, соответствующих значениям экстремумов, позволил выявить некоторую зависимость продолжительности декатионизации до насыщения комплексона катионами от концентрации комплексона, а также – от размера фракции свекловичного жома (рисунок 2).



а)



б)

Рис. 1. Динамика приведённой УЭП в процессе декатионизации в системе

«комплексон-субстрат» в зависимости от концентрации комплексона
 а – LF-фракция; б – NF-фракция; 0,0, 0,1 ... 1,5 – условные концентрации комплексона, ед.; T_{0,5} ... T_{1,5} – точки локальных экстремумов

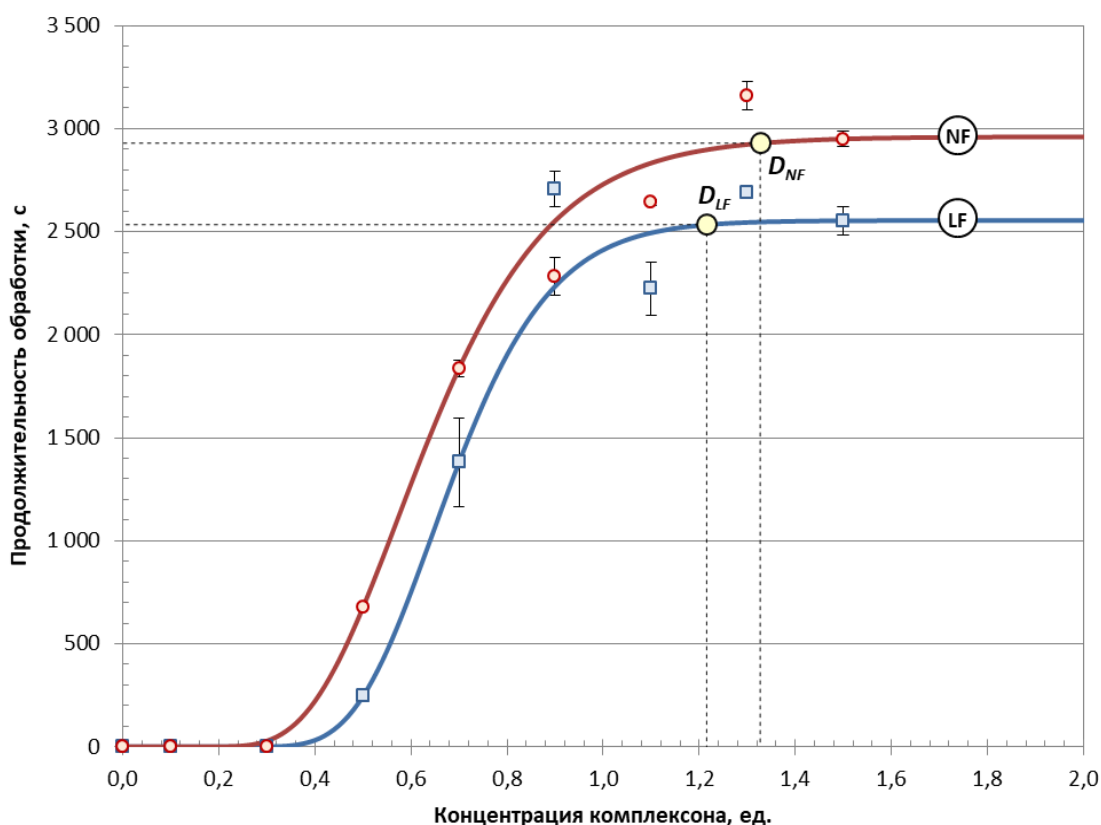


Рис. 2. Зависимость продолжительности декатионизации от условной концентрации комплексона в системе «комплексон-субстрат»

Для обеих исследованных фракций сырья исследуемые зависимости могут быть адекватно описаны функцией вида:

$$y = \frac{a}{2} \cdot \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left[-\frac{\ln\left(\frac{x}{b}\right)}{c \cdot \sqrt{2}} \right] \right\}, \quad (2)$$

где x – условная концентрация комплексона, ед.; y – продолжительность декатионизации, с.

Полученные зависимости адекватно (по критерию Фишера) описывают экспериментальные данные. Все константы и коэффициенты адекватны по критерию Стьюдента, а зависимости в целом тесно коррелируют с аппроксимируемыми данными (таблица 1).

Анализ зависимостей показывает, что при достижении определенной концентрации комплексона дальнейшее ее увеличение не приводит к заметным изменениям.

Таблица 1 – Функциональные и статистические показатели аппроксимационных функций

Показатели			Значения по фракциям	
			LF	NF
Функциональные	константа	a	2554,252242	2960,757383
	коэффициенты	b	0,683130857	0,634421764
		c	0,239537638	0,320578044
Статистические	корреляция	r^2	0,9903	0,9884
	адекватность константы и коэффициентов по критерию Стьюдента	$\alpha \leq$	0,0130	0,0015
	адекватность функциональной зависимости по критерию Фишера	$\alpha \leq$	0,00009	0,00001

Для каждой фракции сырья такое значение было найдено методом нормированного асимптотического приближения при $d = 0,5 \%$ и $\Delta x = 0,1$ ед., в соответствии с формулой:

$$\frac{|f(x_D + \Delta x) - f(x_D)| \cdot 100}{f(x_D)} \leq d, \quad (3)$$

где $f(x_D)$ – значение функции в точке x_D ; $f(x_D + \Delta x)$ – значение функции в точке $x_D + \Delta x$; d – максимально допустимое приращение значения функции $f(x_D)$ на интервале Δx независимой переменной, %.

Данные значения были принято в качестве оптимальных (таблица 2).

Таблица 2 – Оптимальные режимы декатионизации по фракциям сырья

Показатели		Ед.	Значения по фракциям	
			LF	NF
Концентрация комплексона	условная	ед.	1,216	1,327
	реальная	г/дм ³	3,49	3,81
Продолжительность декатионизации	точная	с	2534	2929
		мин	42,23	48,82
	технологическая	мин	43	49

Анализ полученных результатов показывает, что уменьшение размера частиц свекловичного жома приводит к необходимости увеличения как концентрации комплексона более чем на 9 %, так и продолжительности декатионизации более чем на 15 %. Предположительно, это связано с тем, что при более развитой суммарной площади поверхности обрабатываемого сырья возрастает доступность поливалентных катионов матрикса клеточных стенок для хелатирования, в связи с чем необходима бóльшая концентрация комплексона, но поскольку поливалентные катионы остаются связанными как с компонентами матрикса клеточных стенок, так и с заблокированными во

внутриклеточных пространствах высокомолекулярными полигликанами, необходима также и увеличенная продолжительность взаимодействия. При этом данная взаимосвязь, вероятно, нелинейна, на что косвенно указывает разная степень возрастания необходимой концентрации комплексона и продолжительности обработки – на 9,13 и 15,6 %, соответственно. Это говорит о немаловажном значении размерностных характеристик сырья при формировании оптимальных режимов его обработки для дифференцированного извлечения компонентов с использованием гомоферментных препаратов, где эффективность каждого следующего этапа определяется не только технологическим режимом его реализации, но и отталкивается от базовых условий, сформированных в результате реализации предыдущего этапа.

ВЫВОДЫ:

По результатам проведенных исследований концентрации комплексона и продолжительности обработки свекловичного жома были сделаны следующие выводы:

- определены технологические режимы декатионизации растительного сырья на примере свекловичного жома, включающие концентрацию комплексона (на примере двухамещенной натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты) и продолжительность обработки: оптимальная концентрация комплексона для LF-фракции – 3,49 г/дм³, для NF-фракции – 3,81 г/дм³; технологически оптимальная продолжительность процесса – 43 и 49 минут для LF- и NF-фракции, соответственно;

- предложено, что увеличение оптимальной концентрации комплексона и продолжительности процесса при уменьшении размера частиц обрабатываемого сырья связано с более развитой суммарной площадью поверхности, в результате чего возрастает доступность поливалентных катионов матрикса клеточных стенок для хелатирования.

Литература:

1. Донченко Л.В., Фирсов Г.Г. Пектин: основные свойства, производство и применение. Москва: ДеЛи принт, 2007. 276 с.

2. Некоторые особенности сушёного свекловичного жома как сырья для производства пектина / В.В. Кондратенко [и др.] // Устойчивое развитие, экологически безопасные технологии и оборудование для переработки пищевого сельскохозяйственного сырья; импортоопережение: материалы Международной научно-практической конференции. Краснодар: Экоинвест, 2016. С. 138-141.

3. Enzymatic pectic oligosaccharides (POS) production from sugar beet pulp using response surface methodology / N. Babbar [et.al] // J. Food Sci. Technol. 2017. V. 54(11). P. 3707-3715.

4. Влияние режимов обработки на некоторые свойства полигликанов свекловичного жома / В.В. Кондратенко [и др.] // Инновационные пищевые технологии в области хранения и переработки сельскохозяйственного сырья: фундаментальные и прикладные аспекты: материалы VI Международной научно-практической конференции. Краснодар, 2016. С. 42-46.

5. Хатко З.Н. Свекловичный пектин полифункционального назначения: свойства, технологии, применение. Майкоп: МГТУ, 2012. 244 с.

6. Dominiak M.M., Mikkelsen J.D., Marie Søndergaard K. A novel perspective on pectin extraction / Ph.D. Thesis. – Technical University of Denmark, Department of Chemical and

Biochemical Engineering, 2014. 113 p.

7. Bonnin E., Garnier C., Ralet M.-Ch. Pectin-modifying enzymes and pectin-derived materials: applications and impacts // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2014. V. 98. P. 519-532.

8. Herron S.R. Characterization and Implications of Ca²⁺ Binding to Pectate Lyase C / S.R. Herron [et.al] // *The Journal of Biological Chemistry.* 2003. V. 278(14). P. 12271-12277.

9. Nadar Sh.S., Rao P., Rathod V.K. Enzyme assisted extraction of biomolecules as an approach to novel extraction technology: A review // *Food Research International.* 2018. V. 108. P. 309-330.

10. Исследование возможности комплексного ферментативного экстрагирования отдельных полимерных компонентов из сухого свекловичного жома / В.В. Кондратенко [и др.] // *Инновационные пищевые технологии в области хранения и переработки сельскохозяйственного сырья: материалы V Международной научно-практической конференции.* Воронеж, 2015. С. 92-98.

11. Biochemical Characterization and Overexpression of an Endo-rhamnogalacturonan Lyase from *Penicillium chrysogenum* / Iwai M. [et al] // *Mol. Biotechnol.* 2015. V. 57(6). P. 539-548.

12. Нелина В.В. Физико-химические свойства пектиновых веществ. Разработка и совершенствование технологий пектина и пектинопродуктов: монография. Краснодар, 1996. 102 с.

13. Хатко З.Н. Биохимическое обоснование и разработка способов получения высокоочищенного свекловичного пектина: автореф. дис. ... на соиск. учен. степ. канд. техн. наук: 03.00.04. Краснодар, 1997. 25 с.

Literature:

1. Donchenko L.V., Firsov G.G. *Pectin: basic properties, production and use.* Moscow: DeLee Print, 2007. 276 p.

2. Some features of dried beet pulp as a raw material for pectin production / V.V. Kondratenko [et al.] // *Sustainable development, environmentally friendly technologies and equipment for the processing of food agricultural raw materials; import transference: materials of the International scientific-practical conference.* Krasnodar: Ecoinvest, 2016. P. 138-141.

3. Enzymatic pectic oligosaccharides (POS) production from sugar beet pulp using the response methodology / N. Babbar [et.al] // *J. Food Sci. Technol.* 2017. V. 54 (11). P. 3707-3715.

4. Effect of processing modes on some properties of beet pulp polyglycans / V.V. Kondratenko [et al.] // *Innovative food technologies in the field of storage and processing of agricultural raw materials: fundamental and applied aspects: materials of the VI International Scientific and Practical Conference.* Krasnodar, 2016. P. 42-46.

5. Khatko Z.N. *Beet pectin of multifunctional purpose: properties, technologies, application.* Maikop: MSTU, 2012. 244 p.

6. Dominiak, M. M., Mikkelsen, J. D., Marie Søndergaard, K. *A novel perspective on pectin extraction / Ph.D. Thesis. - Technical University of Denmark, Department of Chemical and Biochemical Engineering, 2014. 113 p.*

7. Bonnin E., Garnier C., Ralet M.-Ch. Pectin-modifying enzymes and pectin-derived materials: applications and impacts // *Appl. Microbiol. Bio-technol.* 2014. V. 98. P. 519-532.

8. Herron S.R. *Characterization and Implications of Ca²⁺ + Binding to Pectate Lyase C* / S.R. Herron [et.al] // *The Journal of Biological Chemistry*. 2003. V. 278 (14). P. 12271-12277.

9. Nadar Sh.S., Rao P., Rathod V.K. *Enzyme assisted extraction of biomolecules as an approach to the extraction technology: A review* // *Food Research International*. 2018. V. 108. P. 309-330.

10. *Study on the possibility of complex enzymatic extraction of individual polymer components from dry beet pulp* / V.V. Kondratenko [et al.] // *Innovative food technologies in the field of storage and processing of agricultural raw materials: materials of the V International Scientific and Practical Conference*. Voronezh, 2015. P. 92-98.

11. *Biochemical Characterization and Overexpression of an Endo-rhamnogalacturonan Lyase from Penicillium chrysogenum* / Iwai M. [et al] // *Mol. Biotechnol*. 2015. V. 57 (6). P. 539-548.

12. Nelina V.V. *Physical and chemical properties of pectic substances. Development and improvement of technologies of pectin and pectin products: a monograph*. Krasnodar, 1996. 102 p.

13. Khatko Z.N. *Biochemical study and development of methods for producing highly purified beet pectin: abstr. dis. ... Cand. of Tech. Sciences: 03.00.04*. Krasnodar, 1997. 25 p.