

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПЕКТИНА ИЗ СВЕКЛОВИЧНОГО ЖОМА С ПОМОЩЬЮ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ И МИКРОВОЛНОВОЙ ЭКСТРАКЦИИ

С.М. Петров¹, С.Л. Филатов², М.С. Михайличенко², Н.М. Подгорнова²

¹ Московский государственный университет технологий и управления им. К.Г. Разумовского, Москва, Россия

² ООО НТ-Пром, Москва, Россия

Пектин состоит из 300–1000 сахаридных звеньев, большая часть которых представляет собой полимеры D-галактуроновой кислоты. Промышленный пектин обычно используется в качестве технологического адьюванта в косметической, пластмассовой и фармацевтической промышленности, в медицине при лечении рака, в сельском хозяйстве, в качестве абсорбента в текстильной промышленности или в качестве желеобразующего, стабилизирующего компонента или загустителя в пищевой промышленности. Он содержится в основном в яблочных выжимках и кожуре цитрусовых, экстрагированных при низком pH и высокой температуре. Однако в последние годы для получения пектина использовались другие агротехнические отходы, такие как жом сахарной свеклы (SBP, sugar beet pulp), кожура плодов дракона, или подсолнечник [3].

Свекловичный жом является одним из наиболее распространенных отходов, производимых в России. В 2023 году российскими свеклосахарными заводами было получено 8,8 млн т жома, а в Европе производится SBP около 20 млн т в год, и его наиболее распространенное использование отмечается в кормлении сельскохозяйственных животных. Согласно литературным данным SBP имеет в составе компонентов 20–25 % целлюлозы, 20–30 % гемицеллюлозы, 15–25 % пектина и 10–15 % белка. Благодаря этому составу валоризация SBP для получения таких высокоценных продуктов, как пектин и олигосахариды, может быть актуальной в рамках экономики замкнутого цикла [4].

Наиболее распространенной технологией извлечения пектина из агроотходов является традиционная экстракция при низком pH и высоких температурах в течение длительного времени, повышающая селективность и выход экстракции. Однако эти жесткие условия традиционной технологии могут привести к деградации ценных соединений. Таким образом, создаются предпосылки в необходимости разработки новых методов улучшения экстракции пектина с учетом принципов массопереноса при гидролизе, солубилизации и др. Некоторые из этих новых технологий включают экстракцию с помощью ферментов, экстракцию с помощью микроволнового излучения, субкритическую водную экстракцию или экстракцию с помощью ультразвука [1–3].

Ультразвуковая экстракция (UAE, Ultrasound-assisted extraction) в основном характеризуется выбором частоты и амплитуды длины волны для проведения процесса. UAE улучшает выход экстракции пектина за счет увеличения разрыва клеток биомассы и процесса, известного как кавитация двухэтапного цикла: сначала расширение, при котором образуются и расширяются пузырьки, и затем сжатие, при котором пузырьки разрушаются из-за падения давления. Этот тип экстракции имеет некоторые преимущества по сравнению с традиционным методом, такие как повышение эффективности экстракции при сокращении времени процесса и потреблении меньшего количества энергии и воды. Однако UAE может приводить к снижению однородности пектина из-за применения ультразвуковых волн, что затрудняет воспроизводимость результатов метода.

Также предложено использовать поверхностно-активные вещества в сочетании с UAE для улучшения выхода и воспроизводимости экстракции. Использование поверхностно-активных веществ при экстракции органических соединений является новой технологией, которая появилась недавно. Поверхностно-активные вещества представляют собой амфифильные молекулы с гидрофильной головкой и гидрофобным хвостом. Когда концентрация поверхностно-активного вещества превышает критическую концентрацию мицеллообразования, образуются мицеллы. Эти мицеллы склонны устанавливать химические и физические взаимодействия с гидрофильными и липофильными соединениями, присутствующими в жидкости. Например, органические соединения, такие как пектин, остаются внутри мицеллы в липофильной зоне. Этот тип экстракции может быть пригоден для улучшения процесса получения пектина, не вызывая при этом деградации соединения.

После завершения экстракции необходим этап восстановления пектина. Некоторые исследования показали, что осаждение спиртом является эффективным методом извлечения пектина из жидких экстрактов. Однако осаждение является неселективным методом. Не только пектин осаждается, но и другие соединения, такие как мономерные и олигомерные сахара, снижая тем самым чистоту осажденного пектина.

Пектин, экстрагируемый UAE, характеризуется относительно высокой молекулярной массой (M_w) (> 50 кДа). Следовательно, одним из способов концентрирования и очистки полученного жидкого экстракта является использование мембран ультрафильтрации / диафильтрации (UF/DF), которые могут отделять пектин от соединений с низкой молекулярной массой M_w , которые не представляют интереса. Таким образом, ожидается, что осажденный пектин, полученный после процесса мембранной очистки, будет иметь более высокую степень чистоты. При этом количество этанола, необходимое для последующего осаждения пектина, значительно снижается. В некоторых исследованиях сообщалось о различных способах очистки экстрактивных жидкостей. Например, предложено сначала проводить ультрафильтрацию (UF) для концентрирования экстракта, а затем диафильтрацию (DF) для очистки фракций гемицеллюлозы, полученных гидротермальной обработкой отбракованной моркови. Однако другое предложение заключается в том, чтобы начать с процесса DF, а затем провести этап UF для извлечения гемицеллюлозы и лигнина из термомеханической целлюлозы [2].

На основании обзора литературы установлено, что ни одно исследование не анализирует влияние поверхностно-активных веществ на UAE для извлечения пектина из сельскохозяйственных отходов, таких как SBP. Кроме того, ни одно из них не включает использование мембран UF/DF для разделения и очистки жидкостей, богатых пектином. Основными целями комбинированного подхода являются:

оптимизация извлечения пектина на основе технологии UAE с использованием различных синтетических (Tween80, PEG4000) и натуральных (Saponin) поверхностно-активных веществ. Для этой цели использовался факторный план при выборе наилучших условий (концентрация поверхностно-активного вещества, pH, амплитуда и время);

изучение последовательности концентрирования и очистки пектина на основе использования мембран DF/UF для получения жидкости, богатой пектином, с M_w и чистотой, соответствующей потенциальному коммерческому использованию.

Большое значение для химической промышленности имеет развитие экологически чистых и энергосберегающих технологий переработки побочных продуктов агропродовольственного производства с целью получения продукции с высокой добавленной стоимостью. Разработки, подобные рассматриваемым в этой работе (обогащенный пектинами продукт от SBP), в значительной степени способствуют прогрессу в достижении целей устойчивого развития: обеспечение устойчивых моделей потребления и производства (SDG 12, Responsible consumption and production – Ответственное потребление и производство), а также доступной и чистой энергии (SDG 7, Sustainable Development Goal – Цель устойчивого развития).

Опыты были проведены со свекловичным жомом, промытым, высушенным в печи при температуре 70°C и измельченным до размера частиц $d_p < 1$ мм.

Экстракцию осуществляли на ультразвуковом оборудовании с прямой сонификацией (20 кГц) в установленных экспериментальных условиях. Для UAE стандартный метод был следующим: экстракция S:L (solid / liquid – твердое вещество–жидкость) проводилась с использованием герметичного реактора из нержавеющей стали, в котором смешивали необходимое количество свекловичного жома и 150 мл растворителя (рис. 1). После экстракции смесь центрифугировали в течение 10 мин при 10000 g. Далее осуществлялась фильтрация для тщательного извлечения супернатантов (supernatant – часть отцентрифугированного раствора, который не может быть осажден при данных условиях (скорости) центрифугирования и остается над осадком). Затем супернатанты хранили при 4°C до дальнейшего извлечения и анализа продукта.

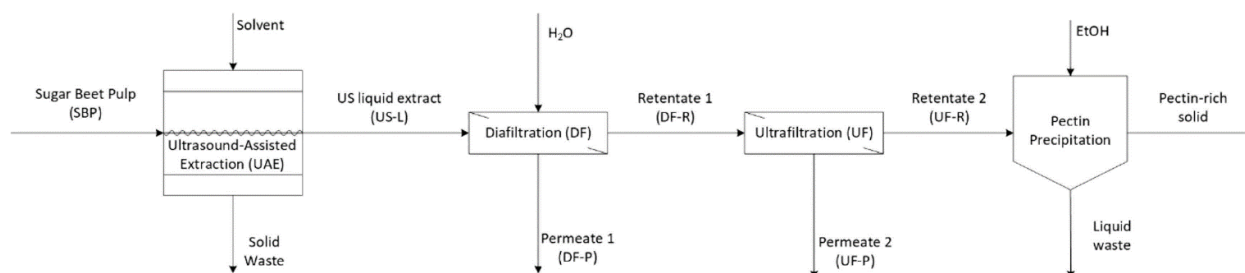


Рис. 1. Предлагаемый интегрированный процесс извлечения пектина из жома сахарной свеклы [2]

Были определены шесть критических факторов и их рабочие диапазоны: соотношение S:L (1:5–1:40), pH (1–5), время экстракции (30–180 мин) и температура (30–85 °C), амплитуда (50–100 % от максимальной амплитуды волновода 170 мкм), а также использование или отсутствие поверхностно-активных веществ.

В конфигурации DF/UF (рис. 1) сначала был выполнен непрерывный процесс диафильтрации (DF) для очистки экстрагированной жидкости, предоставленной UAE (US-L) с использованием дистиллированной воды. Затем ретентат 1, полученный с помощью DF (DF-R), был подвергнут процессу ультрафильтрации (UF) для его концентрирования и получения жидкости (ретентат 2), обогащенной галактуроновой кислотой (UF-R). В этом случае ручной регулирующий клапан на стороне ретентата поддерживал трансмембранное давление (TMP) в диапазоне 1,5–2,0 бар. Диапазон скорости потока подачи составлял 0,8–1,0 мл/мин/см². Примерно через час работы процедура была завершена, когда объем подачи был снижен на 50 % (об./об.). Мембраны UF/DF проходили этап очистки и промывки после каждого эксперимента.

Использование поверхностно-активных веществ увеличивает концентрацию галактуроновой кислоты (GalA) в экстрагированной жидкости по сравнению с контрольными прогонами. Поверхностно-активные вещества создавали от 1,1 до 3,3 раз более высокую степень извлечения GalA, чем вода (контроль) для каждого рабочего состояния, изученного в экспериментальных опытах. В этом случае Tween80 и Saponin являются поверхностно-активными веществами с лучшими результатами, обеспечивая от 5,5 до 5,9 г/л галактуроновой кислоты (GalA) в самых экстремальных условиях. Эти результаты могут быть обусловлены структурой каждого поверхностно-активного вещества и балансом между гидрофобными и гидрофильными силами. Такая структура может образовывать мицеллы для защиты GalA и побочных продуктов от деградации UAE, увеличивая конечную концентрацию.

Интегрированный процесс экстракции ультразвуком с использованием поверхностно-активных веществ с последующей диафильтрацией и ультрафильтрацией подходит для выделения и очистки пектина из свекловичного жома (SBP). Выход пектина в результате этого интегрированного процесса составил 24,6 %, а тип полученного продукта был высокометоксильным пектином с высокой молекулярной массой 930 кДа, что указывает на хорошие желирующие свойства для потенциального его применения. Данный подход представляет собой значительный прогресс в исследованиях по улучшению промышленного производства пектина из жома сахарной свеклы, представляющего коммерческий интерес. Однако необходимы дальнейшие исследования для оптимизации интегрированного процесса UAE/мембран и определения функциональных свойств конечного продукта, обогащенного пектином.

Растущий исследовательский интерес вызывает также интеграция ультразвуковой и микроволновой экстракции (UMAЕ) для объединения их преимуществ в комбинированном методе (рис. 2). Этот гибридный подход может ускорить экстракцию и минимизировать потребление энергии, что приводит к более высокому выходу пектина и улучшению качества. Основываясь на их механизме экстракции, последовательное использование UAE и MAЕ может сократить время и температуру операции MAЕ, тем самым минимизируя деградацию пектина RG-I (rhamnogalacturonan-I) и потребление энергии. Следовательно, сочетание этих новых технологий предлагает перспективный путь развития для эффективного и устойчивого производства пектина рамногалактуронан-I из жома сахарной свеклы.

RG-I имеет разветвленную структуру, состоящую из основной цепи чередующихся единиц галактуроновой кислоты (GalA) и рамнозы с различными боковыми цепями арабинозы и галактозы. RG-I особенно интересен своим потенциальным применением в пищевых и фармацевтических продуктах.

Как было указано выше, пектин – это не однородное вещество, а сложная смесь различных структурных элементов, таких как гомогалактуронан (HG), рамногалактуронан-I (RG-I) и рамногалактуронан-II (RG-II). Из них RG-I может модулировать реологические свойства пектиновых гелей, повышать стабильность эмульсий и проявлять биологическую активность, такую как противовоспалительное, противораковое и иммуномодулирующее действие. Поэтому извлечение пектина из растительных источников и оптимизация методов экстракции для сохранения структуры RG-I являются важными темами исследований, которые могут привести к разработке новых и функциональных продуктов на его основе, таких как пектоолигосахариды (POS). POS известны своими потенциальными пребиотическими свойствами, способностью регулировать микробиоту кишечника человека.

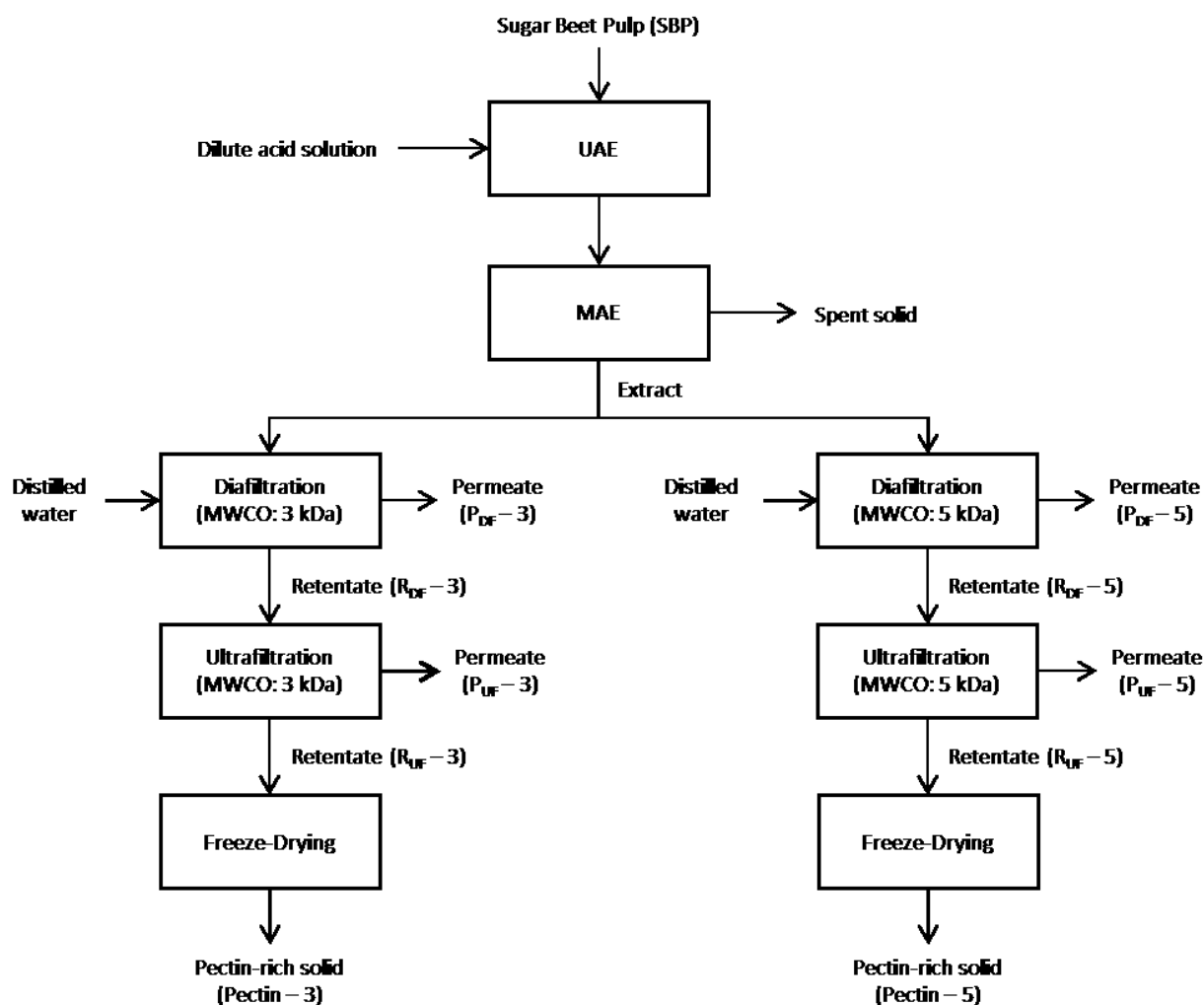


Рис. 2. Схема последовательной экстракции пектина с помощью ультразвука (UAE) и микроволнового излучения (MAE) с последующей мембранной очисткой непрерывной диафильтрацией и концентрированием ультрафильтрацией: MWCO - пороговые значения молекулярной массы [1]

Извлечение RG-I является сложной задачей, поскольку традиционная экстракция пектина HG с использованием кислых горячих растворов (pH 1,5–3, 60–100 °C) в течение нескольких часов неэффективна. В этих условиях боковые цепи разрушаются. Более того, экстракция требует большого количества растворителя и высокого потребления энергии и воды. Новые технологии, такие как ультразвуковая и микроволновая экстракция, привлекли внимание исследователей для устранения ограничений традиционной экстракции [1].

Так как ультразвуковая экстракция (UAE) – это нетермический метод экстракции, использует высокочастотные звуковые волны для создания кавитационных пузырьков, которые разрушают растительные ткани, то при этом растворитель может легко проникать в клетки и способствовать высвобождению пектина. Известно исследование использования UAE для извлечения пектина из отработанной кожуры грейпфрута с применением HCl (pH 1,5) в качестве растворителя и получением выхода 23,49 % с содержанием RG-I на уровне 38,31 %.

Микроволновая экстракция (MAE, microwave-assisted extraction) – метод термической экстракции использует электромагнитные волны для быстрого нагрева образца, способствуя разрушению клеточных стенок и высвобождению пектина. Некоторые преимущества MAE по сравнению с обычным нагревом заключаются в однородном рассеивании энергии и быстром нагреве. MAE изучалась для экстракции пектина из жома сахарной свеклы в щелочных условиях (pH 13) при 90 °C в течение 120 минут, достигая выхода 23,4 %, богатого сахарами (60,09 %).

Применительно к комбинированному методу экстракции пектина RG-I из свекловичного жома SBP получены следующие оптимальные условия реализации последовательного UMAE (pH 4, 10 мин UAE, 157 °C MAE). Этап UAE сокращает время и температуру, необходимые для MAE, что приводит к более высокому извлечению POS (66,0 %), превосходя предыдущие исследования. Непрерывный DF снижает вязкость экстракта и повышает выход с более высокими MWCO мембранами. Этот подход к очистке дает высокоочищенный POS, при этом мембрана MWCO 3 кДа обеспечивает самую высокую концентрацию POS и несколько улучшенный общий выход. Эти очищенные пектины RG-I подходят для различных применений благодаря высокому содержанию метоксильных групп, молекулярной массе и чистоте.

Литература

1. del Amo-Mateos E. et al. Recovering rhamnogalacturonan-I pectin from sugar beet pulp using a sequential ultrasound and microwave-assisted extraction: Study on extraction optimization and membrane purification // *Bioresource Technology*. – 2024. – Т. 394. – С. 130263.
 2. Fernández-Delgado M. et al. Enhancement of industrial pectin production from sugar beet pulp by the integration of surfactants in ultrasound-assisted extraction followed by diafiltration / ultrafiltration // *Industrial Crops and Products*. – 2023. – Т. 194. – С. 116304.
 3. Грабишин А.С. О некоторых особенностях технологий производства пектина // *Новые технологии*. 2010. № 2. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/o-nekotoryh-osobennostyah-tehnologiy-proizvodstva-pektina> (дата обращения: 14.07.2024).
 4. Справочный документ по измерению и мониторингу круговой экономики и использованию данных для разработки политики. – Европейская экономическая комиссия ООН, Женева. – 2021. – 37 с.
-