

УДК 663.252.4

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ ОСАЖДЕНИЯ
ПЕКТИНОВ: ДАЛЬНЕЙШИЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ**

Филимонов Михаил Васильевич
канд. техн. наук
младший научный сотрудник
центра коллективного пользования
приборно-аналитического

Ильина Ирина Анатольевна
д-р техн. наук, профессор,
зам. директора по НИР

Мачнева Ирина Александровна
канд. с.-х., наук
ст. научный сотрудник

*Федеральное государственное бюджетное
научное учреждение «Северо-Кавказский
зональный научно-исследовательский
институт садоводства
и виноградарства», Краснодар, Россия*

Состав и свойства пектинов зависят от режимов процесса осаждения. С целью оптимизации технологии электроосаждения пектина нами была изучена кинетика электрокоагуляции пектиновых макромолекул в импульсном вращающемся электрическом поле. Проведено определение порога электрокоагуляции в зависимости от параметров электрического поля и других технологических режимов. Измерялись следующие параметры: напряжение на электродах, плотность тока, частота импульсов вращающегося электрического поля. Установлено, что при увеличении плотности тока интенсивность процесса осаждения увеличивается линейно. Определен порог электрокоагуляции в зависимости от концентрации пектина в растворе. Наиболее интенсивно процесс коагуляции происходит в пектиновых экстрактах с концентрацией выше 1,5%, наименьшая интенсивность этого процесса

UDC 663.252.4

**THE ELECTRO-CHEMICAL
TECHNOLOGY OF PECTIN
COAGULATION:
FURTHER RESEARCH**

Filimonov Mikhail
Cand. Tech. Sci.
Junior Research Associate
of Center of Collective Use
instrumental and analytical

Ilyina Irina
Dr. Sci. Tech., Professor
Deputy director for SRW

Machneva Irina
Cand. Agr. Sci.
Senior Research Associate

*Federal State Budget Scientific
Organization «North Caucasian
Regional Research Institute
of Horticulture and Viticulture»,
Krasnodar, Russia*

Composition and properties of pectin's depend on the mode of sedimentation. For optimization of technology of pectin electric sedimentation we studied the kinetics of electric coagulation of pectin macromolecules in the pulsed rotating electric field. A definition of the threshold of electric coagulation depending on the parameters of the electric field and other technological regimes. The following parameters were measured: the voltage on electrodes, the current density and pulse frequency of rotating electric field. It is established that the intensity of sedimentation process increases linearly when the current density increases. The threshold of electric coagulation depending on the pectin concentration in the solution is defined. The process of coagulation occurs the most intensively in the pectin extracts with above 1,5% concentration, this process occurs

– при концентрации 1,0%. Результаты исследований показали, что чем выше температура исходного модельного раствора, тем выше скорость коагуляции. Показано, что оптимальной является температура раствора до 23°C.

Установлено, что для начала коагуляции пектинов в растворах с низкой его концентрацией требуется создание более высокой напряженности поля и наоборот. Проведено изучение кинетики процесса электрофлокуляции. Результаты исследований показали, что продолжительность процесса электрокоагуляции-флокуляции пектиновых веществ составляет 60 минут. Установлено, что выход пектина увеличивается и достигает максимума при частоте импульсов вращающегося электрического поля 25 кГц, далее начинается снижение. Использование установленных закономерностей и технологических режимов позволило получать пектины с повышенной комплексообразующей способностью. Результаты исследований положены в основу разработки усовершенствованной технологии производства пектинов с использованием на стадии его осаждения метода коагуляции в импульсном вращающемся электрическом поле.

Ключевые слова: ПЕКТИН, ЭКСТРАКТ, КОАГУЛЯЦИЯ, ФЛОКУЛЯЦИЯ, ВРАЩАЮЩЕЕСЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ

the least intensively if the concentration is 1.0%. The results of research showed that if the temperature of the initial model solution is higher, the velocity of coagulation is higher too.

It is shown that the optimal temperature of solution is 23°. It is established that the beginning of pectin coagulation in the solutions with its low concentration requires of creation of a higher field voltage and on the contrary.

The kinetics of the process of electric flocculation is carried out. The results of study showed that the duration of the process of electric coagulation-flocculation of pectin substances is 60 minutes.

It is established that pectin going out increases and reaches its maximum at the frequency of the pulses of rotating electric field of 25 kHz, then it begins to decrease. The use of the established regularities and technological modes permitted to receive the pectin with high ability to form the complexes. On the results of research the improved technology for the pectin production using on the phase of sedimentation the method of coagulation in the pulsed rotating electric field is developed.

Key words: PECTIN, EXTRACT, COAGULATION, FLOCCULATION, REVOLVING ELECTRICAL FIELD

Введение. Одним из основных и важных свойств пектиновых веществ является способность его молекул связывать поливалентные катионы [1]. Состав и свойства пектинов во многом зависят от процесса осаждения [2, 3]. При применении вращающегося электрического поля при осаждении пектина из экстракта получаемый пектин обладает повышенными комплексообразующими свойствами [4-6]. Разрабатываемая нами технология осаждения пектиновых веществ в импульсном вращающемся электрическом поле основана на вращении молекул пектина, являющихся диполя-

ми, синхронно с электрическим полем, их дегидратации и коагуляции. При этом процесс необходимо проводить при определённых значениях рН, соответствующих изоэлектрической точке пектина в растворе.

С целью оптимизации технологии электроосаждения пектина была изучена кинетика процесса электрокоагуляции пектиновых макромолекул в импульсном вращающемся поле и проведено определение порога электрокоагуляции C_k в зависимости от параметров вращающегося импульсного электрического поля, концентрации кислых полисахаридов и других технологических режимов.

Обсуждение результатов. При исследовании процесса осаждения пектина измерялись следующие параметры: значение напряжения на электродах $U_э$; плотность тока, протекающего через раствор J , частота следования импульсов вращающегося электрического поля f , кГц.

Установлено, что при увеличении плотности тока интенсивность процесса осаждения увеличивается практически линейно [4-6]. Оптимальным является $J = 22 \text{ мА/см}^2$, так как дальнейшее увеличение тока, проходящего через раствор, приводит к необратимым процессам, связанным с изменением самой структуры макромолекул пектина и их конформацией в растворе.

В результате экспериментов определен порог электрокоагуляции в зависимости от концентрации пектина в модельном растворе (рис. 1).

Порог коагуляции рассматривается как мера устойчивости зелей: чем больше значение C_k , тем устойчивее коллоидная система. Установлено, что время начала коагуляции пектиновых веществ зависит от исходной их концентрации в растворе и с ее увеличением сокращается. Наиболее интенсивно процесс коагуляции происходит в пектиновых экстрактах с концентрацией выше 1,5% (начало коагуляции отмечено на 10 секунде), наименее интенсивно при концентрации 1,0% – на 15 секунде.

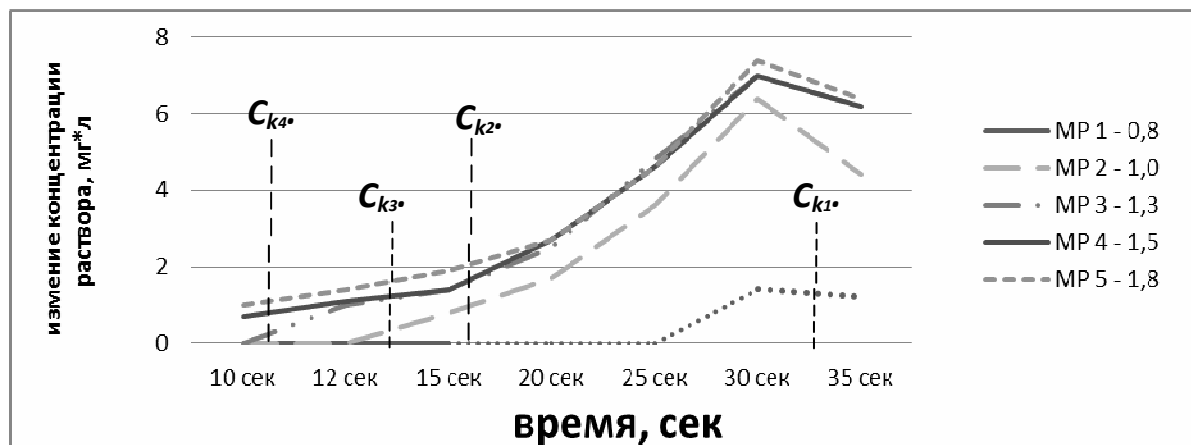


Рис. 1. Кинетические кривые электрокоагуляции пектинов в зависимости от исходной концентрации пектиновых веществ в растворе
 C_k – порог электрокоагуляции пектиновых веществ

Результаты исследований зависимости скорости коагуляции от температуры показали, что чем выше t исходного модельного раствора, тем выше скорость коагуляции [7]. При низких температурах осаждение протекает слабо, что обусловлено более высокой вязкостью раствора и большей скруткой макромолекул пектина. При $t \geq 30^\circ\text{C}$ скорость осаждения также падает, что связано с ростом средней кинетической энергии молекул, препятствующей образованию ассоциатов. Оптимальной является температура до 23°C .

В связи с тем, что процесс электроосаждения пектиновых веществ непосредственно происходит в приэлектродной области, изучена кинетика процесса в зависимости от напряженности поля U_3 (рис. 2). Установлено, что с его ростом увеличивается выход пектина. Определен порог электрокоагуляции (C_k) в зависимости от напряженности электрического поля и исходной концентрации пектина.

Для начала коагуляции пектинов в растворах с низкой его концентрацией требуется создание более высокой напряженности поля и наоборот. Так, C_k в экстракте с концентрацией пектина 1,8 % отмечен при $U_3 = 2,7 \text{ В/м}$, а с концентрацией 1,3 % – при 3,5 В/м.

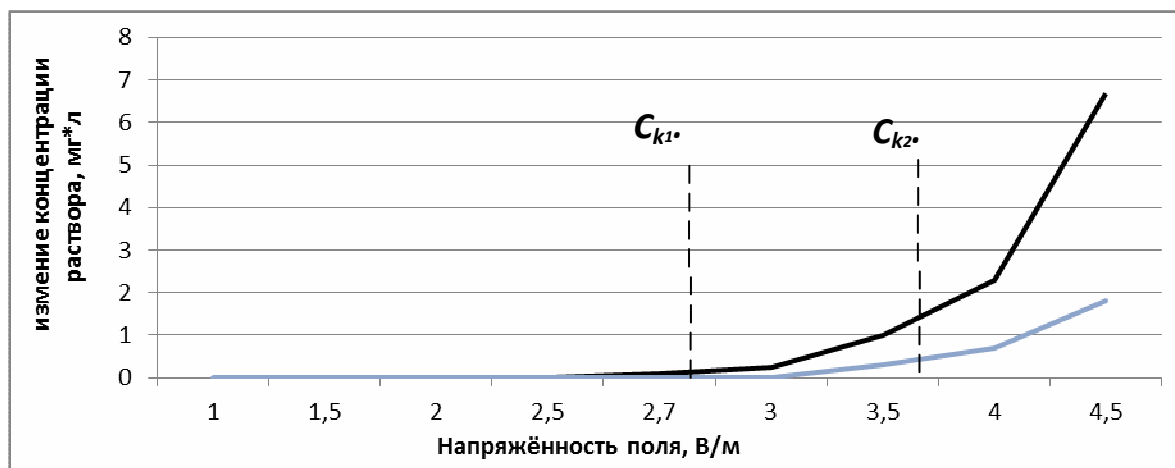


Рис. 2. Кинетические кривые электрокоагуляции в зависимости от напряженности электрического поля

C_{k1} – порог электрокоагуляции пектиновых веществ в МР – 1,3 %

C_{k2} – порог электрокоагуляции пектиновых веществ МР – 1,8 %

Так как пектиновый раствор является хорошим электролитом, со временем при прохождении тока через него наступает эффект поляризации электродов. Молекулы пектина, освободившись от гидратной оболочки, под действием однородного внешнего поля перемещаются в сторону электродов, где напряжённость поля выше. Возле электродов образуется слой пектина, создающий «обратный» ток в растворе, который со временем уравнивается с током, вызванным разностью потенциалов, приложенной к электродам извне. В этом случае наступает электростатическое равновесие, при котором электрические параметры остаются неизменными и процесс осаждения прекращается. Поляризация (экранировки) электродов ограничивает процесс осаждения пектина по времени воздействия электрического поля. Время наступления поляризации электродов составило не более 2 ч.

Время экранирования электродов зависит от электрических параметров и при увеличении тока через раствор до 600 мА сокращается до 1 часа [8]. Оптимальными с точки зрения интенсивности осаждения являются следующие технологические режимы: $t^{\circ} = 20\text{--}30^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1\text{--}2$ ч.

Считается, что порогом коагуляции является момент изменения концентрации осаждаемого вещества в единицу времени, а порогом флокуляции – значения изменения концентрации осаждаемого вещества в единицу времени в момент начала образования флокул. В связи с этим проведен ряд исследований по изучению кинетики не только процесса коагуляции, но и процесса электрофлокуляции.

Результаты исследований показали, что продолжительность процесса электрокоагуляции-флокуляции пектиновых веществ из пектиновых экстрактов составляет 60 минут. Начало образования фракций пектина в пектиновом экстракте из яблочной мезги Э₁ (содержание пектиновых веществ 1,0 %) происходит на 25 секунде, а в экстрактах, полученных из яблочной кожуры Э₂ (содержание пектиновых веществ 1,95 %), – на 45 секунде. Порог электрофлокуляции пектина в экстракте Э₁ наступает на 47 секунде после начала работы генератора, в то время как в экстракте Э₂ – в начале 2 минуты.

Пектин, осаждённый из раствора, омыленного щёлочью, имеет предельно низкую степень этерификации. Наибольшая степень этерификации отмечена при рН раствора 7,0-8,5, однако уронидная составляющая коагулируемых пектинов была несколько ниже. Получение наиболее чистого пектина с Пч = 85,6 % отмечено при рН 7,0, соответствующем изоэлектрической точке пектина в растворе.

Ввиду того, что экстракты, выделяемые из различного пектиносо-державшего сырья, которые в отличие от модельных растворов содержат в своем составе помимо отрицательно заряженных пектиновых молекул диполи полифенольных веществ, аминокислот и других ионов, оказывающих существенное влияние на процесс коагуляции пектинов, проведено изучение процессов коагуляции пектинов из экстрактов, полученных путем гидролиза-экстрагирования пектина из яблочной мезги Э₁ и яблочной кожуры Э₂ сорта яблок Айдаред.

Максимальное количество осаждённого пектина (5,5г сухого пектина из 1 дм³ экстракта), в том числе на 1 см² площади приёмных электродов (55 мг против 34 при использовании яблочной мезги), достигается при осаждении из экстракта Э₂, выделенного из яблочной кожуры (табл.).

Аналитические характеристики молекул пектина в зависимости от частоты следования импульсов во вращающемся электрическом поле

Вид пектинового экстракта	Показатель	Частоты следования импульсов, кГц			
		f=15 кГц	f=20 кГц	f=25 кГц	f=30 кГц
Пектиновый раствор, экстрагированный из мезги	П _ч , %	67,1	60,9	45,2	37,3
	СЭ, %	43	37	31	35
Пектиновый раствор, экстрагированный из яблочной кожуры	П _ч , %	70	66,8	65,2	63,5
	СЭ, %	50	52	41	47

Максимальная уронидная составляющая осаждаемых пектиновых фракций достигается при частоте вращения поля 15 кГц. Чем ниже частота, тем в большей степени молекулы, обладающие высокой ММ, способны вступать в синхронное вращение с полем с последующим их осаждением. Балластные вещества с низкой молекулярной массой коагулируют при более высоких частотах [7]. Это наглядно прослеживается в выявленной закономерности уменьшения уронидной составляющей пектинов, осаждённых при более высоких частотах.

В целом пектины, осаждённые во вращающемся электрическом поле из пектиносодержащих экстрактов с различными значениями рН, имеют низкое содержание этерифицированных карбоксильных групп [9], а следовательно, и степень этерификации. Наиболее высокое содержание этерифицированных карбоксильных групп отмечено при рН экстракта 7,0 – 8,5, что объясняется достижением изоэлектрической точки, облегчающей процесс коагуляции пектина.

В ходе исследований определена зависимость средневязкостной молекулярной массы пектина от частоты следования импульсов вращающегося электрического поля. Анализ полученных результатов показал, что с ростом частоты следования импульсов вращающегося электрического поля наблюдается тенденция снижения молекулярной массы фракций высаживаемого пектина. Выход пектина увеличивается и достигает максимума при частоте следования импульсов вращающегося электрического поля 25 кГц. Далее начинается снижение, объясняющееся тем, что в омыленном экстракте относительно низкое содержание макромолекулярных структур, которые вступают в синхронное вращение с полем на данной частоте.

Использование установленных закономерностей и технологических режимов позволило получать пектины с повышенной комплексообразующей способностью. На рис. 3 показано сравнение комплексообразующей способности пектина, осаждённого в импульсном вращающемся поле и промышленного пектина, являвшегося исходным сырьём для приготовления модельных растворов.

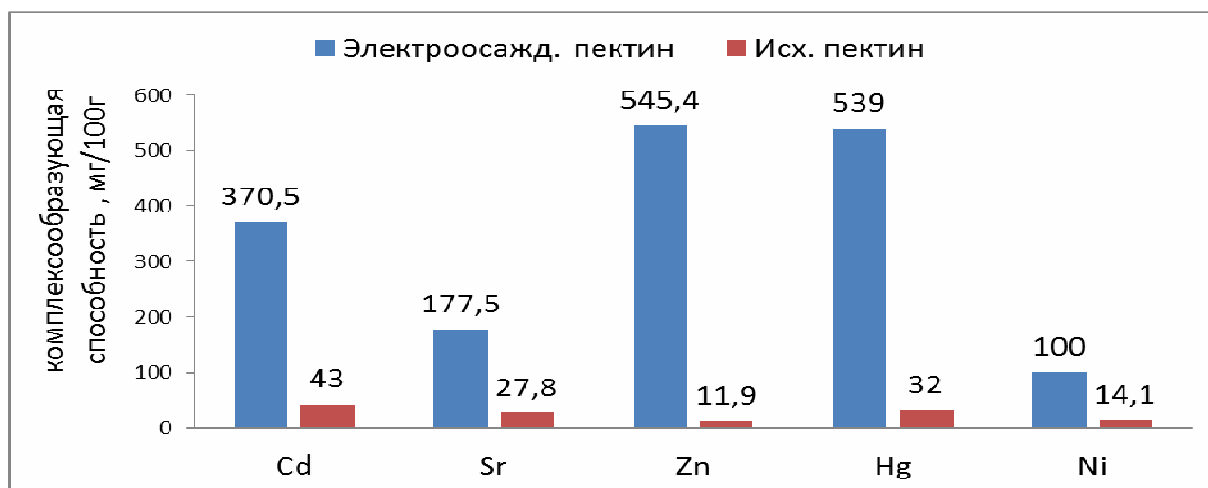


Рис. 3. Сравнение комплексообразующей способности пектинов по отношению к катионам поливалентных металлов

Данный результат объясняется тем, что этерифицированные карбоксильные группы пектиновой молекулы, омыляясь щёлочью, становятся способными к образованию валентных связей с катионами металлов. Часть β -гликозидных связей разрывается и с выделением фракций пектина с молекулярной массой 15000-25000 Да [10].

Заключение. Результаты проведенных экспериментальных исследований положены в основу разработки усовершенствованной технологии производства низкоэтерифицированных пектинов с использованием на стадии его осаждения метода коагуляции в импульсном вращающемся электрическом поле из омыленного пектинового экстракта. Технологическая схема производства яблочного пектина представлена на рис. 4.

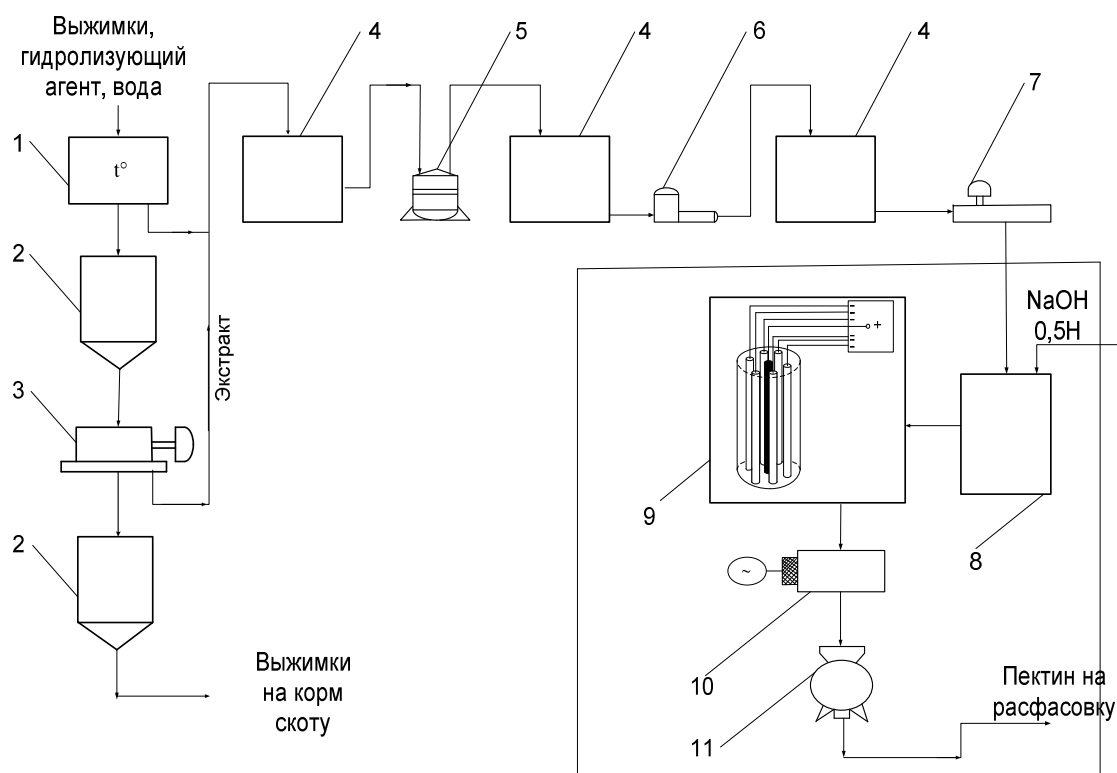


Рис. 4. Схема производства яблочного пектина из омыленного экстракта

- 1 – экстрактор, 2 – сборник, 3 – пресс, 4 – отстойник, 5 – сепаратор,
6 – фильтр, 7 – вакуум-выпарной аппарат, 8 – емкость для омыления,
9 – электрокоагулятор, 10 – сушилка, 11 – дробилка

По результатам проведенной научно-исследовательской работы нами разработаны:

- технологическая инструкция производства порошка пектинового низкоэтерифицированного методом электрохимического осаждения (ТИ 9169-011-00668034-2013);
- технические условия на порошок пектиновый низкоэтерифицированный комплексообразующий (ТУ 9169-010-00668034-2013).

Литература

1. Хатко, З.Н. Влияние рН процесса осаждения свекловичного пектина на показатели его качества / З.Н. Хатко, Л.В. Донченко // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 1999. – №1. – С. 22-23.
2. Шелухина, Н.П. Пектин и параметры его получения / Н.П. Шелухина, Р.Ш. Абаева, Г.Б. Аймухамедова – Фрунзе: Илим, 1987. – 108 с.
3. Khai, Ern Lee. Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: A review /Norhashimah Morad, Tjoon Tow Teng, Beng Teik Poh// Chemical Engineering Journal 203 (2012) 370–386.
4. Донченко, Л.В. Свойства пектиновых веществ / Л.В. Донченко, Н.С. Карпович, Г.И. Костенко и др. – Киев: Знание, 1992. – 33 с.
5. Patrick Drogui, Electrochemical removal of pollutants from agro-industry wastewaters/ M'elanie Asselin, Satinder K. Brar, Hamel Benmoussa. // Separation and Purification Technology 61 (2008) 301–310.
6. Kupchik, L. A. Effect of Electrosurface Properties of Pectin Substances on Their Sorption Capacity for Water and Heavy Metals /M. P. Kupchik,O.L. Alekseev and E.S. Bogdanov // Zhurnal Prikladnoi Khimii, 2007,Vol. 80, № 7, pp. 1109- 1112.
7. Богус, А.М. Свойства пектина, осажденного из раствора импульсным вращающимся электрическим полем. / А.М. Богус, А.Д. Ачмиз, Е.А. Красноселова // Вестник РАСХН. – 2002. – №6. – С. 80.
8. Мачнева, И.А. Кинетика процесса электрокоагуляции в импульсном вращающемся электрическом поле в зависимости от природы кислых полисахаридов / И.А. Мачнева, М.В. Филимонов, Н.В. Дрофичева // Известия вузов. Пищевая технология. – 2013. – № 2-3. – С. 45-47.
9. Филимонов, М.В. Влияние рН омыленного раствора пектина на его комплексообразующую способность при осаждении в импульсном вращающемся электрическом поле / М.В. Филимонов, А.М. Богус // Известия вузов. Пищевая технология. – 2012. – 6 с.: ил. – Библиогр. 4 назв. — Рус. — Деп. в ВИНТИ.

10. Ильина, И.А. Аналитические характеристики и комплексообразующие свойства коагулированных в импульсном вращающемся электрополе пектинов / А.М. Богус, М.В. Филимонов, И.А. Мачнева, Н.В. Дрофичева // Вестник Российской академии сельскохозяйственных наук. – 2013. – № 6. – С. 55-57.

References

1. Hatko, Z.N. Vliyanie rN protsessa osazhdeniya sveklovichnogo pektina na pokazateli ego kachestva / Z.N. Hatko, L.V. Donchenko // Izvestiya vysshih uchebnyh zavedeniy. Pischevaya tehnologiya. – 1999. – №1. – S. 22-23.

2. Sheluhina, N.P. Pektin i parametry ego polucheniya / N.P. Sheluhina, R.Sh. Abaeva, G.B. Aymuhamedova – Frunze: Ilim, 1987. – 108 s.

3. Khai, Ern Lee. Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: A review /Norhashimah Morad, Tjoon Tow Teng, Beng Teik Poh// Chemical Engineering Journal 203 (2012) 370–386

4. Donchenko, L.V. Svoystva pektinovyh veschestv / L.V. Donchenko, N.S. Karpovich, G.I. Kostenko i dr. – Kiev: Znanie, 1992. – 33 s.

5. Patrick Drogui, Electrochemical removal of pollutants from agro-industry wastewaters/ M'elanie Asselin, Satinder K. Brar, Hamel Benmoussa. // Separation and Purification Technology 61 (2008) 301-310.

6. Kupchik, L.A. Effect of Electrosurface Properties of Pectin Substances on Their Sorption Capacity for Water and Heavy Metals /M.P. Kupchik, O.L. Alekseev and E.S. Bogdanov // Zhurnal Prikladnoi Khimii, 2007, Vol. 80, № 7, pp. 1109-1112.

7. Bogus, A.M. Svoystva pektina, osazhdennogo iz rastvora impul'snym vraschayushimsya elektricheskim polem. / A.M. Bogus, A.D. Achmiz, E.A. Krasnoselova // Vestnik RASHN. – 2002. – №6. – S. 80.

8. Machneva, I.A. Kinetika protsessa elektrokoagulyatsii v impul'snom vraschayushemsya elektricheskom pole v zavmsimosti ot prirody kislyh polisaharidov / I.A. Machneva, M.V. Filimonov, N.V. Droficheva // Izvestiya vuzov. Pischevaya tehnologiya. – 2013. – № 2-3. – S. 45-47.

9. Filimonov, M.V. Vliyanie rN omylennoogo rastvora pektina na ego kompleksoobrazuyuschuyu sposobnost' pri osazhdenii v impul'snom vraschayushemsya elektricheskom pole / M.V. Filimonov, A.M. Bogus // Izvestiya vuzov. Pischevaya tehnologiya. – 2012. – 6 s.: il. – Bibliogr. 4 nazv. — Rus. — Dep. v VINITI.

10. Il'ina, I.A. Analiticheskie harakteristiki i kompleksoobrazuyushie svoystva koagulirovannyh v impul'snom vraschayushemsya elektropole pektinov / A.M. Bogus, M.V. Filimonov, I.A. Machneva, N.V. Droficheva // Vestnik Rossiyskoy akademii sel'skohozyaystvennyh nauk. – 2013. – № 6. – S. 55-57.