



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения**
К ПАТЕНТУ

(21) 96000274

(22) 25.03.96

(46) 14.11.98, Бюл.№3 (11)

(76) Мухиддинов З.К. (TJ)

(56) Патент Германии, №3041096, кл. В 01 D 31/00, 1982.

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ ПЕКТИНОВОГО ГИДРОЛИЗАТА И ПОЛУЧЕНИЕ ПЕКТИНОВОГО ГЕЛЯ

(57) Изобретение относится к области химии и технологии высокомолекулярных соединений, а именно: к очистке и концентрированию пектинсодержащей жидкости, получению пектинового геля из этой жидкости и может быть использовано в пищевой и медицинской промышленности.

Целью настоящего изобретения является получение очищенного пектина, увеличение производительности мембран и получение пективного геля.

Предложен способ очистки и концентрирования пектинсодержащего гидролизата путем диа-ультрафильтрации с применением мембран на основе полых волокон, пропускающих вещества с молекулярным весом 50 - 100 тыс. Дальтон. Способ получения пективного геля из раствора гидролизата может найти широкое применение в пищевой промышленности и медицине.

Изобретение относится к области химии и технологии высокомолекулярных соединений, а именно: к очистке и концентрированию пектинсодержащей жидкости, получению пектинового геля из этой жидкости и может быть использовано в пищевой и медицинской промышленности.

Известен способ получения свекловичного пектина, включающий ультрафильтрационное концентрирование пектинового раствора гидролизата с последующей диафильтрацией с использованием мембран, пропускающих вещества с молекулярным весом 30 тыс. Дальтон. Недостатком этого способа является то, что проведение диа-ультрафильтрации в концентрированном растворе, т. е. после ультрафильтрации, не эффективно из-за низкой производительности мембран. Обнаружено, что в концентрированном растворе пектиновые макромолекулы образуют межмолекулярные ассоциаты, которые связывают примесные вещества и тем самым препятствуют их диализу через мембраны.

Наиболее близким из известных способов очистки и концентрирования пектинового гидролизата является способ, который принят в качестве прототипа. Этот способ включает следующие операции: гидролиз-экстракцию пектина, фильтрацию раствора гидролизата, обесцвечивание раствора путем добавления к нему вспомогательных веществ, тонкую фильтрацию на фильтр-прессе, ультрафильтрацию с применением мембран, пропускающих вещества с молекулярным весом от 6 до 20 тыс. Дальтон и дальнейшее концентрирование раствора при пониженном давлении.

Недостатком этого способа является то, что при ультрафильтрационном концентрировании с использованием данных мембран не удастся одновременно очистить раствор

пектинового гидролизата от присутствующих в нем нейтральных полисахаридов и других низкомолекулярных веществ и достичь таким образом высокой производительности мембран по фильтрату. Кроме того, использование фильтрующих аппаратов под давлением (тонкая фильтрация), вспомогательных веществ для обесцвечивания и дополнительное концентрирование пектинового раствора усложняют технологические стадии производства пектина.

Пектиновый гидролизат в зависимости от условий гидролиза и вида растительного сырья может представлять собой смесь кислых и нейтральных полисахаридов различной молекулярной массы - от микрогелей до низкомолекулярных веществ. В его состав входят соли, красители и другие клеточные вещества. При концентрировании ультрафильтрацией в зависимости от условий среды (рН, $T^{\circ}\text{C}$) и концентрации кислых полисахаридов (пектинов) последние претерпевают различные конформации. Это, как правило, влияет на производительность аппарата и селективность ультрафильтрационных мембран по отношению к пектину, а также на степень его очистки. В связи с этим, при известном способе очистки в производстве пектина, возникают некоторые трудности, из-за которых не всегда можно получить очищенный пектин с высокими потребительскими свойствами, увеличить производительность мембран и их восстановление.

Целью настоящего изобретения является получение очищенного пектина, увеличение производительности мембран и получение пектинового геля.

Указанная цель достигается включением в технологический процесс дополнительной стадии — сепарации пектинового гидролизата для выделения микрогелей (пектинового геля), с использованием мембран на основе полиамида с большим диаметром пор, а именно поливолоконных мембран, пропускающих вещества с молекулярным весом 50 - 100 тыс. Дальтон, но селективно задерживающих кислые полисахариды. При этом процесс диафильтрационной очистки проводится в разбавленном растворе для полной очистки пектина от балластных веществ.

В соответствии с настоящим изобретением при нормальных условиях отфильтрованный от грубых частиц пектиновый гидролизат подвергают сепарированию для выделения пектинового геля при температуре, равной $10-70^{\circ}\text{C}$. Для полной очистки и обесцвечивания гидролизата перед ультрафильтрационным концентрированием проводят диафильтрацию. Процесс диа-ультрафильтрации ведут с применением мембран с полым волокном, селективно задерживающих кислые полисахариды. Концентрируют гидролизат в режиме ультрафильтрации при невысоких температурах и $P = 1.4 \text{ кгс/см}^2$ с линейной скоростью потока 0,2 - 0,9 м/сек. При этом рН раствора варьируют от 2,0 до 6,0. Концентрат направляют на распылительную сушку.

Обнаружено, что при концентрировании ультрафильтрацией в зависимости от материала мембран, условий среды и концентрации кислых полисахаридов, пектины ведут себя как макромолекулы большого размера. По химическому составу и структуре их можно разделить на две группы. К первой из них относятся в основном линейные полимеры, состоящие из полигалактуронанов (частично этерифицированных полигалактуроновых кислот) и представляющие чистый пектин. Вторые состоят из смеси кислых и нейтральных полисахаридов и представляют собой очень высокомолекулярные разветвленные полимеры (так называемые микрогели). Кроме того, в присутствии ионов многовалентных металлов первые также образуют микрогели. Эти пектиновые гели всегда могут присутствовать в растворе гидролизата и забивают поры фильтрующих материалов в процессе обесцвечивания, тонкой фильтрации и ультрафильтрации растворов, создавая тем самым множество неудобств в производстве пектина. Обнаружено также, что при охлаждении пектинового гидролизата до 20° микрогели адсорбируют примесные вещества, особенно красители, и легко удаляются из раствора путем центрифугирования. Дальнейшее охлаждение нежелательно, так как сам пектин может осаждаться. В зависимости от рН среды пектиновые макромолекулы приобретают различные конформации и заряды, а размер макромолекул в определенных условиях становится таким, что они не проходят через полиамидные мембраны с диаметром пор даже 0,2 мкм, пропускающих вещества со средним молекулярным весом до 200 тыс. Дальтон. Кроме того, на поведение пектиновых макромолекул влияет соотношение

свободных и этерифицированных карбоксильных групп галактуроновой кислоты и их степень ионизации. Это аномальное поведение пектиновых макромолекул, как правило, влияет на производительность аппарата и селективность ультрафильтрационных мембран по отношению к пектину, а также на степень его очистки. Следовательно, эффективность способа очистки и концентрирования пектинового гидролизата зависит от выбора материала мембраны и условий проведения диа-ультрафильтрации, т.е. когда заряд и форма пектиновых макромолекул препятствует прохождению через поры мембран и способствует прохождению балластных веществ.

В данном изобретении применяются ультрафильтрационные мембраны на основе полиамида с большим диаметром пор, а именно поливолоконные мембраны на основе ароматического полиамида ВПУ-50 и ВПУ-100, пропускающие вещества с молекулярным весом от 50 до 100 тыс. Дальтон. При оптимальных выбранных условиях эти мембраны, очевидно, приобретают положительный заряд, когда пектиновые макромолекулы имеют форму цилиндра с локальным отрицательным зарядом. В этом случае создаются условия для эффективной очистки пектиновых макромолекул от нейтральных полисахаридов, красящих и других низкомолекулярных веществ. Кроме того, когда процесс диафильтрации проводится до ультрафильтрации, то это позволяет очистить пектиновый гидролизат в разбавленном растворе в котором отсутствуют агрегаты. Причем, во-первых, очищенный пектиновый раствор легко концентрируется, а производительность мембран по фильтру при концентрировании возрастает в два и более раза по сравнению с известными решениями. Во-вторых, с включением стадии центрифугирования (сепарирования) удастся легко удалить гель, который, с одной стороны, мешает процессу диа-ультрафильтрации, с другой — может найти широкое применение в фармацевтической промышленности (основа для мазей, паст и др.), а также в микробиологии в качестве геля для приготовления питательных средств. В третьих, с применением предлагаемого способа исключаются из известной технологической линии стадии тонкой фильтрации, обесцвечивания и дополнительного концентрирования под вакуумом, где расходуется большое количество энергии.

Более того, необходимо также отметить простоту, гибкость и экологичность применяемой технологической линии производства, которая с успехом внедрена в условиях промышленности.

Сущность изобретения раскрываются в следующих примерах, (примеры 1,2,3), а для сравнения приводятся сравнительные примеры, выполненные в соответствии с прототипным способом (примеры 1а, 2а).

Пример 1. 560 г промытых яблочных выжимок заливают 14 л деминерализованной водой, устанавливают $\text{pH} = 1,8$ добавлением концентрированной соляной кислоты и проводят гидролиз при температуре, равной 85°C в течение 1 ч при перемешивании. Пектиновый гидролизат отделяют фильтрованием через фильтрующий материал. Отфильтрованные выжимки промывают водой, раствор гидролизата (18,0 л) сепарируют для выделения пектинового геля при температуре, равной 10°C . Выход геля составляет 13,5% от общего количества пектина. Гидролизат очищают диафильтрацией на диа-ультрафильтрационной установке с поливолоконными мембранами, которые пропускают вещества с молекулярным весом, равным 50 тыс. Дальтон, но селективно задерживают кислые полисахариды пектина. Диафильтрацию проводят добавлением водного раствора соляной кислоты с $\text{pH}=2,0$, поддерживая постоянный объем гидролизата. По мере очистки происходит возрастание производительности аппарата от $21,0 \text{ л/м}^2 \text{ ч}$ до $35,6 \text{ л/м}^2 \text{ ч}$. После достижения оптимальной производительности аппарата проводят концентрирование раствора в режиме ультрафильтрации. Производительность аппарата уменьшается в конце процесса и составляет в среднем $24,5 \text{ л/м}^2 \text{ ч}$. Получают 2,1 л очищенного концентрата. Сушат и получают 60,8 пектина. Чистота его 58%, степень желирования 145°SAG или 180°TB .

Пример 1а. В отличие от примера 1 19,0 л пектинового гидролизата отделяют от выжимок путем фильтрования через фильтрующий материал. К полученному фильтрату добавляют вспомогательное вещество (цеолит) в соотношении 0,5 % (масс.) и проводят тонкую фильтрацию на фильтре-прессе. Таким образом, очищенный пектиновый гидролизат подвергают ультрафильтрации с применением мембран на основе полых волокон, про-

пускающих вещества с молекулярным весом 8 тыс. Дальтон (ВПУ-15 - аналогично прототипному), при таких условиях, как описано в примере 1. Производительность аппарата в этом случае уменьшается от 27,6 л/м² ч до 8,2 л/м² ч. Получают 3,32 л концентрата. При пониженном давлении концентрат сгущают и сушат, получают 66 г пектина, чистота которого составляет 51 % со степенью желирования 120⁰SAG или 160⁰ ТБ.

Из сравнения примеров видно, что производительность аппарата и чистота пектина в примере 1 больше, чем в примере 1а. Кроме того, в примере 1 заменяются стадии тонкой фильтрации и обесцвечивания пектинового гидролизата на одну стадию — сепарацию, и при этом получается пектиновый гель, что является преимуществом предлагаемого способа.

Пример 2. 600 г промытых яблочных выжимок заливают 15 л деминерализованной водой и концентрированным раствором соляной кислоты и устанавливают pH = 1,8. Гидролиз проводят при температуре, равны 85⁰С в течение 1 ч при перемешивании. Гидролизат фильтруют через фильтрующий материал, сепарируют при температуре, равной 20⁰С. Выход геля составляет 12,0 % от общего количества пектина, далее нейтрализуют добавлением NH₄OH до pH = 3,0. Полученный таким образом гидролизат (17,5 л) диафильтруют на диа-ультрафильтрационной установке с поливолоконными мембранами, пропускающими вещества с молекулярным весом, равным 100 тыс. Дальтон, путем добавления деминерализованной воды. По мере очистки производительность аппарата возрастает от 28,6 л/м²ч до 49,3 л/м²ч. Раствор концентрируют ультрафильтрацией при pH= 3,3-3,5 и p= 1,4 кгс/см². Производительность аппарата в процессе концентрирования уменьшается от 49,3 л/м²ч до 25,6 л/м² ч. Получают 1,5 л очищенного концентрата, сушат и получают 57,0 г пектина, где чистота полученного продукта 76,0%, степень желирования 210⁰SAG или 240⁰ ТБ.

Пример 2а. Пектиновый гидролизат из яблочных выжимок получают при условиях, описанных выше. К полученному фильтрату добавляют 0,5 % (масс.) цеолита и проводят тонкую фильтрацию на пресс-фильтре. Гидролизат нейтрализуют добавлением разбавленного раствора NH₄OH до pH=3,5. Полученный таким образом гидролизат (24,0 л) подвергают ультрафильтрации с применением ультрафильтрационных мембран на основе полых волокон (ВПУ-15) при комнатной температуре и p=1.4 кгс/см². При этом производительность аппарата уменьшается от 30,7 до 14,2 л/м²ч.

Результаты эксперимента в этом примере хуже, чем в примере 2. Но в то же время они превосходят результаты, полученные в сравнительном примере 1а. Кроме того, применение диа-ультрафильтрации позволяет получить концентрированный раствор пектина и при этом необходимость дополнительного его концентрирования отпадает.

Пример 3. 18,0 л отфильтрованного пектинового гидролизата, полученного как в примере 2, сепарируют при температуре, равны 70⁰С. Выход геля составляет 5,0% от общего количества пектина. Нейтрализуют добавлением NH₄OH при pH=6,0 с применением поливолоконных мембран, пропускающих вещества с молекулярным весом 100 тыс. Дальтон, p=1,4 кгс/см². Производительность аппарата при диафильтрации раствора увеличивается от 30,8 до 52,6 л/м²ч. Раствор концентрируют в режиме ультрафильтрации и получают 1,5 л очищенного концентрата. Сушат и получают 34,0 г пектина. Чистота пектина в нем составляет 57,0%, а степень желирования его равна 130⁰SAG или 170⁰ ТБ.

Таким образом, из данного примера следует, что с увеличением pH раствора производительность аппарата резко увеличивается, однако в этих условиях потеря пектина больше, часть его проходит через мембрану из-за уменьшения гидродинамического объема пектиновых макромолекул и уменьшения плотности заряда на поверхности полиамидных мембран.

Результаты эксперимента приведены в нижеследующей таблице.

Таблица

№ при- мера	Предлагаемый способ			Известный способ		
	Производи- тельность аппа-	Чистота пектина,	Степень же- лирования,	Производи- тельность ап-	Чистота пектина,	Степень же- лирования,

	рата, $Q_{\text{ср}}$, л/м ² ч	%	°SAG	парата, $Q_{\text{ср}}$, л/м ² ч	%	°SAG
1	24,5	58,0	145	17,5	51,0	120
2	37,0	76,0	210	22,0	68,0	190
3	40,0	57,0	130	-	-	-

Таким образом, в отличие от известного способа очистки пектинсодержащей жидкости, предлагаемый способ позволяет полностью очистить гидролизат от нейтральных полисахаридов и других низкомолекулярных веществ с одновременным улучшением качества пектина и повышением производительности ультрафильтрационного аппарата. Кроме того, исключается дополнительное концентрирование пектинового гидролизата на вакуум-выпарной установке, что говорит об эффективности использования диа-ультрафильтрации при очистке и концентрировании пектинового гидролизата. Наконец, с применением стадии сепарирования в данном способе исключаются две сложные стадии в производстве - тонкая фильтрация и обесцвечивание раствора гидролизата, а также становится возможным получение еще одного продукта в производстве пектина — пектинового геля.

Формула изобретения

Способ очистки пектинового гидролизата и получения пектинового геля из него, включающий фильтрацию, ультрафильтрацию, **отличающийся** тем, что отфильтрованный пектиновый гидролизат сепарируют при температуре, равной 10 – 70°С для выделения пектинового геля и перед ультрафильтрацией подвергают диа-ультрафильтрационной очистке в разбавленном растворе при рН от 2,0 - 6,0 с применением мембран, пропускающих вещества с молекулярным весом 50 - 100 тыс. Дальтон, но селективно задерживающих кислые полисахариды пектинов.