

УДК 664.1

*І.В. Попова, О.І. Майборода, Н.Ю. Зінченко, Н.О. Клименко***ГІДРОЛІЗ ІНУЛІНУ ЗА ДОПОМОГОЮ ЛИМОННОЇ КИСЛОТИ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ФРУКТОЗО-ОЛІГОСАХАРИДНИХ ПРОДУКТІВ ХАРЧОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ****Національний університет харчових технологій, м. Київ**

Досліджено процес гідролізу інуліну лимонною кислотою для потреб харчової промисловості. Вибір лимонної кислоти як каталізатора процесу гідролізу зумовлений її відносно м'якою дією на рослинні об'єкти при нагріванні, що забезпечує перебіг гідролізу полісахариду, але не приводить до утворення помітної кількості побічних продуктів. Поточний контроль процесу здійснювали за допомогою визначення редуруючих речовин (РР) у добутих продуктах і тонкошарової хроматографії в закріпленому шарі. Загальний вміст вуглеводів і вуглеводний склад продуктів визначали також із допомогою високоефективної рідинної хроматографії. Для визначення оптимальних режимів процесу гідролізу вивчено залежності (за фіксованого значення 30% вихідної концентрації цикорію в суспензіях) повноти гідролізу від кількості доданої лимонної кислоти, температури та тривалості процесу. В усіх випадках спостерігалось зростання вмісту РР в гідролізатах відповідно зростанню діючих факторів ($C_{к-ти}$, t , τ) до оптимальних значень, вище яких інтенсифікувалися побічні реакції. Встановлено оптимальні режими гідролізу інуліну ($C_{к-ти}=0,8\%$, $t=65^\circ$, $\tau=120$ хв) та для порошку сушеного цикорію ($C_{к-ти}=0,9-1,0\%$, $t=65^\circ$, $\tau=120$ хв). На основі визначених оптимальних параметрів гідролізу цикорної сировини лимонною кислотою розроблено технологічну схему одержання фруктозо-олігосахаридних продуктів зі збереженням у кінцевому продукті максимальної кількості цінних мінеральних та органічних компонентів цикорію.

Ключові слова: інулін, гідроліз, олігосахариди, лимонна кислота, цукрозамінники.

Вступ

Сучасна наука про харчування вимагає нових підходів до формування раціону людини в умовах сучасної цивілізації. До таких задач, перш за все, слід віднести створення технологій якісно нових безпечних харчових продуктів зі спрямованою зміною хімічного складу, які мають відповідати потребам різних вікових і соціальних груп населення і мати лікувально-профілактичні функції [1,2].

У виробництві цукристих речовин таким одним із шляхів розвитку технологій продуктів оздоровчо-профілактичного призначення може стати виробництво замінників цукру вуглеводної групи.

Тенденція до заміни сахарози іншими сполуками пов'язана з її високою питомою енергоємністю та легким засвоюванням, що при підвищених нормах вживання (в тому числі у вигляді цукровмісних продуктів – цукерок, варення шоколаду та ін.), особливо при низькій

фізичній активності, може привести до тяжких порушень вуглеводного та жирового обміну та сприяти розвитку захворювань, пов'язаних з надлишковою калорійністю раціону (цукровий діабет, атеросклероз тощо), а також є одним із патогенних факторів карієсу зубів.

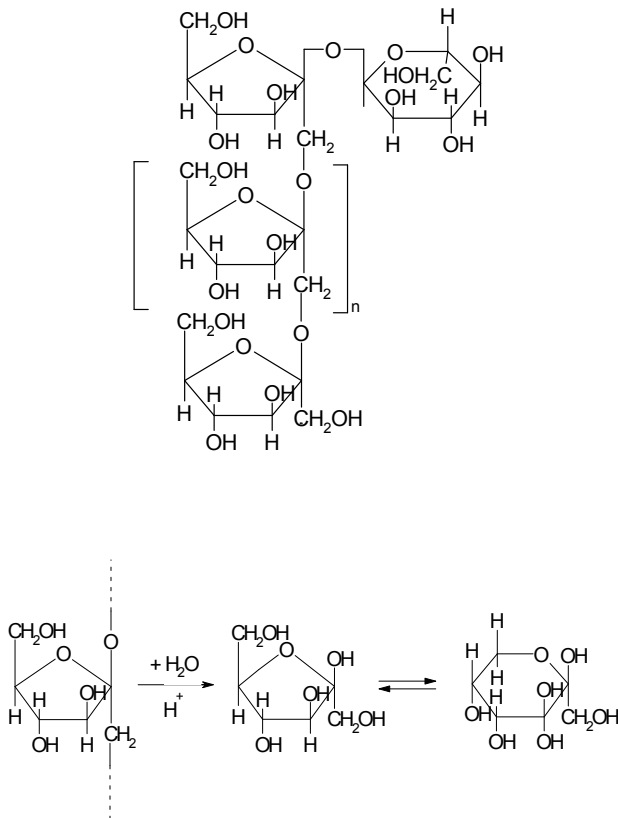
Тому актуальним є розроблення вітчизняних продуктів харчування лікувально-профілактичного призначення на основі місцевої рослинної сировини, зокрема тих що містять полісахарид інулін. Важливим напрямом таких розробок є промислове перероблення коренеплодів цикорію, багатого на велику кількість цінних біологічно активних сполук протекторної та пребіотичної дії – з метою добування фруктозо-олігосахаридних сиропів для подальшого застосування у виробництві продукції оздоровчого харчування.

Всі вищезазначені властивості має рослинна сировина коренеплодів цикорію, яка окрім високого вмісту полісахариду інуліну, високо-

технологічна у процесах добування харчових продуктів профілактичного призначення [3,4].

Теоретична частина

Фруктофуранозні ланки молекули інуліну сполучені $\beta,2 \rightarrow 1$ глікозидними зв'язками, що зумовлює відносно легке розщеплення зв'язку. За мірою розриву глікозидних зв'язків в процесі гідролізу відбувається деполімеризація молекул інуліну й утворюються менші фрагменти – інулоолігосахариди і мономер – фруктоза. При цьому фруктоза, яка вивільнюється з полімерного ланцюга, перетворюється з нестійкої фуранозної форми в більш стійку піранозну. Енергія активації розкладу фруктози в середовищах з $\text{pH} < 3$ складає 93 кДж/моль, а в середовищах з $\text{pH} < 4$ – 77,1 кДж/моль, що значно менше за відповідні показники для глюкози та сахарози. Зважаючи на незначну термостабільність фруктози, при виконанні гідролізу слід мати на увазі, що тривалі технологічні стадії (наприклад, уварювання сиропів) слід здійснювати за можливо нижчих температур (бажано не вище 65°).



Таким чином, гідроліз інуліну є одним із альтернативних шляхів добування фруктози, а також полімергомологів інуліну нижчого ступе-

ня полімеризації. кислотний гідроліз за високих температур в сильнокислому середовищі є малоефективним з точки зору втрат вихідного біополімеру на побічні процеси.

Тому треба шукати такі умови гідролізу, в яких були би максимально пригнічені або неможливі побічні процеси, що приводять до утворення значної кількості побічних продуктів, тобто до забруднення гідролікатів і значної втрати вуглеводів порівняно з вихідною кількістю. Застосування органічних кислот як каталізаторів гідролізу повинне мати низку переваг порівняно з мінеральними з точки зору пом'якшення умов процесу за рахунок буферної дії, комплексотворення тощо.

Для добування фруктозо-олігосахаридних сиропів, збагачених комплексом протекторних, біологічно-активних речовин і харчовими волокнами рослинної сировини (коренеплодів цикорію), досліджували перебіг гідролізу рослинної сировини цикорію у вигляді подрібнених свіжих коренеплодів, а також порошоків сушеного цикорію виробництва Славутського цикорієсушильного заводу. Гідроліз здійснювали за допомогою харчової лимонної кислоти у суспензії цикорію (як свіжих коренеплодів, так і порошоків) при нагріванні.

Вибір лимонної кислоти як каталізатора процесу гідролізу був зумовлений, по-перше, її відносно м'якою дією на рослинні об'єкти при нагріванні, що забезпечує перебіг гідролізу полісахариду, з одного боку, але не приводить до утворення помітної кількості побічних небажаних продуктів, з іншого боку [5–7]. По-друге, цільовим призначенням використання добутих фруктозо-олігосахаридних сиропів було їх застосування у виробництві напоїв та морозива, в рецептурах яких передбачене додавання лимонної кислоти. Тому застосування цієї кислоти для здійснення гідролізу не потребувало подальшого відокремлення каталізатора з утвореного фруктозо-олігосахаридного продукту, тобто виключало стадію додаткового очищення продукту. Крім того, виробничниками Славутського цикорієсушильного заводу було помічено, що додавання лимонної кислоти в різні вуглеводмісні продукти та сиропи перешкоджає їх кристалізації. Це явище вимагає спеціального дослідження, але можна припустити, що в цьому відіграє роль здатність лимонної кислоти утворювати добре розчинні комплекси з вуглеводами.

Експериментальна частина

В першій частині дослідження вивчали

кінетику гідролізу інуліну в слабкокислому середовищі (рН 3,5–4,5) при 70–90°C. Для дослідів готували 15%-ові розчини інуліну на цитратно-фосфатному буферному розчині. Результати дослідів свідчили, що у слабкокислому середовищі за зазначених температур гідроліз інуліну відбувається найбільш інтенсивно в розчинах з рН 3,5. Залежність ІгС (де С – концентрація утворюваних РР) від тривалості процесу задовільно апроксимується рівнянням прямої, що притаманне реакціям першого порядку. В другій частині дослідження були змінені параметри концентрацій рослинної сировини, що містить полісахарид інулін, лимонної кислоти та температури.

Результати та їх обговорення

Для визначення оптимальних режимів процесу гідролізу при каталітичній дії лимонної кислоти нами були вивчені такі залежності (за фіксованого значення вихідної концентрації цикорію в сумішах, що дорівнювала 30% у суспензіях порошків):

а) залежність повноти гідролізу (за вмістом РР) від кількості доданої лимонної кислоти (за сталих значень температури та тривалості процесу);

б) залежність повноти гідролізу від температури (за сталих значень тривалості процесу і фіксованої вихідної кількості лимонної кислоти);

в) залежність повноти гідролізу від тривалості процесу (за сталих значень температури і фіксованої вихідної кількості лимонної кислоти).

Було встановлено, що як для кашки подрібнених свіжих коренеплодів, так і для порошку цикорію збільшення кількості доданої лимон-

ної кислоти в межах до 0,4% (до взятого в реакцію цикорію) приводить до пропорційного зростання виходу РР в утвореному продукті. Зростання відсоткового вмісту лимонної кислоти вище 0,4% на графіку відображається відхиленням від прямо пропорційної залежності та приводить до горизонтальної ділянки, початок якої відповідає оптимальному значенню кількості доданої лимонної кислоти. Подальше збільшення відносного вмісту кислоти відображається деяким відхиленням кривої до осі абсцис, що може пояснюватись інтенсифікацією побічних процесів під впливом надлишкової кількості кислоти, що приводить до розкладу утвореної фруктози та вторинних взаємодій.

Залежність вмісту РР у гідролізатах цикорію від температури, за якої здійснюється гідроліз, відображається кривою з чітко вираженим максимумом. Цей пік на кривій відповідає оптимальній температурі процесу. Наприклад, на рис. 1 наведена залежність вмісту РР у гідролізатах від температури для сушеного порошку цикорію за сталої тривалості процесу ($\tau=120$ хв) і вихідного вмісту лимонної кислоти – 0,9% (а) та 1,0% (б).

За температур нижчих за оптимальну, тобто 65°C, гідроліз відбувається досить повільно, а вище 65°C вихід РР спадає за рахунок розкладу фруктози та інтенсифікації побічних процесів. Як видно з рис. 2, на якому наведено приклад залежності вмісту РР у гідролізатах цикорію від тривалості гідролізу за сталої температури (яка є оптимальною) та фіксованих вихідних значень вмісту лимонної кислоти, збільшення тривалості гідролізу до певного оптимального значення (за даних умов це 120 хв) приводить до зростання відносного вмісту РР. Подальше зростання три-

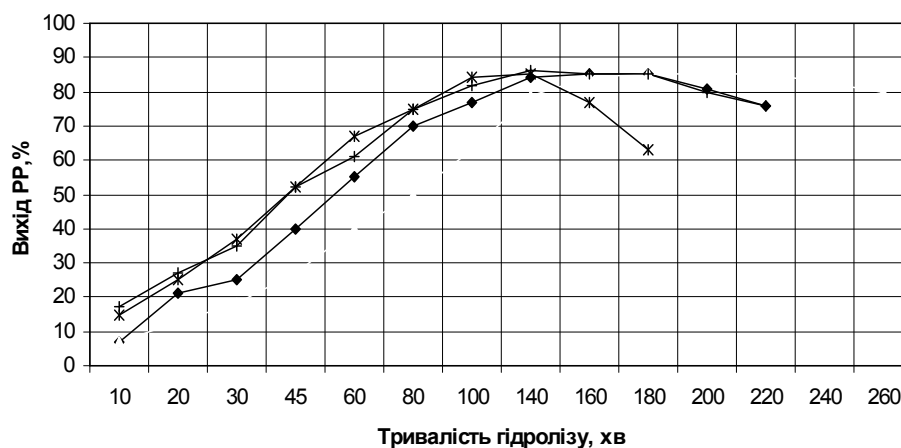


Рис. 1. Залежність вмісту РР у гідролізатах від температури для сушеного порошку цикорію за сталої тривалості процесу ($\tau=120$ хв) і вихідного вмісту лимонної кислоти – 0,9 та 1,0%

валості оброблення відображається на графіку відхиленням кривої залежності до осі абсцис – за рахунок розкладу цільової сполуки та вторинних процесів.

Таким чином, у результаті дослідження вмісту редуруючих речовин у гідролізатах цикорію при каталітичній дії лимонної кислоти були встановлені такі оптимальні режими процесу гідролізу: для стертих свіжих коренеплодів кількість доданої лимонної кислоти становила 0,8%, температура – 65°C, тривалість гідролізу – 120 хв; для суспензій порошоків сушеного цикорію (30 г порошку цикорію на 100 г суспензії), відповідно, кількість доданої лимонної кислоти становила 0,9–1,0%, температура – 65°C, тривалість гідролізу – 120 хв.

Грунтуючись на промислових вимогах і потребах сучасної харчової промисловості та виходячи зі здійснених досліджень, було запропоновано принципові технологічні схеми добування фруктозо-олігосахаридного сиропу із свіжих коренеплодів та із порошку сушеного цикорію. Основною вимогою до створення технології вважали можливість використання для виробництва сиропів вже існуючого обладнання, призначеного для виробництва цукру та крохмальної патоки. Також була поставлена задача зберегти у готовому продукті максимально можливу кількість мікроелементів, які мають оздоровчо-профілактичну дію та найбільш повно вилучити фруктозу та її найближчі полімергомологи – фруктоолігосахариди.

Згідно з запропонованою технологічною схемою (рис. 3), сік, добутий шляхом перетирання коренеплодів на відцентрових тертках, які використовують для перетирання картопляних бульб у крохмальному виробництві, і подальшого центрифугування цикорної кашки на центри-

фугах безперервної дії, піддається обробці лимонною кислотою у кількості 0,8–1,0% до маси переробленого цикорію. При переробленні сушеного цикорію порошок замочують у співвідношенні 30 частин порошку цикорію на 70 частин води і подають у реактор гідролізу з лимонною кислотою. При цьому відбувається гідроліз інуліну з утворенням фруктози і фрукто-олігосахаридів. Після реактора гідролізований сік подається на вакуум-фільтри для відокремлення осаду, утвореного речовинами колоїдного ступеня дисперсності. Далі фільтрат подається на освітлення активованим вугіллям, фільтрується, а потім згущується на плівкових вакуум-апаратах системи Віганда до вмісту сухих речовин 80–85%, що запобігає розмноженню мікроорганізмів у готовому продукті. Одержаний сироп має доброякісність 92-94%, у такому вигляді він і фасується у неіржавіючу тару.

Гідроліз інуліну проводять у реакторах з мішалкою при температурі не більше 65°C впродовж 120 хвилин; це зумовлено необхідністю запобігання переходу в гідролізат речовин колоїдного ступеня дисперсності [8,9]. Як каталізатор пропонується використовувати лимонну кислоту в кількості 0,8% до маси переробленого цикорію. При цьому рН реакційної суміші зменшується до 3,0. Вибір лимонної кислоти для прискорення процесу гідролізу зумовлений тим, що при цьому не відбувається різкого падіння рН, що, у свою чергу, може провокувати небажане утворення комплексів білкових речовин з вивільненою фруктозою. Ще одним фактором вибору лимонної кислоти є те, що її залишок у кількості 0,02%, який лишається у гідролізаті, цілком безпечний для використання в подальшому виробництві харчових продуктів і не потребує додаткового виведення з гідролізованого

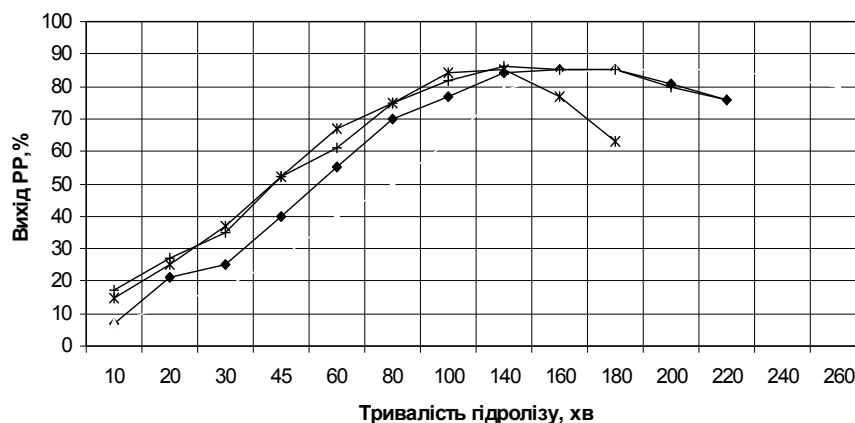


Рис. 2. Залежності вмісту редууючих речовин у гідролізатах цикорію від тривалості гідролізу за сталої температури (яка є оптимальною) та фіксованих вихідних значень вмісту лимонної кислоти

соку, – на відміну від відомих способів гідролізу ферментами і мінеральними кислотами. Навпаки, в низці випадків подальшого застосування добутого гідролізату, наприклад, у виробництві безалкогольних освіжаючих напоїв або холодних чаїв, наявність лимонної кислоти є бажаною.

Сік потрапляє на колону з активованим вугіллям, де відбувається додаткове освітлення. Після контрольної механічної фільтрації гідролізат подається на випарну станцію де упарюється до стану сиропу. Сухі речовини сиропу повинні становити біля 85%. Виходячи з цього, пропонується використання сучасних плівкових вакуум-апаратів системи Віганда, які дозволяють з достатньо великою швидкістю здійснити процес випаровування (рис. 3).

Неодноразова перевірка вуглеводного складу сиропів, одержаних в результаті значної кількості дослідів, за допомогою вискоэффективної рідинної хроматографії довела, що в таких сиропх міститься 83–85% фруктози та 15–17% фруктоолігосахаридів до маси сухих речовин (тобто 85%) сиропів.

Висновки

Встановлено оптимальні умови гідролізу з метою добування фруктозо-інулоолігосахарид-

них продуктів: кількість лимонної кислоти – від 0,8 до 1,0% до маси цикорію, тривалість гідролізу – 120 хв при температурі 65°C. За таких умов гідроліз інуліну відбувається на 85%, у гідролізаті фруктоза складає 83–85%, а на інулоолігосахариди припадає 17–15%.

Розроблено технологічні схеми для перероблення свіжих коренеплодів і порошку сушеного цикорію. Апаратурне оформлення включає реактор гідролізу, фільтрувальну станцію з наливним перлітовим шаром і плівкову випарну станцію системи Віганда, що використовується в цукровому і крохмале-патоковому виробництві. У зв'язку з тим, що реакція середовища коливається від рН 3,5, а в реакційній колоні гідролізу – до рН 2,0 на стадії очищення іонітами, що зумовлено використанням для регенерації іонітів кислот і лугів, апаратуру і комунікації рекомендовано виготовляти з кислото- і корозійноопірних матеріалів.

Розроблені технологічні схеми перероблення свіжих коренеплодів і сушеного порошку цикорію пройшли успішні напівпромислові випробування на ВАТ «Славутський цикорієсушильний завод» м. Славута і були прийняті до впровадження у виробництво.

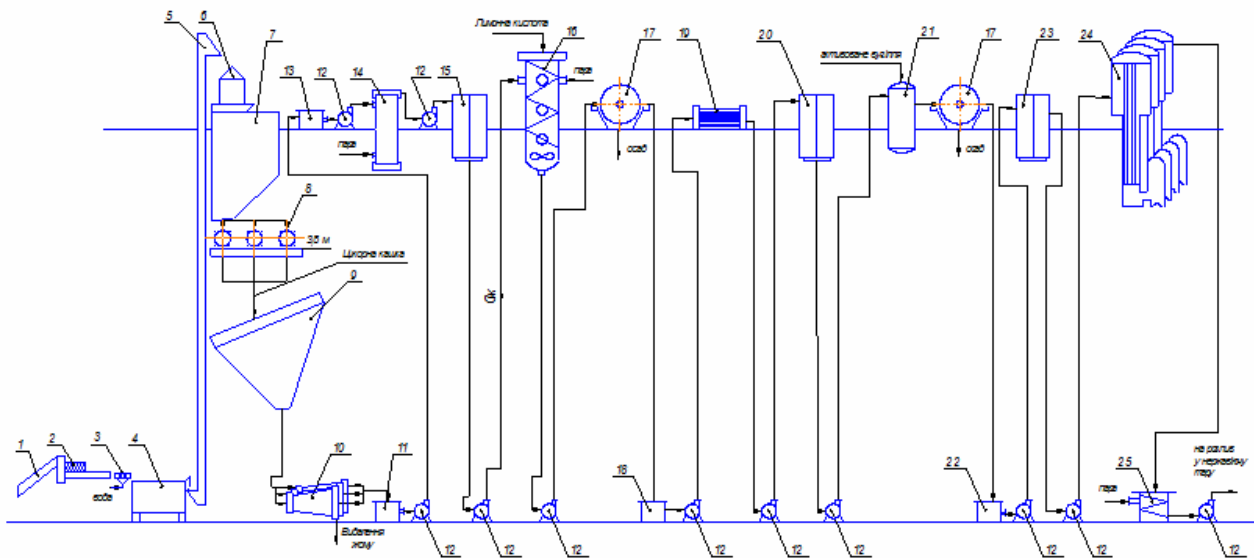


Рис. 3. Технологічна схема добування фруктозо-олігосахаридного сиропу з цикорію: 1 – гідротранспортер; 2 – каменувловлювач; 3 – водовідкремлювач; 5 – елеватор; 6 – ваги; 7 – бункер; 8 – відцентрові тертки; 9 – бункер цикорної кашки; 10 – центрифуги безперервної дії; 11 – пульпоуловлювач; 12 – насос; 13 – збірник соку; 14 – решифер; 15 – мірник соку; 16 – реактор гідролізу з мішалкою; 17 – вакуум-фільтр з наливним перлітовим шаром; 18 – збірник гідролізованого соку; 19 – теплообмінника; 20 – мірники гідролізату; 21 – колона з активованим вугіллям; 22 – збірник з мішалкою; 23 – мірник; 24 – вакуум-апарат системи Віганда; 25 – збірник готової продукції з паровим підігрівом і мішалкою

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кочеткова А.А., Тужилкин В.И. Функциональные продукты: некоторые технологические подробности в общем вопросе // Пищевая промышленность. – 2003. – № 5. – С.8-10.

2. Левицкий А.П. Инулин – пища для бактерий, лекарство для людей. Одесса, 2003. – 28 с.

3. O-β-D-fructofuranosyl-(2→1)-O-β-D-fructofuranosyl-(2→1)-D-fructose, a product of the enzymic hydrolysis of the inulin from Cichorium intybus / De Bruyn A., Alvarez A.P., Sandra P., De Leenheer L. // Carbohydr. Res. – 1992. – Vol.235. – P.303-308.

4. Franck A. Technological functionality of inulin and oligofructose. // Brit. J. Nutr. – 2002. – V.87(2). – P.287-291.

5. Kim T.W., Yang K.S. Antioxidative effects of cichorium intybus root extract on LDL (low density lipoprotein) oxidation // Arch. Pharm. Res. – 2001. – Vol.24. – № 5. – P.431-436.

6. Пищевая химия (Углеводы, минеральные вещества, вода). / Траубенберг С.Е., Осташенкова Н.В., Вяльцева И.В., Кобелева И.Б. и др. – М.: Изд. комплекс МГУПП, 2003 – 122 с.

7. Ермолаев С.В., Кривовоз А.Г., Сидоренко А.Ю. Оптимальный режим приготовления инвертированных сахарных сиропов // Повышение эффективности работы свеклосахарного комплекса: Сб. докладов IV ежегодной международной практической конференции «Сахар-2004». – М.: Издат. комплекс МГУПП. – 2004. – С.170-172.

8. Дослідження взаємодії білкових речовин з вуглеводами у молочно-цикорних сумішах / Попова І.В., Фещенко Г.П., Лезенко Г.О., Поліщук Г.Є. // Наукові праці НУХТ. – 2005. – № 2. – Ч. I. – С.15-18.

9. Вагабов М.В., Мангуева З.М., Мурзаева П.Д. Оптимизация ферментативного процесса гидролиза инулина из топинамбура. // Вестник ДГТУ. – 2007. – № 12. – С.113-115.

Надійшла до редакції 19.01.2018

HYDROLYSIS OF INULIN USING CITRIC ACID FOR THE PREPARATION OF FRUCTOSE-OLIGOSACCHARIDE PRODUCTS OF FOOD INDUSTRY

I.V. Popova, O.I. Mayboroda, N.Yu. Zinchenko, N.O. Klimenko
National University of Food Technologies, Kyiv, Ukraine

We investigated the process of hydrolysis of inulin by citric acid for the use in food industry. The choice of citric acid as a catalyst of the hydrolysis process is determined by its relatively soft action on the plant objects during heating that provides the process of hydrolysis of a polysaccharide, but does not lead to the formation of a noticeable amount of by-products. The monitoring of the process was performed by the evaluation of reducing substances (RSs) in received products and by the thin-layer chromatography (TLC), in a fixed layer. The total content of carbohydrate substance and the composition of carbohydrates were determined by the high pressure liquid chromatography (HPLC). To identify optimum conditions of

the hydrolysis process, the dependences of the completeness of the hydrolysis on the amount of the added citric acid, temperature and the duration of the process were studied at a constant starting concentration of chicory in the suspensions (30%). In all cases, a growth of the concentration of the RSs in the product of inulin hydrolysis was observed which is associated with an increase in the direct factors while the optimal values have been achieved ($C_{acid}=0.8\%$, $t=65^{\circ}$, $t=120$ minutes); a further increase of these values results in side reactions. The optimal regime for the hydrolysis of dried chicory powder ($C_{acid}=0.9-1.0\%$, $t=65^{\circ}$, $t=120$ minutes) was also established by the experimental study and mathematical analysis of the obtained data. The production schemes were developed based on the determined optimal parameters of the hydrolysis of raw chicory materials by citric acid, which ensure a maximal amount of valuable mineral and organic components of chicory in the final product.

Keywords: inulin; hydrolysis; oligosaccharides; citric acid; sugar substitutes.

REFERENCES

1. Kochetkova A.A., Tuzhilkin V.I. Funktsional'nye produkty: nekotorye tekhnologicheskie podrobnosti v obshchem voprose [Functional products: some technological details in the general question]. *Pishevaya Promyshlennost*, 2003, no. 5, pp. 8-10. (in Russian).

2. Levitskiy A.P., Inulin – pishcha dl'ya bakterii, lekarstvo dl'ya l'yudei [Inulin as a food for bacteria and a medicine for humans]. Odessa, 2003. 28 p. (in Russian).

3. De Bruyn A., Alvarez A.P., Sandra P., De Leenheer L. Isolation and identification of O-β-D-fructofuranosyl-(2→1)-O-β-D-fructofuranosyl-(2→1)-D-fructose, a product of the enzymic hydrolysis of the inulin from Cichorium intybus. *Carbohydrate Research*, 1992, vol. 235, pp. 303-308.

4. Franck A. Technological functionality of inulin and oligofructose. *British Journal of Nutrition*, 2002, vol. 87, pp. S287-S291.

5. Kim T.-W., Yang K.-S. Antioxidative effects of cichorium intybus root extract on LDL (low density lipoprotein) oxidation. *Archives of Pharmacal Research*, 2001, vol. 24, pp. 431-436.

6. Traubenberg S.E., Ostashenkova N.V., Vial'tseva I.V., Kobleva I.B., *Pishevaya khimiya (Uglevody, mineral'nye veschestva, voda)* [Food chemistry: carbohydrates, minerals and water]. Complex MGUPP Publishers, Moscow, 2002. 122 p. (in Russian).

7. Ermolaev S.V., Krivovoz A.G., Sidorenko A.Yu., Optimalnyi rezhim prigotovleniya invertirovannykh sakharnykh siropov [Optimal cooking mode of inverted sugar syrups]. *Proceedings of the IV annual international conference «Sugar-2004»*. Russian Federation, Moscow, 2004, pp. 170-172. (in Russian).

8. Popova I.V., Feshchenko G.P., Lezenko G.O., Polischuk G.E. Doslidzhennya vzaemodii bilkovykh rehovyn z vuglevodamy u molochno-tsikornykh sumishchakh [Investigation of the interaction by the protein substances with carbohydrates in milk-chicory mixtures]. *Naukovi Pratsi NUKhT*, 2005, vol. 1, no. 2, pp. 15-18. (in Ukrainian).

9. Vagabov M.V., Manguева Z.M., Murzaeva P.D. Optimizatsiya fermentativnogo protsessha gidroliza inulina iz topinambura [Optimization by the enzymatic process of inulin hydrolysis from Jerusalem artichoke]. *Vestnik DGTU*, 2007, no. 12, pp. 113-115. (in Russian).