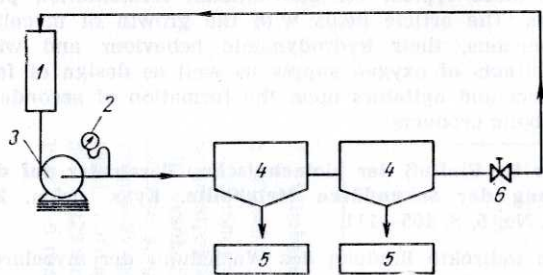


Ultrafiltračné zariadenie ako enzýmový reaktor na depektinizáciu roztokov

Ing. DAGMAR ZÁHORSKÁ, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Bratislava
Ing. STANISLAV KRČMÁR, CSc., Ing. PETER BROKEŠ, CSc., Výskumný ústav LIKO, Bratislava

ÚVOD

Ultrafiltrácia ovocných štiav okrem iných výhod (odstránenie nerozpustných a vysokomolekulárnych látok zo štiavy, odstránenie mikroorganizmov zo štiavy — studená sterilizácia štiavy) umožňuje tiež kontinuálnu pektolýzu ovocných štiav. Ak pridáme k ovocnej šťave pektolytický enzým a potom ju ultrafiltrujeme, ultrafiltračné zariadenie pracuje ako enzymatický reaktor. Membrány ultrafiltračného zariadenia zadržiavajú enzým a pektín, ale prepúšťajú do permeátu produkty pektolýzy — kyselinu galakturónovú a poprípade aj jej nižšie polyméry. Tak dostaneme prakticky dokonale pektolyzovaný permeát a navyše sa zmenší aj potrebné množstvo použitého pektolytického enzýmu, ktorý je takto možné používať až pokým sa vplyvom nepriaznivých faktorov nezdenaturuje.



Obr. 1. Schéma zariadenia na ultrafiltráciu

1 — zásobník, 2 — meranie tlaku-manometer, 3 — čerpadlo, 4 — tlaková komora, 5 — nádoba na odseparovanie vody, 6 — regulačný ventil

Experimentálna časť

Za účelom popisu priebehu pektolýzy v ultrafiltračnom zariadení uskutočnili sme niekoľko sérií pokusov kontinuálnej pektolýzy modelových roztokov pektínu na laboratórnom ultrafiltračnom zariadení (obr. 1). Pri týchto pokusoch bol objem pektolyzovaného roztoku udržiavaný na konštantnej hodnote 2 l. To znamená, že objem permeátu ultrafiltrácie obsahujúci len nízkomolekulárne produkty odbúravania pektínu bol pravidelne nahradzovaný rovnakým objemom modelového roztoku obsahujúceho vysokomolekulárny pektín v pôvodnej koncentrácii. Pri týchto pokusoch bol hodnotený vplyv viacerých faktorov na priebeh pektolýzy, a to vplyv:

1. koncentrácie enzýmu,
2. druhu enzýmu,
3. koncentrácie pektínu,
4. druhu pektínu,
5. rýchlosti cirkulácie pektolyzovaného roztoku.

Pri pokusoch boli odskúšané rôzne druhy ultrafiltračných membrán za účelom vyhodnotenia ich vhodnosti pre tento proces.

Samotný priebeh kontinuálnej pektolýzy v ultrafiltračnom zariadení bol sledovaný pomocou zmien charakteristických veličín, a to:

- priemernej permeability membrán \bar{P} (príp. objemu permeátu),
- stupňa odbúrania pektínu A v %,
- ich súčinom, tj. $\bar{P} \cdot A$, ktorý priebeh pektolýzy vystihuje súhrnne.

Priemerná permeabilita membrány je pre definovaný roztok pri rovnakom tlaku charakteristickou vlastnosťou membrány. Vypočítava sa zo vzťahu

$$\bar{P} = \frac{Q}{t \cdot a} \quad (\text{kg/m}^2 \cdot \text{h}),$$

kde Q je hmotnosť permeátu [kg],

t — doba trvania pokusu [h],

a — plocha membrány [m^2].

Pri kontinuálnej pektolýze v ultrafiltračnom zariadení je permeabilita membrán tým vyššia, čím vyšší je stupeň odbúrania pektínu. Je to dôsledok toho, že počas ultrafiltrácie sa molekuly pektínu, ktoré sú membránou zadržiavané, sústreďujú v jej tesnej blízkosti, čím vzniká jav polarizácie koncentrácie, ktorá má pri membránových procesoch všeobecne za následok zníženie permeability membrány, teda aj zmenšenie objemu produktu pektolýzy (permeátu) za jednotku času.

Stupeň odbúrania pektínu sa stanovuje pomocou Höpplerovho viskozimetra a vypočíta sa zo vzťahu:

$$A = \frac{t_a - t}{t_a - t_0} \cdot 100 \quad (\%),$$

kde t_a je doba pádu guľôčky v pektínovom roztoku bez prídavku enzýmu,

t — doba pádu guľôčky v pektínovom roztoku s enzýmom,

t_0 — doba pádu guľôčky v pufri.

V tabuľkách je udaný stupeň odbúrania pektínu v tých 2 litroch pektolyzovaného roztoku, ktoré sa nachádzali po skončení pokusu v ultrafiltračnom zariadení viacmenej ako zvyšok po reakcii. Stupeň odbúrania v produkte pektolýzy (permeáte) bol vždy vyšší ako 99,5 % a v tabuľkách nie je preto spomínaný.

Všetky pokusy kontinuálnej pektolýzy boli uskutočnené za rovnakých podmienok, a to pri teplote 25 °C, tlaku 0,5 MPa, ploche membrány 0,02 m^2 a všetky trvali 5 hodín. Závislosť priebehu kontinuálnej pektolýzy v ultrafiltračnom zariadení na koncentrácii pektolytického enzýmu je znázornená v tab. 1.

Vypočítaná koncentrácia pektolytického enzýmu podľa pektolytickej mohutnosti enzýmu je 0,124 kg Leozýmu na 1 m^3 1%ného roztoku pektínu, alebo 0,052 kg Pektotoetidínu na 1 m^3 1%ného roztoku pektínu. Pri pokusoch uvedených v tabuľke 1 bol použitý Leozým.

Tabuľka 1. Závislosť priebehu kontinuálnej pektolýzy na koncentrácii enzýmu

Koncentrácia enzýmu [kg/m ³]	Obsah permeátu [m ³]	Priemerná permeabilita \bar{P} [kg/m ² .h]	Stupeň odbúrania A [%]	$\bar{P} \cdot A$
0,062	0,93.10 ⁻³	9,13	82,93	757,15
0,124	0,897.10 ⁻³	8,97	86,19	773,12
0,186	1,043.10 ⁻³	10,43	88,22	920,13
0,248	1,052.10 ⁻³	10,52	91,18	959,20

Podmienky: druh enzýmu: Leozym
konc. pektínu: 1 %
cirkulácia: 0,08 m³/h
druh membrány: X-30-25-20

Tabuľka 2. Závislosť priebehu kontinuálnej pektolýzy na koncentrácii pektínu

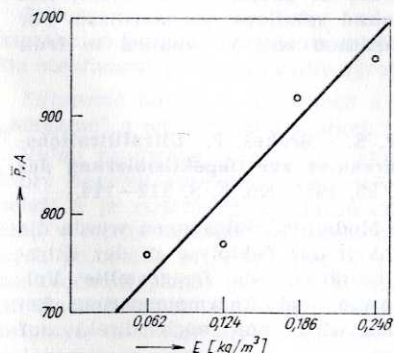
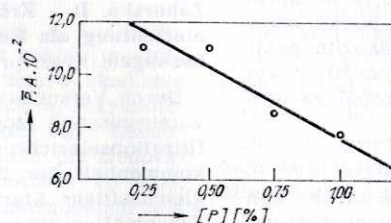
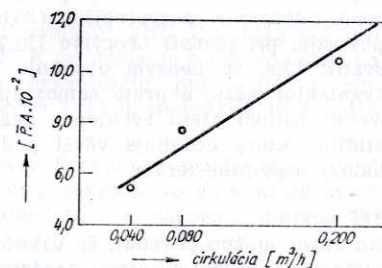
Koncentrácia pektínu [%]	Objem permeátu [m ³ .10 ³]	Priemerná permeabilita \bar{P} [kg/m ² .h]	Stupeň odbúrania A [%]	$\bar{P} \cdot A$
0,25	1,666	16,66	61,53	1108,4
0,50	1,430	14,30	77,42	1107,1
0,75	1,023	10,23	83,70	856,2
1,00	0,897	8,97	86,19	773,1

Podmienky: druh enzýmu: Leozym
konc. enzýmu: 0,124 kg/m³
cirkulácia: 0,08 m³/h
druh membrány: X-30-25-20

Je zrejmé, že zvyšovaním koncentrácie enzýmu sa zvyšuje účinnosť pektolýzy vyjadrená súčinom $\bar{P} \cdot A$, a to po priamke znázornenej v obr. 2.

V tabuľke 2 je uvedená závislosť priebehu pektolýzy na koncentrácii pektínu.

Zvýšenie koncentrácie pektínu v pektolyzovanom roztoku pri rovnakých podmienkach znamená samozrejme zníženie priemernej permeability membrán \bar{P} a sníženie stupňa odbúrania zvyškového roztoku A , teda aj postupné znižovanie súčinu $\bar{P} \cdot A$, čo je znázornené v obr. 3.

Obr. 2. Závislosť hodnôt $\bar{P} \cdot A$ na koncentrácii enzýmu E Obr. 3. Závislosť hodnôt $\bar{P} \cdot A$ na koncentrácii pektínu P Obr. 4. Závislosť hodnôt $\bar{P} \cdot A$ na cirkulácii koncentráту

Tabuľka 3. Závislosť priebehu pektolýzy na cirkulácii koncentrátu

Cirkulácia [m ³ /h]	Objem permeátu [m ³ .10 ³]	Priemerná permeabilita \bar{P} [kg/m ² .h]	Stupeň odbúrania A [%]	$\bar{P} \cdot A$
0,04	0,604	6,04	91,33	551,63
0,08	0,897	8,97	86,19	773,12
0,20	1,303	13,03	81,16	1057,50

Podmienky: druh enzýmu: Leozym
konc. enzýmu: 0,124 kg/m³
konc. pektínu: 1 %
druh membrány: X-30-25-20

Tabuľka 4. Závislosť priebehu pektolýzy na rosolovacej mohutnosti pektínu

Druh pektínu [°RM]	Objem permeátu [m ³ .10 ³]	Priemerná permeabilita \bar{P} [kg/m ² .h]	Stupeň odbúrania A [%]	$\bar{P} \cdot A$
100	1,303	13,03	81,16	1057,5
150	0,915	9,15	92,65	847,7

Podmienky: druh enzýmu: Leozym
konc. enzýmu: 0,124 kg/m³
konc. pektínu: 1 %
cirkulácia: 0,20 m³/h

vaný roztok lepšie premiešavaný. Tým je samozrejme aj menší vplyv polarizácie koncentrácie a tým je vyššia priemerná permeabilita membrány a súčin $\bar{P} \cdot A$. Znázornené je to v tab. 3 a obr. 4.

V tabuľke 4 je porovnaná pektolýza dvoch druhov pektínu s rôznou rosolovacou mohutnosťou (100 °RM a 150 °RM). Priemerná permeabilita membrány \bar{P} , stupeň odbúrania A a súčin ($\bar{P} \cdot A$) sú vyššie pre roztok pektínu s nižšou rosolovacou mohutnosťou, tj. 100 °RM.

Pre pokusy, výsledky ktorých sú zhrnuté v tabuľkách 1 až 3, bol použitý pektín s rosolovacou mohutnosťou 100 °RM.

V tabuľke 5 je znázornený časový priebeh kontinuálnej pektolýzy v ultrafiltračnom zariadení pri použití

Určitý vplyv na priebeh pektolýzy má aj rýchlosť cirkulácie pektolyzovaného roztoku v ultrafiltračnom zariadení. Čím je táto rýchlosť vyššia, tým je pektolyzovaný roztok lepšie premiešavaný. Tým je samozrejme aj menší vplyv polarizácie koncentrácie a tým je vyššia priemerná permeabilita membrány a súčin $\bar{P} \cdot A$, čo je znázornené v obr. 3.

Určitý vplyv na priebeh pektolýzy má aj rýchlosť cirkulácie pektolyzovaného roztoku v ultrafiltračnom zariadení. Čím je táto rýchlosť vyššia, tým je pektolyzo-

vaný roztok lepšie premiešavaný. Tým je samozrejme aj menší vplyv polarizácie koncentrácie a tým je vyššia priemerná permeabilita membrány a súčin $\bar{P} \cdot A$. Znázornené je to v tab. 3 a obr. 4.

V tabuľke 6 je popísaný časový priebeh podobného pokusu, ktorý sa líši od predchádzajúceho len tým, že bol použitý pektolytický enzým Leozym (výrobok Slovniku Leopoldov) vo vypočítanej koncentrácii 0,124 kg/m³ pektolyzovaného roztoku. Pri tomto pokuse bola priemer-

Tabuľka 5. Časový priebeh kontinuálnej pektolýzy

Čas [h]	Odobratý objem [m ³ ·10 ³]	Stupeň odbúrania A pre permeát [%]	Stupeň odbúrania A pre koncentrát [%]
0,5	16	99,93	85,64
1	5,5	100,00	91,40
1,5	6,7	99,86	91,57
2	4,6	99,93	91,50
2,5	5,7	99,93	92,36
3	4,8	99,86	93,21
3,5	5,0	99,89	92,87
4	5,0	100,00	92,91
4,5	5,0	99,89	93,97
5	5,2	99,93	93,86

Podmienky: druh enzýmu: Pektotoetidín
 konc. enzýmu: 0,052 kg/m³
 druh pektínu: 150 °RM
 konc. pektínu: 1 %
 cirkulácia: 0,08 m³/h
 druh membrány: X-20-25-20

Tabuľka 6. Časový priebeh pektolýzy

Čas [h]	Odobratý objem [m ³ ·10 ³]	Stupeň odbúrania A pre permeát [%]	Stupeň odbúrania A pre koncentrát [%]
0,5	10,4	99,90	91,26
1	8,8	99,93	93,75
1,5	10,6	99,86	94,03
2	8,5	99,90	94,25
2,5	8,7	99,83	93,69
3	7,7	99,90	93,82
3,5	7,9	99,83	93,95
4	7,5	99,86	93,52
4,5	7,5	99,90	93,46
5	6,8	99,86	93,42

Podmienky: druh pektínu: 150 °RM
 konc. pektínu: 1 %
 druh enzýmu: Leozým
 konc. enzýmu: 0,124 kg/m³
 cirkulácia: 0,08 m³/h
 druh membrány: X-20-25-20

ná permeabilita membrán $\bar{P} = 16,9 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$, stupeň odbúrania zvyškového roztoku $A = 93,42 \%$ a súčin $\bar{P} \cdot A = 1578$. Zdá sa teda, že pektolýza bola účinnejšia pri použití Leozýmu.

Z oboch tabuliek znázorňujúcich časový priebeh pektolýzy je zrejmé, že najprudší vzostup stupňa odbúrania je v prvej polhodine pokusu. Zaujímavé pritom je, že pri použití Pektotoetidínu v prvej polhodine vzrástol stupeň odbúrania pozvolnejšie (85,64 %) v porovnaní s pokusom pri použití Leozýmu (91,26 %). Je to možné vysvetliť tým, že Leozým obsahuje väčší podiel endopolygalakturonázy, a preto samozrejme viskozita pektinového roztoku klesá rýchlejšie než pri použití Pektotoetidínu, ktorý obsahuje väčší podiel exopolygalakturonidázy a pektínesterázy.

Záver

Na záver možno povedať, že uskutočnené skúšky kontinuálnej pektolýzy v ultrafiltračnom zariadení s mo-

delovými roztokmi pektínu potvrdili predpokladané možnosti tohto spôsobu pektolýzy. Výhody sú zrejmé — dokonalé pektolyzovaná šťava, úspora enzýmu a súčasne sterilizácia pektolyzovanej šťavy. Je treba ešte odskúšať tento spôsob kontinuálnej pektolýzy priamo na ovocných šťavách. Tieto skúšky plánujeme spraviť v štvrtprevádzkovom meradle v závode Slovlik Nové Mesto nad Váhom ešte v r. 1978 pri pektolýze jablčnej šťavy. Predpokladá sa, že ultrafiltračné zariadenie bude možné použiť ako enzýmový reaktor aj pre iné enzymatické reakcie.

Záhorská, D. - Krčmář, S. - Brokeš, P.: Ultrafiltračné zariadenie ako enzýmový reaktor na depektinizáciu roztokov. Kvas. prům. 25, 1979, č. 5, s. 112—114.

Zkouškami s modelovými roztoky pektinu byla potvrzena předpokládaná možnost pektolýzy v ultrafiltračním zařízení. Zjištěnou dokonalost pektolýzy a úsporu enzymu při současné sterilaci je třeba ještě ověřit přímo na ovocných šťavách.

Загорская, Д. — Крчмарж, С. Брокеш, П.: Применение ультрафильтров в процессах пектолиза. Квас. prům. 25, 1979, № 5, стр. 112—114.

Результаты экспериментов проведенных с растворами, содержащими пектины подтвердили предположение о возможности пектолиза в ультрафильтрационной установке. Метод обеспечивает высокую эффективность пектолиза, снижает расход ферментов и стерилизует продукт. Окончательной проверке метод подвергнется при обработке фруктовых соков.

Záhorská, D. - Krčmář, S. - Brokeš, P.: Application of Ultra Filters as Enzymatic Reactors for Extracting Pectins from Solutions. Kvas. prům. 25, 1979, No. 5, pp. 112—114.

The results of a series of experiments carried out with various solutions containing pectin confirm, that an ultra filter can be used as a reactor in pectolysis processes. The efficiency of pectolysis is higher, less enzymes are required and solutions are sterilized. For final evaluation the method will be applied to fruit juices.

Záhorská, D. - Krčmář, S. - Brokeš, P.: Ultrafiltrations-einrichtung als Enzymreaktor zur Depektinierung der Lösungen. Kvas. prům. 25, 1979, No. 5, S. 112—114.

Durch Versuche mit Modell-Pektinlösungen wurde die vorausgesetzte Möglichkeit der Pektolyse in der Ultrafiltrationseinrichtung bestätigt. Die festgestellte Vollkommenheit der Pektolyse und Enzymeinsparung bei gleichzeitiger Sterilisation wird man noch direkt auf Fruchtsäften überprüfen.