

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ  
имени М.В.Ломоносова

На правах рукописи

ХАДДАД БАССАМ МАХМУД

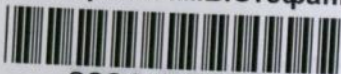
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КИЗКОМЕТОКСИЛИРОВАННОГО  
ПЕКТИНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОНСЕРВИРОВАННЫХ ЖЕЛЕ-  
ОБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ

Специальность 05.16.13 - Технология консервированных  
пищевых продуктов

А в т о р е ф е р а т

на соискание ученой степени кандидата техни-  
ческих наук

Одесса, 1993



00814189 (V)

технологическом институте  
Моносова

№ 27. 40a

Научный руководитель:

- кандидат химических наук,  
доцент Безусов А.Т.

Научный консультант:

- кандидат технических наук,  
доцент Валакирева В.И.

Официальные оппоненты

- доктор технических наук,  
профессор Карнаушенко Л.А.  
- кандидат технических наук,  
Горковлюк Н.П.

Ведущая организация

- Каменский консервный завод  
Республики Молдова

Защита диссертации состоится "16" 06 1993г. в 13<sup>00</sup>  
на заседании специализированного совета Д 068.35.01 Одесского  
технологического института пищевой промышленности им.М.В.Ломо-  
носова /270039, Украина, г.Одесса, ул.Свердлова, 112/.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Одесского  
технологического института пищевой промышленности им.М.В.Ломо-  
носова.

Автореферат разослан "14" 05 1993г.

Ученый секретарь  
специализированного совета,  
д.т.н., профессор

Б.Б.Егоров

## 1. ОБЛАСТЬ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Пектиновые вещества, являясь составной частью плодово-овощного сырья, играют важную роль в технологии консервирования. Из всех известных форм пектиновых веществ только низкометоксилированные пектины обладают свойством образовывать желе при низком содержании сахара. Отсутствие природных источников низкометоксилированных пектиновых веществ сдерживает производство этого вида сладкой консервированной продукции. Поэтому представляет научно-практический интерес проведение сравнительного изучения методов дестерификации промышленных препаратов яблочного пектина и разработка технологии желе и другой сладкой продукции на основе низкометоксилированных пектиновых веществ.

Цель и задачи исследования. Цель исследования – разработка технологии низкометоксилированного пектина для получения консервированных желеобразных продуктов.

В соответствии с поставленной целью были определены следующие основные задачи исследования:

- дать сравнительную характеристику методам щелочной и ферментативной дестерификации пектиновых веществ плодово-овощного сырья;
- исследовать кинетику щелочной и ферментативной дестерификации пектиновых веществ;
- изучить способность низкометоксилированных пектинов связывать катионы металлов;
- разработать технологическую схему получения низкометоксилированного пектина на основе промышленного сухого яблочного пектина;
- разработать технологию производства желе на основе низкометоксилированного пектина, полученного щелочным методом;
- разработать технологии новых продуктов, в которых реализован ферментативный метод дестерификации пектиновых веществ, находящихся в плодово-овощном сырье;
- исследовать влияние тепловой стерилизации на изменения свойств пектиновых веществ.

Научная новизна работы. В результате проведенных исследований установлены технологические условия дестерификации яблочного пектина щелочным методом, позволяющим получать низкометоксилированный пектин требуемой степени этерификации. Разработаны технологические параметры процесса щелочирования

фруктовых соков с помощью низкометоксилированных пектинов. Определено влияние ионов кальция, характера соли кальция на прочность желе. Определена способность пектинов с различной степенью этерификации связывать катионы металлов /Ca, Mg, Na, K /.

Используя томатную пектинэстеразу, реализован принцип деэтерификации пектиновых веществ, находящихся в сырье. Получен новый продукт на основе тыквы. С помощью экспериментально-статистических методов установлены качественные и количественные характеристики пектиновых веществ в зависимости от условий тепловой обработки.

Практическая ценность работы. Проведенные исследования позволили разработать технологию получения низкосахаристых желеобразных консервированных продуктов; создать новую технологию получения варенья из тыквы; выявить математические зависимости влияния величины pH, длительности тепловой стерилизации на изменение свойств пектиновых веществ. Полученные продукты на основе низкометоксилированных пектинов обладают повышенной способностью связывать ионы тяжелых металлов и поэтому найдут применение в качестве лечебно-диетических продуктов питания.

Апробация работы. Материалы исследований были доложены на юбилейной 50-й научно-практической конференции ОТИП им. М. В. Ломоносова "Научно-технические проблемы развития агропромышленного комплекса" (Одесса, 1990), 52-й юбилейной научной конференции, посвященной 90-летию ОТИП им. М. В. Ломоносова (Одесса, 1992), Всесоюзной конференции "Химия пищевых веществ. Свойства и использование биополимеров в пищевых продуктах" (Могилев, 1990), Всесоюзной конференции "Химические превращения пищевых полимеров" (Светлогорск, 1991).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, основных выводов, списка литературных приложений, изложена на 126 страницах машинописного текста, содержит 23 рисунка и 9 таблиц. Список литературы включает 164 наименования, из них иностранных авторов.

На защиту выносятся следующие положения:

- технология получения низкометоксилированных пектиновых веществ из яблочных выжимок и яблочного пектина;
- экспериментальные данные количественного связывания катионов металлов пектиновыми веществами с различной степенью этерификации;
- экспериментальные данные количественных изменений пектиновых веществ при тепловой стерилизации;
- технология жележных консервированных продуктов на основе низкометоксилированного пектина;
- технология новых продуктов, основанных на методах биотехнологии.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Объект, техника и методы исследования.

Объектом исследования служили: сухой яблочный пектин, полученный на Барском консервном заводе, яблочные выжимки, полученные на Выгодянском консервном заводе, соки (клубничный, вишневый, яблочный, малиновый).

Сырье, пектиновый препарат и желе исследовали по комплексу физико-химических показателей. В процессе выполнения работы применялись следующие методы: массовые и объемные количественные определения, вискозиметрия. Массовую долю сухих веществ, кислот, золы определяли общепринятыми методами; пектиновые вещества карбозольным методом, содержание металлов - спектрофотометрическим методом, содержание метоксильных групп - титриметрическим способом, определение полиуронной части в препаратах пектина и жележных продуктах по методике кафедры технологии консервирования и виноделия; студнеобразующей способности - методом Тарр-Бейкера.

### 2.2. Результаты исследования

#### 2.2.1. Кинетика щелочной деэтерификации яблочного пектина,

Основным сырьем для производства пектиновых веществ служат яблочные и цитрусовые выжимки. Пектиновые вещества, полученные из этого сырья, характеризуются высокой степенью

этерификации (порядка 75-82%).

Для получения низкометоксилированных пектиновых веществ, со степенью этерификации менее 50%, перспективным является щелочной метод. При комнатной температуре (10.....20°C), в присутствии разбавленных растворов щелочей, пектин омыляется намного быстрее, чем в кислой среде. Полное омыление пектиновых веществ в присутствии щелочи протекает за 1.5...2 часа. Скоростью процесса омыления пектиновых веществ с помощью водных растворов щелочей можно управлять путем изменения pH среды.

Кинетику омыления 1%-ного раствора пектина вели при температуре 20°C в течение различных промежутков времени от 1 до 20 минут. Величину pH, равную 12, создавали путем прибавления 0,5 н водного раствора гидроксида натрия.

Табл. I

Кинетика щелочной дезэтерификации яблочного пектина (pH 12)

Время, мин.	Свободные -COOH, %	Метоксилированные -COOH, %	Общее к-во -COOH, %	Степень этерификации, %
0	3,42	10,62	13,68	75,0
1	6,57	7,11	13,68	52,0
3	9,36	4,32	13,68	31,6
6	10,53	3,15	13,68	23,0
9	11,64	2,34	13,68	17,1
15	12,42	1,26	13,68	9,2
30	12,42	1,26	13,68	9,2
120	13,68	0	13,68	0

Реакцию омыления пектина прерывали в определенные промежутки времени путем прибавления эквивалентного количества 0,5н водного раствора хлористоводородной кислоты и последующего титрования свободных карбоксильных групп 0,1н NaOH в присутствии индикатора Хинтона. В ходе исследований определяли общее количество карбоксильных групп, свободные карбоксильные группы, степень этерификации образцов яблочного пектина (табл. I). Из данных, представленных в таблице, видно, что уж

через 1 минуту омыления степень этерификации падает с 75% в исходном пектине до 52%. Через 3 минуты удается получить пектиновые вещества со степенью этерификации 31,6%. В дальнейшем для разработки технологии и рецептуры желеобразных продуктов мы остановились именно на этих условиях: время омыления - 3 минуты, температура реакции - 20°C, величина pH - 12.

При выбранных параметрах реакции вязкость растворов пектина практически остается неизменной.

### 2.2.2. Кинетика ферментативной деэтерификации яблочного пектина

Исследование кинетики деэтерификации 1%-ного яблочного пектина ферментным препаратом Пектофестидин ПЮх вели при температуре 40°C и pH, равном 7.

Оптимум pH для большинства микробных полигалактуроназ находится в интервале от 4.0 до 5.5, тогда как оптимум pH пектинэстераз - от 6.0 до 8.0. Создавая в ферментируемой среде нейтральную pH (около 7), мы смогли затормозить действие полигалактуроназ и активизировать пектинэстеразы. (табл.2).

Табл.2.

Кинетика ферментативной деэтерификации яблочного пектина (пектофестидин ПЮх, pH=7)

Время, час.	Свободные - COOH, %	Метоксилированные -COOH, %	Общее содержание -COOH, %	Степень этерификации, %
0	3,54	10,14	13,68	74,12
5	3,87	9,81	13,68	71,71
15	4,38	9,30	13,68	67,9
30	8,28	5,40	13,68	39,47
50	12,42	1,26	13,68	9,21
60	13,8	0	13,68	-

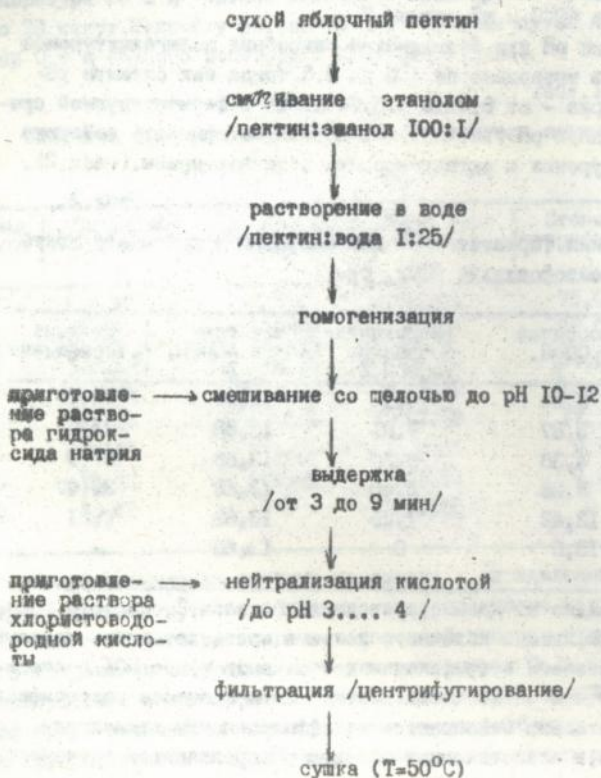
Как видно из данных, приведенных в табл.2, скорость реакции деэтерификации яблочного пектина протекает очень медленно. Снижение степени этерификации до значения менее 50% достигается более, чем за 15 часов. Длительность процесса деэтерификации отрицательно сказывается на эффективности технологии. Кроме того, в слабощелочной области pH проявляется активность.

полигалактуронолаз, которые расщепляют гликозидные связи негидролитическим путем, с образованием неопределенных углеводов.

Таким образом, использование ферментного препарата Пектофетидин ПЮх в качестве дезерифицирующего агента технологически неоправдано.

### 2.2.3. Разработка технологии получения низкометоксилированного пектина из яблочного пектина.

В результате проведенных исследований разработаны технологическая схема и режимы отдельных технологических операций получения низкометоксилированных пектинов из сухого яблочного пектина (рис. I).



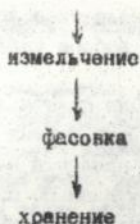


Рис. 1 Технологическая схема производства низкометоксилированных пектинов.

Вследствие того, что на низкометоксилированные пектины нет ГОСТа для сравнения, приведены качественные показатели яблочного пектина Барского консервного завода.

#### Характеристика пектина

Таблица 3

Показатели	Содержание в препарате	
	по ГОСТу	полученный по предлагаемой схеме
Содержание полигалактуронидов, %	55-60	55-60
Вязкость, %	8-12	10-12
Среднемолекулярная масса, $\times 10^6$	35-80	35-80
Свободные карбоксильные группы, %	3,54	8,3
Метоксилированные группы, %	10,14	5,4
Общее количество карбок. групп, %	13,68	13,68

#### 2.2.4. Влияние степени этерификации яблочного пектина на качество желе.

Для приготовления желе с массовой долей сухих веществ в диапазоне 55...26% могут быть использованы только низкометоксилированные пектины.

Низкометоксилированные пектины, используемые для получения низкосахаристых желе, различаются степенью этерификации.

Молекулярная масса пектиновых веществ и их степень этерификации являются определяющими при выборе технологических параметров.

Предварительные исследования показали, что дезертиализованный щелочным методом яблочный пектин образует желе с массовой долей сухих веществ в продукте ниже, чем это предусмотрено технологической инструкцией по производству плодово-ягодного желе. Так как низкометилированные пектины различаются между собой в широком интервале степени этерификации от 5 до 50%, нами изучено влияние этого показателя на прочность желе.

Желе имело следующую характеристику: массовая доля сухих веществ — 45%, содержание пектина — 0,8%, 30 мг ионов кальция, активная кислотность pH—4,1.

Из данных, приведенных на рис. 2, видно, что прочность желе наибольшая при степени этерификации 38...40%.

Снижение степени этерификации пектина менее 38% приводит к его мгновенной коагуляции с образованием сгустков и

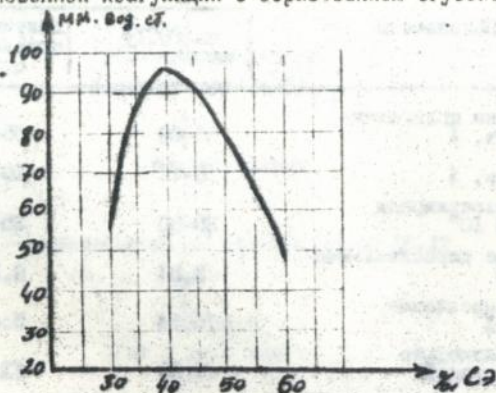


Рис. 2 Влияние степени этерификации (СЭ) пектинов на прочность желе

потерей однородности массы. Повышение степени этерификации более 40% также приводит к уменьшению прочности желе, а при достижении ее более 65% желе не образуется.

### 2.2.5. Влияние природы кальцевой соли на прочность геля.

Количество поливалентных ионов, необходимых для получения низкосахаристых гелев, определяется источником сырья, способом получения низкометоксилированных веществ, их степенью этерификации, массовой долей растворимых сухих веществ (сахаров) в продукте, а также величиной pH.

Нами изучено влияние характера кислотного остатка кальцевой соли на прочность студня. В качестве источников кальция выбраны: хлорид кальция, ацетат кальция, лактат кальция и глюконат кальция.

С увеличением массовой доли ионов  $Ca^{+2}$  в продукте прочность геля возрастает (табл. 4) независимо от характера кислотного остатка. Лучшие результаты получены с использованием хлорида и лактата кальция, для них прочность геля находится на одном уровне. Несколько хуже результаты получены с уксуснокислым кальцием и глюконатом кальция. Вместе с тем, не обнаружены различия между солями при массовой доле 60 мг на 100 г продуктов в пересчете на ион Ca.

Таблица 4.

Влияние характера соли на прочность 45- $\%$  гелев (pH-4, I, массовая доля сухих веществ - 44%, степень этерификации - 38%)

Соль кальция	Массовая доля Ca <sup>2+</sup> , мг/100г	Прочность геля, мм. вод. ст.
Хлорид кальция	15	127,2
	30	146,4
	60	160,8
Ацетат кальция	15	109,9
	30	130,5
	60	157,9
Лактат кальция	15	127,2
	30	149,2
	60	154,1
Глюконат кальция	15	111,8
	30	139,2
	60	150,7

Известно, что для образования геля на основе низкометоксилированного пектина нет необходимости выдерживать определенное значение pH продукта. Гель образуется в широком интервале pH. Это обстоятельство позволяет создавать технологию желе для продуктов, имеющих низкую кислотность.

После выбора оптимальных условий (1,0% Пектина); 1,5 сахара, 54 см<sup>3</sup> воды и 30 мг ионов Ca) изучали влияние величины pH и характера аниона на прочность желе.

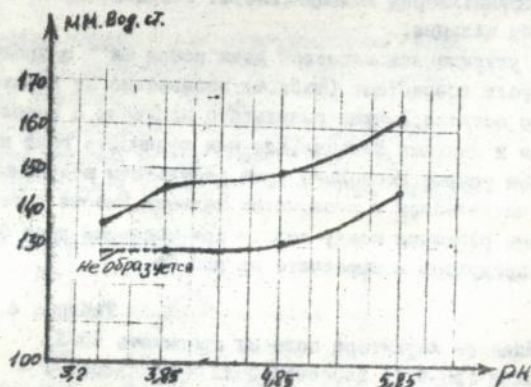


Рис 3. Влияние характера аниона и величины pH на прочность желе

1. Хлорид кальция (30 мг  $\text{Ca}^{+2}$ )
2. Ацетат кальция (30 мг  $\text{Ca}^{+2}$ )

Из рис.3 видно, что желе образуется в широком интервале pH: от 3,4 до 5,5. Однако, его прочность увеличивается с увеличением pH продукта.

#### 2.2.6. Связывание катионов металлов

низкометоксилированными пектиновыми  
вещес. ами

Особенностью низкометоксилированных пектинов является их способность связывать ионы металлов с образованием пек-

тинатов. Ионы одновалентных металлов образуют растворимые в воде пектинаты двух- и многовалентных металлов – нерастворимые.

Фруктовые соки, используемые для изготовления желе, содержат набор различных макро- и микроэлементов и, естественно, в присутствии низкометоксилированных пектинов образуют соли пектиновых кислот.

Нами исследован процесс связывания низкометоксилированными пектиновыми веществами ионов  $Ca^{2+}$ ,  $K^{+}$  на модельных растворах. В опытах использовали пектиновые кислоты со степенью этерификации от 17 до 52%.

Показано, что с увеличением степени этерификации доля ионов  $Na^{+}$  в образцах пектиновых веществ уменьшается, а ионов  $K^{+}$  увеличивается. Аналогичная закономерность наблюдается и в отношении пары ионов  $Ca^{2+} - Mg^{2+}$ .

#### 2.2.7. Технология желе на основе низкометоксилированного яблочного пектина

В результате проведенных исследований технологическая схема производства желе на основе низкометоксилированного пектина существенно изменена. Разработаны режимы отдельных технологических операций (рис.4).

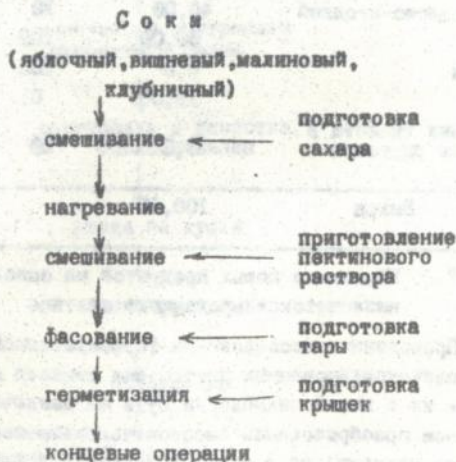


Рис. 4. Технологическая схема производства желе на основе низкометоксилированного пектина

Низкометоксилированные пектиновые вещества образуют желе с требуемыми свойствами при определенном, минимальном количестве ионов кальция.

Превышение их массовой доли в продукте приводит к преждевременному желатинизации, а в некоторых случаях, и коагулированию, образованию сгустков. Так как для образования желе требуется всего 15...30 мг ионов кальция, такое количество его может вноситься с соками, водой, сахаром. Поэтому при выработке партии желе производят опытную варку с уточнением необходимости внесения кальция в виде его хлорида.

Желе на основе низкометоксилированных пектинов образует гель при низких температурах, порядка 65-80°C. Это обстоятельство следует учитывать при фасовании желе. Температура фасовки должна быть на 3-5°C ниже температуры его кипения.

Характеристика плодово-ягодного желе

Таблица 5

Наименование	кг	% сухих веществ	кг сухих веществ
Сок плодово-ягодный	40,00	10	4,00
Сахар	40,00	100	40,00
Пектин	0,8	100	0,8
Вода	19,00	0	0
Лимонная кислота в 50%-ном растворе	0,3	50	0,15
<b>Выход</b>	<b>100,10</b>		<b>45,10</b>

### 2.2.3. Изыскание новых продуктов на основе низкометоксилированного пектина

Проведенные исследования ферментативной дестерификации высокометоксилированных пектиновых веществ позволили реализовать их в новой технологии. Суть её заключается в ферментативном преобразовании высокометоксилированных пектиновых веществ, находящихся в сырье, в низкометоксилированные пектины, которые независимо от содержания сухих веществ придают

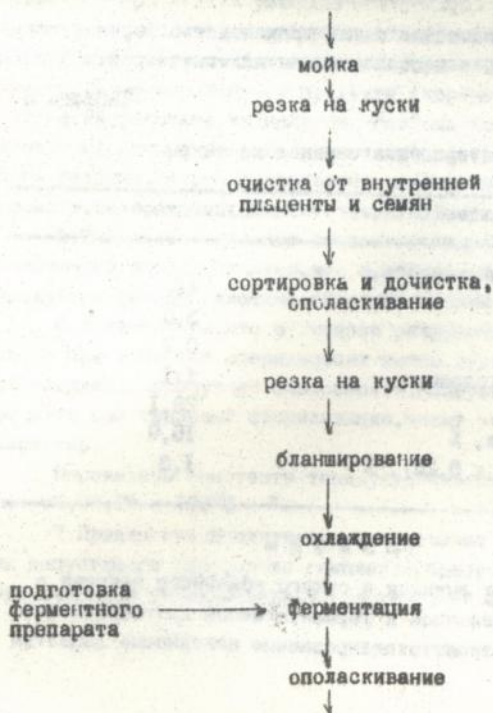
исходному сырью желейную консистенцию. Наличие сахара в продукте связано лишь с вкусовыми свойствами и устойчивостью консервированного продукта к длительному хранению.

Особое значение имеет выбор сырья. Оно должно содержать определенное количество пектиновых веществ и иметь низкую кислотность, близкую к овощным культурам. Это обстоятельство особенно важно, так как пектинэстераза, используемая для превращения растворимого пектина в пектиновые кислоты, имеет оптимум pH порядка 5,5...6,5. На примере тыквы нами разработана новая технология варенья.

В тыкве содержится от 0,5 до 2,5% пектиновых веществ, на них на долю растворимого пектина приходится половина его общего количества. Титруемая кислотность равна 0,1%.

На основе предложенной технологии создана технологическая схема получения варенья из тыквы (рис. 5).

#### Т ы к в а (транспортровка)



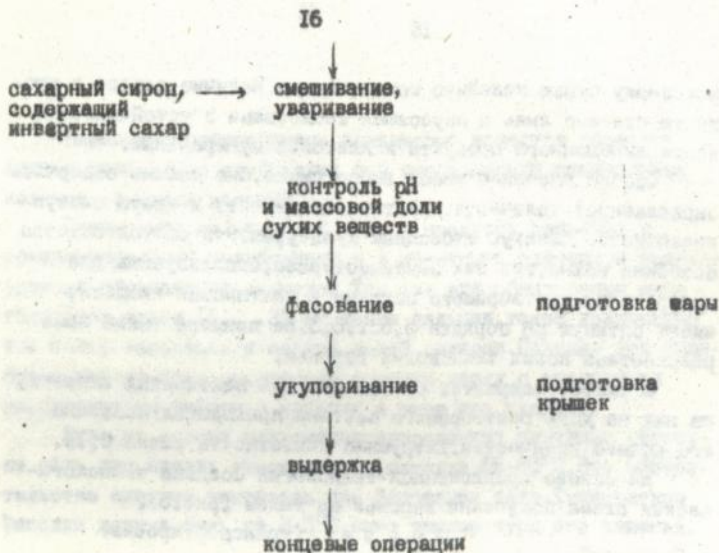


Рис.5 Технологическая схема производства варенья из тыквы с использованием пектинэстераз

Таблица 6

Характеристика варенья из тыквы

Показатели	!	Количество
Массовая доля сухих веществ, %		44
pH		3,8
Пектин, %		0,7
Соотношение плоды:сироп		1:1
Сахароза, %		28,1
Глюкоза + фруктоза, %		16,9
Белок (общий азот x 6,25), %		1,3

ВЫВОДЫ

1. Из яблочных выжимок и сухого яблочного пектина с помощью методов щелочной и ферментативной дестерификации можно получать низкометоксилированные пектиновые вещества

с требуемой степенью этерификации.

2. Разработана технология получения низкометоксилированного пектина щелочным методом. Определены технологические параметры щелочной дезэтерификации яблочного пектина: концентрация щелочи и, соответственно, pH среды - 10-12, температура - 20°C, время реакции - от 1 до 9 минут в зависимости от требуемой степени этерификации пектиновых веществ (от 55% до 17%). При использовании в качестве щелочного агента гидроксида аммония наряду с омылением сложноэфирных групп полигалактуроновой кислоты, образуются амиды. При pH=10, температуре -20°C, времени -30 часов содержание амидных групп в яблочном пектине составляет 20%, что является оптимальным при его использовании в пищевой промышленности.

3. Исследована кинетика ферментативной дезэтерификации яблочного пектина томатной пектинэстеразой. Показано, что пектинэстераза обладает высокой каталитической активностью: в 1%-ном растворе яблочного пектина при pH 7,5 за 15 минут степень этерификации уменьшается с 73,5% до 10%, что обеспечивает точность технологического процесса. Возможность использовать томатную пектинэстеразу, реализована в технологии нового консервированного продукта (варенье из тигвы).

4. Разработана технология щелочных консервированных продуктов на основе плодово-ягодных соков, низкометоксилированного пектина, сахара. Установлено влияние массовой доли сухих веществ, величины pH, степени этерификации пектиновых веществ.

5. Определено влияние степени этерификации пектина на связывание ионов металлов, что особенно важно при создании продуктов лечебно-диетического назначения.

6. Установлено, что о степени разрушения пектиновых веществ при тепловой стерилизации можно судить по изменению их комплексообразующей способности. Разрушение пектиновых веществ при тепловой стерилизации, носит экспоненциальный характер.

Определены константы термоустойчивости  $D$  при температурах 85, 90, 95 и 100°C и  $Z$ .

7. Предложено аналитическое выражение для расчета нормы допустимого разрушения комплексообразующей способности при тепловой стерилизации. Математический анализ кривых прогрева

показал, что при пастеризации фруктовых соков при разных температурах по режимам, эквивалентным по летальности, лучшая сохранность пектиновых веществ наблюдается при более высоких температурах. Наиболее эффективным вариантом пастеризации следует считать пастеризацию в непрерывно действующих аппаратах.

Список работ, опубликованных по материалам диссертации.

1. Безусов А. Т., Сторожук В. Н., Хаддад Б. М. Изменение пектиновых веществ в процессе тепловой стерилизации // Научно-технические проблемы развития агропромышленного комплекса. ОТИПН. - Одесса, 1990. - с. 76.

2. Безусов А. Т., Сторожук В. Н., Хаддад Б. М. Термическая деструкция пектиновых веществ в процессе тепловой стерилизации // Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Химия пектиновых веществ. Свойства и использование биополимеров в пектиновых продуктах". - Могилев, 1990. - с. 193.

3. Безусов А. Т., Балакирев Б. Н., Хаддад Б. М. Кинетика дегидратации яблочного пектина целочным и ферментативным методами // Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Химические превращения пектиновых полимеров". - Светлогорск, 1990. - с. 84

4. Безусов А. Т., Сторожук В. Н., Хаддад Б. М. Математическая оценка степени разрушения пектиновых веществ при стерилизации // Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Химические превращения пектиновых полимеров". - Светлогорск, 1990. - с. 110.

5. Безусов А. Т., Балакирева Б. Н., Хаддад Б. М. Желирующие продукты с низким содержанием сахара на основе пектиновых веществ // Пятая научная конференция. - Одесса, 1992. - с. 73.

1955

U64831

