

Авторефер.
Х-

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
им. М.В.ЛОМОНОСОВА

Нет карт

На правах рукописи

ХОМИЧ Галина Афанасьевна

УДК 664.863.004.12 + 664.857.004.12

ИЗЫСКАНИЕ СПОСОБОВ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ПОМУТНЕНИЙ В НАТУРАЛЬНЫХ И КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВИНОГРАДНЫХ
СОКАХ И НАПИТКАХ

Специальность 05.18.13 – технология консервированных
пищевых продуктов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Одесса – 1990

С/1

- исследовать кинетику кристаллизации винного камня в процессе концентрирования виноградного сока и его последующего хранения.

- изучить детартрацию виноградных соков при обработке лактатом кальция перед концентрированием и исследовать показатели качества сока.

- изучить кинетику кристаллизации тартратов при добавлении глюконата кальция и исследовать показатели качества сока.

- разработать технологический процесс получения концентрированного виноградного сока с применением химической детартрации.

- выяснить возможность предупреждения кристаллизации тартратов путем концентрирования купажированных плодово-виноградных соков и исследовать качество полученных концентратов в процессе производства и хранения.

Научная новизна. Установлено, что предупредить кристаллические помутнения в натуральном и концентрированном виноградных соках можно путем химической детартрации, внесением в натуральный виноградный сок лактата или глюконата кальция.

На способ стабилизации виноградного сока получено положительное решение Государственной научно-технической экспертизы ВНИИПЭС по выдаче авторского свидетельства от 7.02.90 г. по заявке № 4671541/31-13 (045590).

Изучена кинетика кристаллизации винного камня при концентрировании и хранении соков.

На основании полученных значений констант кристаллизации тартрата кальция и исследовании кинетики выпадения винного камня после добавления в натуральный виноградный сок лактата или глюконата кальция научно обоснованы продолжительность выдержки его с данными солями органических кислот, гарантирующие стабильность готового продукта против кристаллических помутнений в процессе хранения.

Подтверждены экспериментально, с помощью ИК-спектроскопии, идентичность полученных осадков при обработке виноградного сока лактатом и глюконатом кальция.

Установлено, что предупредить выпадение винного камня в процессе выпаривания при получении концентрированного виноградного сока можно также путем предварительного купажирования виноградного сока с яблочным в соотношениях: 30:70; 40:60; 50:50, что препятствует засорению кристаллами винного камня вакуум-выпарного

оборудования и предотвращает уменьшение коэффициента теплопередачи аппарата.

На предложенный способ производства концентрированного фруктового сока получено положительное решение Государственной научно-технической экспертизы ВНИИПЭС по выдаче авторского свидетельства от 14.08.89 г. по заявке № 441344/31-13(062678).

Достоверность полученных результатов подтверждена многочисленными анализами в трех и более повторностях, результатами математической обработки полученных данных и актами производственных испытаний.

Практическая значимость работы. Разработаны способы предупреждения кристаллических помутнений в натуральных и концентрированных виноградных соках и напитках с применением метода химической детартрации. Составлен проект дополнения к существующей технологической инструкции на обработку виноградного сока глюконатом кальция для последующего предотвращения выпадения винного камня в готовой продукции.

Научно обоснована и испытана в лабораторных и производственных условиях продолжительность выдержки виноградных соков после добавления глюконата кальция для полного завершения процесса химической детартрации и гарантирующая стабильность готового продукта против кристаллических помутнений в готовой продукции.

Ожидаемый экономический эффект от внедрения разработанного способа химической детартрации виноградных соков составляет 38,36 руб при выпуске 1 туб консервов.

Апробация работы. Материал исследований были доложены на Всесоюзной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов "Проблемные вопросы производства винограда и продуктов его переработки" в г.Ялте, конференциях профессорско-преподавательского состава ОТИП им.М.В.Ломоносова.

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи и получено 2 положительных решения Государственной научно-технической экспертизы по выдаче авторского свидетельства.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, основных выводов, списка литературы и приложений, изложена на 86 страницах машинописного текста, содержит 22 рисунка и 22 таблицы. Список литературы включает 179 наименований, из них 52 иностранных авторов.

На защиту выносятся следующие основные положения:

– способы предупреждения кристаллических отложений в натуральных и концентрированных виноградных соках путем проведения химической детартрации с помощью лактата и глюконата кальция.

– экспериментальные данные по определению кинетики кристаллизации винного камня в процессе концентрирования виноградного сока и его последующего хранения.

– определение констант процесса кристаллизации при добавлении лактата или глюконата кальция.

– способ получения яблочно-виноградного концентрата – как путь предотвращения выпадения кристаллов во время концентрирования.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Объект и методы исследования

Объектами исследования служили виноградные соки в основном из двух технических сортов винограда: Ркацители и Сухолиманский белый, и яблочный сок из сортосмеси яблок. Для исследований брали виноградный сок свежий, а также детартированный с помощью лактата и глюконата кальция.

При обработке использовали химически чистый лактат кальция изготовленный на Курском химфармзаводе и соответствующий требованиям Госфармкопей СССР X ст.121 и химически чистый глюконат кальция изготовленный на Ленинградском заводе "Фармакон" и соответствующий требованиям Госфармкопей СССР X ст.124.

Заготовленные разными способами соки в дальнейшем подвергались процессу концентрирования в ротационном выпарном аппарате марки ИР-1М (завод-изготовитель г.Клин Московской области) при температуре кипения 55–60 °С. При этом через определенные промежутки времени хранения определяли показатели, которые наиболее ярко характеризуют процессы, происходящие в концентрате в период хранения.

Для исследования физико-химических показателей исходного сока и готового концентрата использовали методы анализов, основанные на принципах колориметрии, хроматографии, потенциометрии, манометрии, рефрактометрии, электрометрии, описанные в специальной литературе (Авакянц С.П., 1968; Агабальянц Г.Г. и др., 1969; Валушко Г.Г., 1980; Алесковский и др., 1988; Марх А.Т. и др., 1989; Флауменбаум Б.Л., 1956) и соответствующих стандартах.

При построении анализов были использованы современные ин-

струментальные методы анализов. Так, массовую концентрацию аминокислот устанавливали с помощью аминокислотного анализатора ААА-881 фирмы "Mikrotechna PRANA". В основе метода анализа аминокислот положен метод хроматографического разделения их на колонке катионообменной смолы с последующей регистрацией компонентов в эласте фотометрически.

ИК-спектры осадков снимали на приборе *SPECORD* (ГДР) в интервале волновых чисел 400–4000 см⁻¹. Образцы готовили путем прессовки осадка после высушивания до постоянной массы (Кесслер И., 1964).

Оксиметилфурфурол (ОМФ) определяли колориметрически методом Винклера, основанным на свойстве ОМФ окрашиваться в красный цвет при взаимодействии с барбитуровой кислотой после добавления паратолуидина.

Оптическую плотность в исследуемых растворах измеряли на фотоколориметре КФК-4М при длине волны 550 нм.

Для построения градуировочного графика в качестве эталона был использован ОМФ, синтезированный по методу Хауордса и Джонса. Количество ОМФ в гидролизате определяли бромид-броматным методом (модифицированный метод Толмиса).

Массовое содержание бигартрата калия (винного камня) определяли по методу Берто и Флерье. Сущность метода заключается в осаждении винного камня спирто-эфирной смесью.

Контроль детартрации сока в производственных условиях проводили электрометрически, определяя зависимость между динамикой изменения электропроводности.

Производственные испытания метода химической детартрации натурального виноградного сока глюконатом кальция проводили на Тарутинском заводе продовольственных товаров Одесской области.

Результаты исследований обрабатывали методами математической статистики и корреляционного анализа с применением вычислительной техники.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Исследования влияния солей органических кислот на процесс кристаллизации тартратов в виноградных соках

В технологии виноградного сока процесс удаления винного камня является неизбежным, так как в противном случае мы не можем получить высококачественный продукт. Применение солей органических

кислот, в частности молочнокислого кальция, для обработки виноградного сока с целью предотвращения выпадения кристаллических отложений изучен и применялся при производстве натурального виноградного сока.

Нами было проведено исследование о возможности концентрирования виноградного сока, ранее прошедшего химическую детартрацию с помощью лактата кальция. Исследовано также влияние кальциевой соли гликоновой кислоты (гликоната кальция) на протекание процесса химической детартрации. При изучении способа обработки виноградного сока гликонатом кальция исследовалась кинетика выпадения образовавшегося тартрата кальция и полнота удаления винного камня.

Такое исследование проведено впервые.

Экспериментально, с помощью ИК-спектроскопии, были подтверждены теоретические предпосылки об идентичности полученных осадков при обработке модельных растворов винного камня и виноградного сока лактатом и гликонатом кальция.

Ярко выраженные валентные колебания $\nu(\text{C}=\text{O})_2$ в области 1590 см^{-1} и ассиметричные валентные колебания $\nu - 1390 \text{ см}^{-1}$ подтверждают принадлежность данного соединения к солям карбоновых кислот.

3.2. Изучение кинетики кристаллизации винного камня в модельных растворах и виноградном соке при концентрировании и последующей выдержке

В процессе выпаривания виноградного сока концентрация битартрата калия (винного камня), характеризующегося невысокой растворимостью, возрастает в несколько раз, значительно превышая предел насыщения. В результате этого выпадают кристаллы винного камня, что приводит к засорению поверхности нагрева трубчатых теплообменников, трубопроводов, насосов и уменьшает их производительность.

Изучая характер кристаллизации винного камня при изготовлении концентрированного виноградного сока, исследования проводили на модельных растворах винного камня и на виноградном соке. Модельными растворами служили водные растворы винного камня с массовой долей битартрата калия 1%. Опытные образцы сока насыщали кислым тартратом калия до массового содержания 10 г/дм^3 и выпаривали при атмосферном давлении.

Установлено, что в случае модельных растворов винного камня значительная часть его выпадает при уваривании (более 30%), в течение следующих 2 ч хранения - еще 35%. Затем кристаллизация резко

замедляется и через 2 сут хранения выпадает всего 15% камня, после чего процесс практически прекращается.

Аналогичные данные получены для виноградного сока.

Кинетика выпадения винного камня из виноградного сока в процессе концентрирования и хранения (рис.1) показывает, что около 50% винного камня выпадает в процессе выпаривания (заштрихованная область). В течение последующих 4 ч хранения выпадает еще 30%. В дальнейшем кристаллизация резко замедляется и через 2 сут хранения выпадает всего 10%. А если вести наблюдения 5-6 сут, то можно зарегистрировать выпадение дополнительно еще 4%.



Рис.1. Кинетика выпадения винного камня в процессе концентрирования и хранения виноградного сока

Изменение возрастания концентрации винного камня в зависимости от кратности сгущения dV показана на рис.2. Из рисунка видно, что реальный процесс возрастания концентрации заметно отстает от расчетного, что связано с выпадением части винного камня во время уваривания в осадок. Условность связана с тем, что кристаллизация, видимо, происходила не скачкообразно, а непрерывно, и отбор же проб производился периодически.

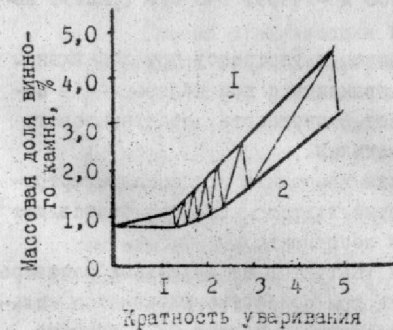


Рис.2. Рост концентрации винного камня в зависимости от кратности уваривания

1 — расчетный процесс;
2 — реальный рост концентрации

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что подавляющее количество тартратов (85 %) при концентрировании и хранении виноградного сока выпадает в первые 2 сут. Свыше 50 % этого количества выпадает в осадок в процессе выпаривания.

Эти данные были использованы при построении технологического процесса изготовления концентрированного виноградного сока.

3.3. Детартрация водных растворов винного камня и виноградных соков при обработке лактатом и глюконатом кальция

Для выяснения кинетики кристаллизации винного камня при химической детартрации, неосветленный сок разливали в колбочки по 50 см³, в каждой из которых затем определяли количество выпавшего осадка. Лактат кальция вносили в сок в виде 10 % водного раствора в количестве требуемом по стехиометрическому расчету с 20 % избытком (при наличии в исходном соке 0,43 % винного камня количество лактата кальция составило 2,99 см³ на 50 см³ сока).

В случае же добавления в сок глюконата кальция последний предварительно растворяли в небольшом количестве подогретого сока, затем смешивали с остальным количеством и разливали в колбочки по 50 см³. Глюконат кальция вносили в сок также в количестве, требуемом по стехиометрическому расчету (при наличии в исходном соке 0,43 % винного камня количество глюконата кальция составило 0,58 г на 50 см³ сока). Через определенные периоды содержимое колбочки сливали на фильтр и после отделения и промывания осадка растворяли его в серной кислоте (1:4). Количество тартрата кальция находили манганометрически.

Выявлено, что 50-60 % винного камня удаляется через 2-4 ч хранения в обычных условиях, а 100 % - через 5-6 сут (рис.3, линейная зависимость).

Способность кривых кристаллизации тартратов при добавлении лактата или глюконата кальция выпрямляться при построении в полулогарифмических координатах дает возможность характеризовать их простыми аналитическими выражениями.

Установлено, что кинетическая константа процесса детартрации виноградного сока при обработке лактатом кальция составляет 80 ч (рис.3, полулогарифмические координаты).

Изучение кинетики выпадения тартратов из модельных растворов винного камня и виноградного сока при обработке глюконатом кальция показывает, что через 24 ч хранения выпадает 62 % винного

камня, а практически полное удаление винного камня происходит через 7-8 сут (рис.3, линейная зависимость).

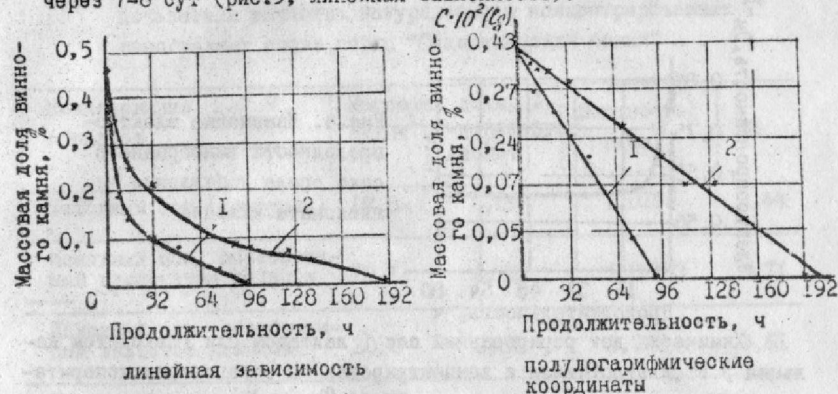


Рис.3. Кинетика выпадения тартратов из виноградного сока в процессе химической детартрации

1 - после добавления лактата кальция;
2 - после добавления глюконата кальция

Кинетическая константа процесса детартрации при обработке глюконатом кальция составляет 184 часа (рис.3, полулогарифмические координаты).

На способ стабилизации виноградного сока получено положительное решение Государственной научно-технической экспертизы по выдаче авторского свидетельства.

3.4. Производственная проверка химического метода обработки виноградного сока и исследование его пищевой ценности

Способ стабилизации виноградного сока против кристаллических помутнений путем детартрации глюконатом кальция подтвержден производственными испытаниями.

Процесс детартрации в промышленных условиях контролировали электрометрически. На рис.4 показал процесс изменения электропроводности при проведении процесса детартрации виноградного сока, полученного из смеси разных сортов винограда в период переработки его в октябре 1989 г. Замеры электропроводности проводили через определенные промежутки времени.

Простота этого способа определения, на который не влияют ни цвет сока, ни содержащаяся в нем муть, экспрессность анализа, по-

звоят рекомендовать этот метод для контроля процесса детартрации в производственных условиях.

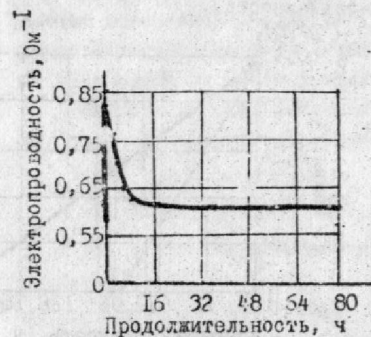


Рис.4. Изменение электропроводности виноградного сока после добавления глюконата кальция

Химически детартированный сок (лактатом или глюконатом кальция) отфильтровывали и концентрировали в ротационном испарителе ИР-1М при температуре кипения 55–60 °С до массовой доли сухих веществ 70%. Ни в процессе выпаривания, ни при последующем 6-месячном хранении осадок не образовывался.

В натуральных и концентрированных соках определяли физико-химические показатели, характеризующие пищевую ценность соков, некоторые из них приведены в табл.1.

Физико-химические анализы показали, что образцы, прошедшие детартрацию, мало отличаются от контрольных. Все образцы обладают высокими вкусовыми достоинствами, наличием незаменимых питательных веществ (фенольных, азотистых, минеральных, витаминов).

Следует отметить, что в соках, подвергавшихся химической детартрации полностью сохраняются кальций, магний, натрий, а содержание калия выше, чем в контрольных образцах.

В отношении органических кислот следует отметить, что все образцы содержат в своем составе яблочную и винную кислоты, а в образцах, обработанных лактатом кальция, увеличивается содержание молочной кислоты с 4,9 г/дм³ в натуральном соке до 17,2 г/дм³ в концентрированном. В случае обработки глюконатом кальция увеличивается содержание глюконозой кислоты с 13,1 г/дм³ в натуральном до 46,5 г/дм³ в концентрированном соке.

При хранении концентрированных соков происходит уменьшение содержания сахаров и массовой доли титруемых кислот, которые являются сильными катализаторами процесса распада органических соединений. Уменьшение массовой доли сахаров и аминного азота и параллельное увеличение ОМФ подтверждает протекание в процессе хра-

нения сахароаминных реакций.

Таблица 1

Показатели качества натуральных и концентрированных виноградных соков сорта "Сухолимчский белый"

Наименование образцов	Массовая доля, %		Плотность, г/см ³	рН
	сухих в-в	титруемых кислот		
Исходный сок (контроль)	19,6	0,89	1,077	3,44
Исходный сок, обработанный глюконатом кальция	22,1	0,81	1,086	3,71
Исходный сок, обработанный лактатом кальция	20,0	0,87	1,080	3,61
Концентрированный сок (контроль)	70,8	3,10	1,361	3,10
Концентрированный сок, обработанный глюконатом кальция	70,4	2,82	1,341	3,48
Концентрированный сок, обработанный лактатом кальция	70,5	3,04	1,355	3,40

3.5. Способ предупреждения кристаллизации тартратов при концентрировании путем купаживания виноградного сока с яблочным

Задачу предупреждения выпадения кристаллического осадка в процессе уваривания можно решить также путем предварительного купаживания виноградного сока с яблочным в таких соотношениях, при которых наибольшая концентрация винного камня к концу выпаривания была бы меньше предела растворимости его при температуре выпаривания.

Если проводить концентрирование под разрежением при температуре 55 °С, то пределом растворимости винного камня является массовая доля его порядка 2,2–2,3% (Гороновский И.Т. и др., 1987). Как показали опыты (табл.2) рецептуры купажа виноградного сока с яблочным обеспечивающие заданные условия могут находиться в пределах: 30:70; 40:60 и 50:50. В опытах был использован сок содер-

жаций 16,2 % сухих веществ и 0,8 % винного камня и яблочный сок содержащий 9,5 % сухих веществ.

Таблица 2

Состав купажей и содержание винного камня:

№ варианта	Рецептура купажа, %		Массовая доля сухих веществ в исх. купаже, %	Содержание винного камня, %		
	виноградный сок	яблочный сок		в исходном купаже	в уварен. до мас. доли СВ 55%	в увар. до мас. доли СВ 70 %
1	20	80	10,8	0,16	0,82	1,04
2	30	70	11,5	0,20	1,20	1,51
3	40	60	12,2	0,32	1,42	1,82
4	50	50	12,9	0,40	1,71	2,20
5	60	40	13,5	0,48	1,88	2,30

Таким образом был получен новый продукт - концентрированный яблочно-виноградный сок.

На способ приготовления концентрированного фруктового сока получено положительное решение Государственной научно-технической экспертизы по выдаче авторского свидетельства.

3.6. Исследование качества яблочно-виноградных соков в процессе производства и хранения

Установлено, что с увеличением доли виноградного сока в купаже увеличивается массовое содержание аминокислотного состава, аминного азота, сахаров, витамина С, полифенолов, макроэлементов таких, как калий, кальций, натрий. И в свою очередь, яблочный сок оказывает существенное влияние на сохранение в соке числа аромата, на увеличение катехинов и пектина. Также с увеличением в купаже доли яблочного сока снижается содержание ОМФ, промежуточного продукта сахароаминных реакций, ответственных за появление уваренных тонов в концентрированных соках.

ВЫВОДЫ

1. Кинетика кристаллизации гидротартрата калия в процессе концентрирования виноградного сока характеризуется осаждением примерно 50 % массовой доли винного камня на поверхности нагрева теплообменных аппаратов. При дальнейшей выдержке концентрата в течение первых 2 сут хранения выпадает еще 30 % кислой калиевой

соли винной кислоты, а в основном процесс кристаллизации завершается по прошествии 7-8 суток.

2. Кинетическая константа процесса химической детартрации виноградного сока составляет при обработке лактатом кальция 80 ч, а при добавлении глюконата кальция - 184 ч.

3. Количество детартрирующих материалов определяется стехиометрическим расчетом двойного обмена между кислым тартратом калия и добавляемой органической солью кальция: на 1 часть, содержащегося в виноградном соке кислого тартрата калия, расходуется 1,16 частей лактата кальция или 2,28 части глюконата кальция.

4. Для ускорения процесса кристаллизации винного камня и сокращения технологического цикла производства готовой продукции процесс химической детартрации рекомендуется совмещать с осветлением сока.

5. Производственные испытания химической детартрации (глюконатом кальция) на крупной партии виноградного сока подтвердили эффективность этого способа и возможность контролирования процесса электрометрическим способом.

6. С помощью ИК-спектроскопии идентифицированы полученные осадки при обработке виноградного сока лактатом и глюконатом кальция и подтверждена принадлежность данных соединений к солям карбоновых кислот.

7. После химической детартрации минеральный состав виноградного сока практически не изменяется, за исключением массовой концентрации калия, которого почти в 2 раза больше, чем в концентрированных образцах не подвергавшихся детартрации.

8. В виноградных соках, обработанных лактатом кальция, массовая концентрация молочной кислоты при концентрировании возрастает с 4,9 до 17,2 г/дм³, а в образцах, обработанных глюконатом кальция, массовая концентрация увеличивается с 13,1 до 46,5 г/дм³. Замена винной кислоты на глюконовую уменьшает активность протекания реакций распада органических соединений, что положительно сказывается на показателях качества концентрированного виноградного сока.

9. Предварительное купажирование виноградного сока с яблочным в соотношениях: 30:70; 40:60 и 50:50 также предупреждает выпадение винного камня в процессе выпаривания, упрощает технологию и расширяет ассортимент концентрированных плодово-ягодных соков.

10. С увеличением доли яблочного сока в купаже снижается содержание оксиметилфурфурола, а включение в купаж виноградного сока повышает биологическую ценность концентрата (за счет увеличения массового содержания аминокислот, фенольных соединений, минеральных веществ), что приводит к улучшению качества готового продукта.

11. Ожидаемый экономический эффект при выработке 1 туб натурального виноградного сока, детартрированного глюконатом кальция, составляет 38,36 руб.

12. Разработана допознание (проект) к технологической инструкции по производству натурального осветленного пастеризованного виноградного сока, утвержденной 12.07.84 г. Минплодоовощхозом СССР.

Список работ, опубликованных по материалам диссертации

1. Флауменбаум Б.Л., Шин И.Н., Хомич Г.А., Осипова Л.А., Боровецкая Н.Х. Улучшение качества продукции и интенсификация технологических процессов консервного производства // Интенсификация процессов и новые технологии переработки, хранения и транспортирования в АПК: Сб. науч. трудов. - К.: УМК ВО, 1988. - 215 с.

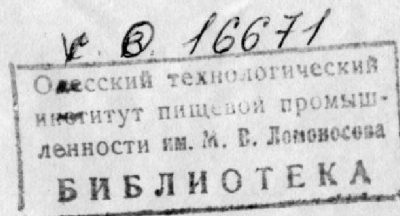
2. Флауменбаум Б.Л., Хомич Г.А., Осипова Л.А., Безусов А.Т., Русаков В.А. Способ производства концентрированного фруктового сока // Положительное решение Государственной научно-технической экспертизы изобретений ВНИИППЗ по заявке № 4413944/31-13 от 14.08.89 г.

3. Флауменбаум Б.Л., Зверькова А.С., Хомич Г.А. Кинетика кристаллизации тартратов при концентрировании и хранении виноградного сока // Изв. вузов СССР, Пищевая технология, 1989, № 3, с.82-84.

4. Флауменбаум Б.Л., Безусов А.Г., Зверькова А.С., Хомич Г.А. Предотвратить кристаллическое отложение в концентрированном виноградном соке // Пищевая промышленность, 1989, № II, с.50-51.

5. Флауменбаум Б.Л., Безусов А.Т., Хомич Г.А. Способ стабилизации виноградного сока // Положительное решение Государственной научно-технической экспертизы изобретений ВНИИППЗ по заявке № 4571541/31-13 (045590) от 7.02.90 г.

Шаф



БР04435 Подлж печати 19.03.90г. Формат 60,4x116.
Объем 0,7уч.изд. л. 1,0п. л. Заказ № 1155. Тираж 100экз.
Гортипография Одесского облполиграфзавода, чех.93.
Ленина 49.