

Автореф
К67

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи
Для служебного пользования
Экз. №

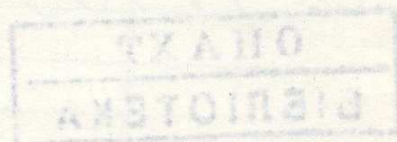
00081

КОРНИЕНКО СЕРГЕЙ НИКИТИЧ



РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ФРУКТОВЫХ КОНСЕРВОВ ЛЕЧЕБНО-
ПРОФИЛАКТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

Специальность 05.18.13 – технология консервированных
пищевых продуктов



АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Одесса – 1991

ДСП. Иск. №	5
Осн.	л. Прило...
" 25 "	03 1991 г.

an

Работа выполнена в Одесском технологическом институте пищевой промышленности им.М.В.Ломоносова и Винницком консервном заводе.

Научный руководитель - доктор химических наук, профессор
В.Н.Голубев

Официальные оппоненты - доктор технических наук, доцент
Н.С.Карпович
- кандидат технических наук, старший
научный сотрудник

З.А.Марх

Ведущая организация - Одесский опытный консервный завод
им.В.И.Ленина

Защита состоится "25" апреля 1991 г. в 13⁰⁰ на заседании специализированного совета Д 068.35.01 при Одесском технологическом институте пищевой промышленности им.М.В.Ломоносова 270039, Одесса, ул.Свердлова, 112.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Одесского технологического института пищевой промышленности им.М.В.Ломоносова.

Автореферат разослан "25" марта 1991 г.

секретарь

ванного совета

ских наук,

Б.В.Егоров

ОНАХТ

24.03.11

Разработка технологи



v017966

Актуальность работы. Одной из важнейших задач Продовольственной программы СССР является обеспечение населения страны высококачественными и разнообразными продуктами питания. Особое внимание, в связи с ухудшением экологической обстановки, уделяется расширению ассортимента пищевых продуктов профилактического и лечебного назначения. Многолетние научные исследования показали целесообразность использования в этих целях продуктов, обогащенных пектином.

Однако, несмотря на то, что пектин обладает ценными биологическими и лечебными свойствами, производство пектинсодержащих продуктов, в т.ч. и консервов, не получило широкого распространения. Это связано с одной стороны с отсутствием прогрессивных технологий производства консервированных продуктов, обогащенных пектином, а с другой стороны - отсутствием научно обоснованных лечебно-профилактических доз их потребления.

Кроме того весьма целесообразной и актуальной представляется разработка и клинические испытания новых форм пектиновых добавок, которые могут играть значительную роль в снижении риска возникновения и степени выраженности патологии ряда внутренних органов, а также в предотвращении воздействия многих неблагоприятных факторов промышленного производства и окружающей среды на организм человека. О своевременности данного направления исследований говорит принятое Постановление Верховного Совета СССР от 1 августа 1990 года "О неотложных мерах по защите граждан Украины от последствий Чернобыльской катастрофы", в котором, в частности, говорится о необходимости "создать дополнительные мощности по переработке и выпуску "чистых" продуктов с сорбентами и радиопротекторами".

В соответствии с этой целью настоящей работы являлась разработка технологии новых комбинированных лечебно-профилактических консервов на основе низкометоксилированного (НМ) и высокометоксилированного (ВМ) пектина.

Для достижения этой цели необходимо:

- изучить физико-химические показатели смеси НМ и ВМ пектинов при различных значениях активной кислотности продукта;
- установить оптимальные дозировки смеси пектина для достижения максимальной комплексообразующей способности продукта;
- исследовать влияние пектиновой добавки на биохимические свойства продукта;

- разработать технологию и рецептуры новых видов фруктовых консервов и нормативно-техническую документацию для их производства;
- изучить влияние пектиновой добавки на стабильность коллоидной системы соков при консервировании и хранении;
- провести клинические исследования лечебно-профилактических свойств разработанных консервов.

Научная новизна работы состоит в разработке научно-обоснованных количественных и качественных соотношений НМ и ВМ форм пектина и оптимизации рецептур комбинированных консервов с повышенными комплексобразующими и детоксикационными свойствами.

Актуальность, новизна и практическая ценность разработки консервов с повышенными лечебно-профилактическими свойствами подтверждена тремя положительными решениями по заявкам № 4671085, 4650267, № 4652411 Госкомизобретений СССР на выдачу авторского свидетельства с грифом "Т" публикации в открытой печати запрещена."

Практическая ценность работы. На основании проведенного комплекса системных исследований предложена технология фруктовых соков лечебно-профилактического назначения. Разработана и утверждена нормативно-техническая документация (ТУ Ю.17 УССР 54-89 и ТИ Ю.17 УССР 43-89). Налажен промышленный выпуск консервов на Винницком консервном заводе и Барском консервном комбинате для населения пострадавшего от аварии на Чернобыльской АЭС.

Апробация работы. Основные положения диссертации доложены на трех Всесоюзных конференциях "Химия пищевых добавок" (г.Черновцы, 1988г.), "Биоантиоксидант" (г.Москва, 1989г.), "Экстремальная физиология, гигиена и средства индивидуальной защиты человека" (г.Москва, 1990г.), республиканской "Химия, медико-биологическая оценка и использование пищевых волокон" (г.Одесса, 1988г.), межвузовской научно-практической конференции "Социально-экономические и научно-технические проблемы агропромышленного комплекса" (г.Одесса, 1989г.)

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 работ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех разделов, выводов, списка использованной литературы и приложения.

Работа изложена на 194 страницах машинописного текста и содержит 22 рисунка, 18 таблиц и список литературы из 262 наименований.

На защиту выносятся:

- результаты исследований физико-химических характеристик и физиологических свойств НМ и ВМ форм пектина;
- результаты технологических, физико-химических биохимических и микробиологических исследований фруктовых соков с пектиновой добавкой;
- результаты математического моделирования комбинированных фруктовых соков лечебно-профилактического действия и оптимальных рецептур новых видов консервов с использованием ЭВМ;
- обоснование технологической схемы производства соков с пектиновой добавкой и разработка нормативно-технической документации.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы цели и задачи исследования и кратко изложено состояние изучаемых вопросов.

В первой главе представлен аналитический обзор отечественной и зарубежной литературы по использованию пектина в лечебно-профилактическом питании, дана характеристика пектина, его структура и методы получения из различных растительных отходов пищевого производства, физико-химические и биологические свойства пектиновых веществ.

На основании анализа литературных источников определены цели и задачи исследований данной диссертационной работы.

Во второй главе изложена техника и методика проведения исследований. Приведена характеристика объектов исследования. Описаны современные методики определения функциональных составляющих и комплексобразующей способности пектина, влияния его на окислительную коллоидную стабильность соков. Изложены физико-химические и биологические методы, которые наиболее полно отражают комплекс изменений и свойств пектиновой смеси и пектинсодержащих консервов.

В третьей главе приведены экспериментальные данные комплексобразующих и антиоксидантных свойств пектиновой добавки. На базе экспериментальных данных установлено, что при консервировании молекулы пектина подвергаются деградации. Как правило, пектин проявляет максимум стабильности при pH около 4, причем присутствие сахара в растворе дает определенный защитный эффект, в то время как повышение температуры ускоряет разрушение, вызванное гидролизом глюкозидных связей. При pH близком к нейтральному высокометоксилированный пектин устойчив только при температуре 15-25°C. При повышении температуры или величины pH начинается так называемое разрушение, результатом которого является разрыв звеньев полимер-

ной молекулы и быстрая потеря вязкости и желеобразующих свойств. Низкометоксилированный пектин показывает большую стабильность при этих же условиях. В соответствии с этим исследованы основные физико-химические величины, влияющие на детоксикационные свойства, в частности соотношение N_m и V_m пектина, активная кислотность раствора и температура.

Из таблицы I видно, что активная кислотность среды, в которую добавляется пектин, влияет на его функциональные составляющие, а следовательно и на его свойства. Так в обоих растворах пектина со сдвигом в нейтральную сторону незначительно увеличивается процентное содержание свободных карбоксильных групп, а степень этерификации и количество метоксильных групп уменьшается.

Таблица I

Физико-химические показатели 1%-ного раствора пектина в дистиллированной воде при различных значениях pH

Значения активной кислотности	Массовая доля функциональных групп по кондуктометрическому методу, %				
	свободные карбоксильные	метоксильные	ацетильные	уронидная составляющая	степень этерификации
пектин сухой яблочный					
3,1	4,15	7,72	0,05	84,40	72,72
3,8	4,21	7,34	0,04	85,00	71,81
4,4	4,19	6,60	0,05	86,10	70,43
5,0	4,90	3,74	0,05	87,60	60,57
5,6	5,10	5,16	0,05	87,30	60,13
пектин сухой свекловичный					
3,1	10,38	5,09	0,40	80,67	46,41
3,8	10,53	5,49	0,33	75,97	51,86
4,4	11,10	5,24	0,50	81,19	41,09
5,0	11,50	5,39	0,51	78,57	36,70
5,6	12,90	5,37	0,48	79,20	36,41

Полученные нами экспериментальные данные (рис. I) зависимости функциональных составляющих смеси N_m и V_m пектинов при его

7
различных соотношениях показали, что оптимальным соотношением для комплексообразования является соотношение пектинов НМ / ВМ = 1/2, т.к. здесь содержится наибольшее количество свободных карбоксильных групп.

Влияние температуры на сохранение комплексообразующих свойств пектинов и их смеси отслеживали после предварительного нагрева раствора до $t = 100^{\circ}\text{C}$ и выдержкой в течение 10; 15; 20 и 25 мин, и охлаждения до $t = 20^{\circ}\text{C}$. На рис.2 показано процентное количество свободных карбоксильных групп в каждом растворе, из него видно, что оптимальной добавкой для комплексообразования, с учетом фактора тепловой обработки (стерилизации) является смесь НМ и ВМ пектина.

Выводы приведенных выше исследований подвержены определением комплексообразующей способности смеси пектинов "in vitro" на примере Рб. (рис.3).

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что для связывания исследованных металлов предпочтительнее использовать смесь НМ и ВМ пектинов в соотношении 1 / 2. При этом соотношении пектинов достигается оптимальное количество свободных карбоксильных и метоксильных групп, что создает благоприятные условия для образования водорастворимых полиэлектролитных солевых форм пектиновых комплексов с ионами металлов.

Стехиометрия образующихся комплексов была определена нами на примере соли Fe^{2+} и Fe^{3+} по методу насыщающих концентраций. Спектрофотометрическим методом предварительно было показано, что комплекс НМ - ВМ пектинов и ионов железа является стабильным в течение 6 - 8 часов. Скорость образования комплекса в значительной степени зависела от используемых концентраций пектина и ионов железа; равновесие достигалось в течение 3 - 5 мин. Полученные данные представлены на рис. 4. Как видно из рисунка комплексы при pH 4,0 имеют стехиометрию 1 / 2 ионов Fe^{2+} и 1 / 3 для ионов Fe^{3+} .

Применение в качестве добавки смеси низко- и высокометоксильрованного пектинов придает раствору повышенные сорбционные и детоксикационные свойства по отношению к ряду катионов тяжелых металлов.

Таким образом, смеси НМ и ВМ пектинов представляют большой практический и теоретический интерес как полиэлектролитные псевдомакроциклические системы с высокими комплексообразующими свой-

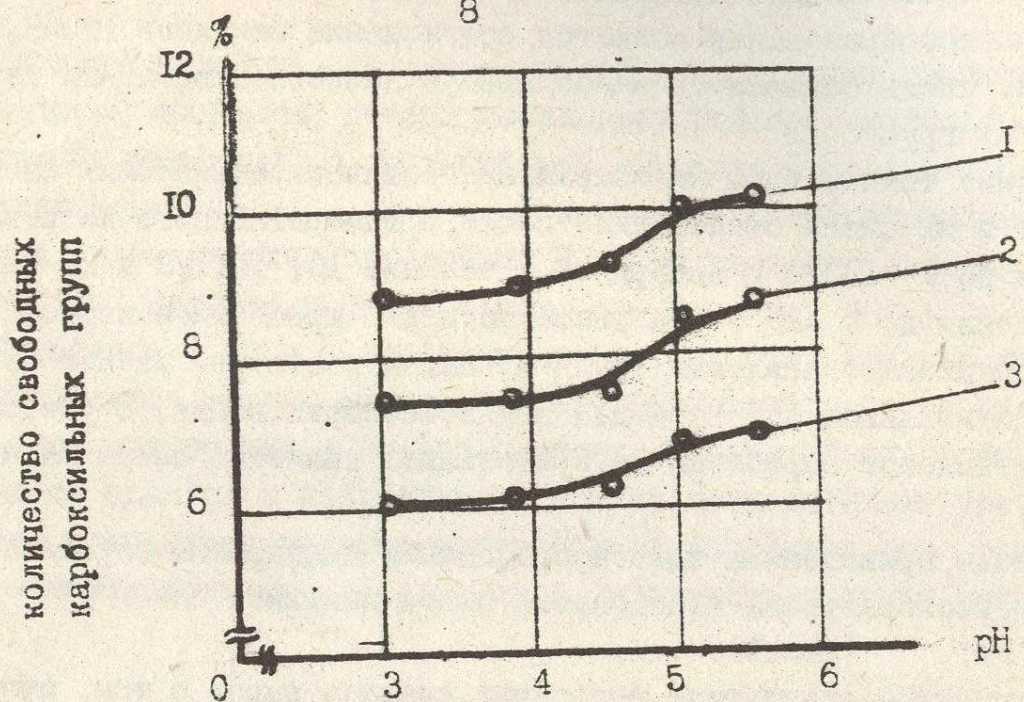


Рис. 1. Влияние соотношения НМ и ВМ пектинов и pH на наличие в смеси свободных карбоксильных групп. 1 - НМ/ВМ=1/2; 2 - НМ/ВМ=1/1; 3 - НМ/ВМ=2/1.

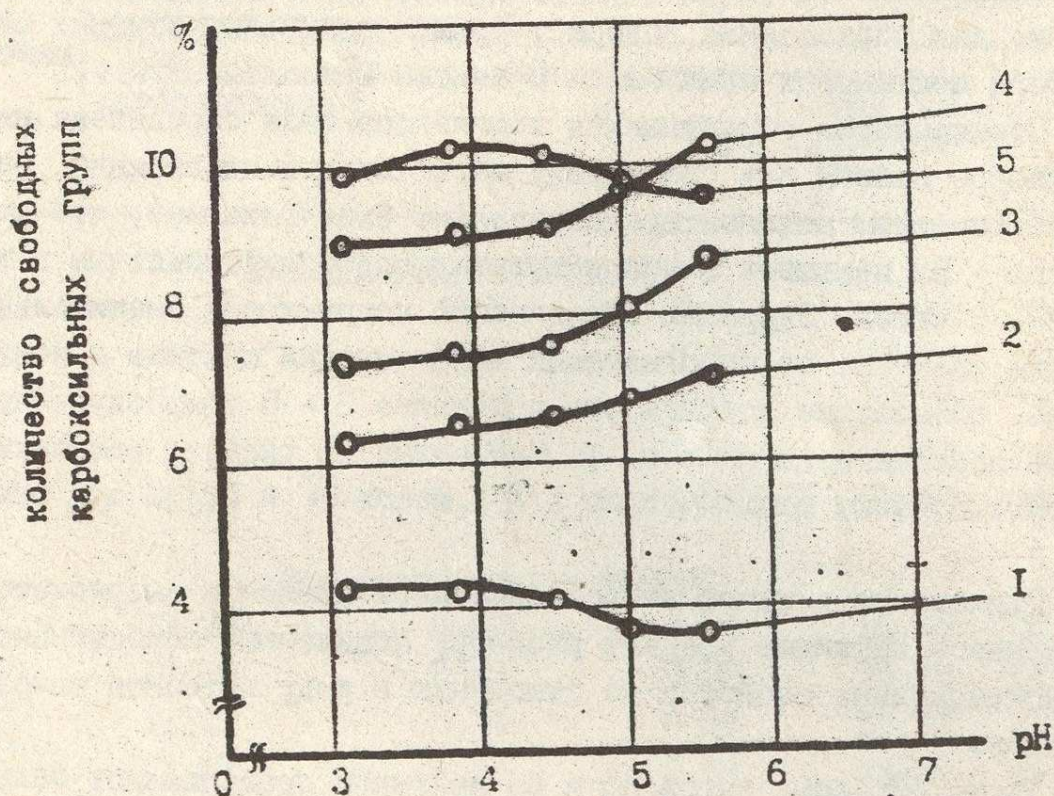


Рис. 2. Влияние теплового удара на количество свободных карбоксильных групп в пектинах и их смесях при различных pH. 1 - раствор ВМ пектина; 2 - смесь пектинов НМ/ВМ= 2/1; 3 - смесь пектинов НМ/ВМ=1/1; 4 - смесь пектинов НМ/ВМ=1/2; 5 - раствор НМ пектина.

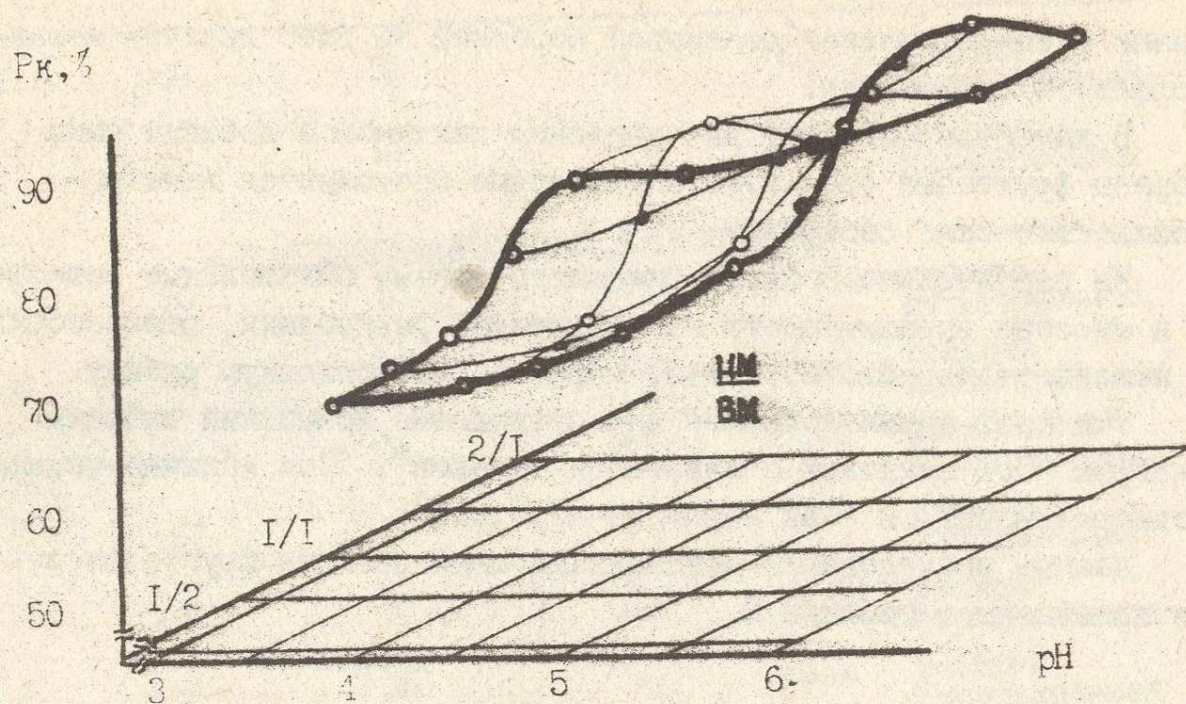


Рис. 3. Зависимость комплексообразующей способности "in vitro" растворов смеси НМ и ВМ пектинов от их соотношения и pH.

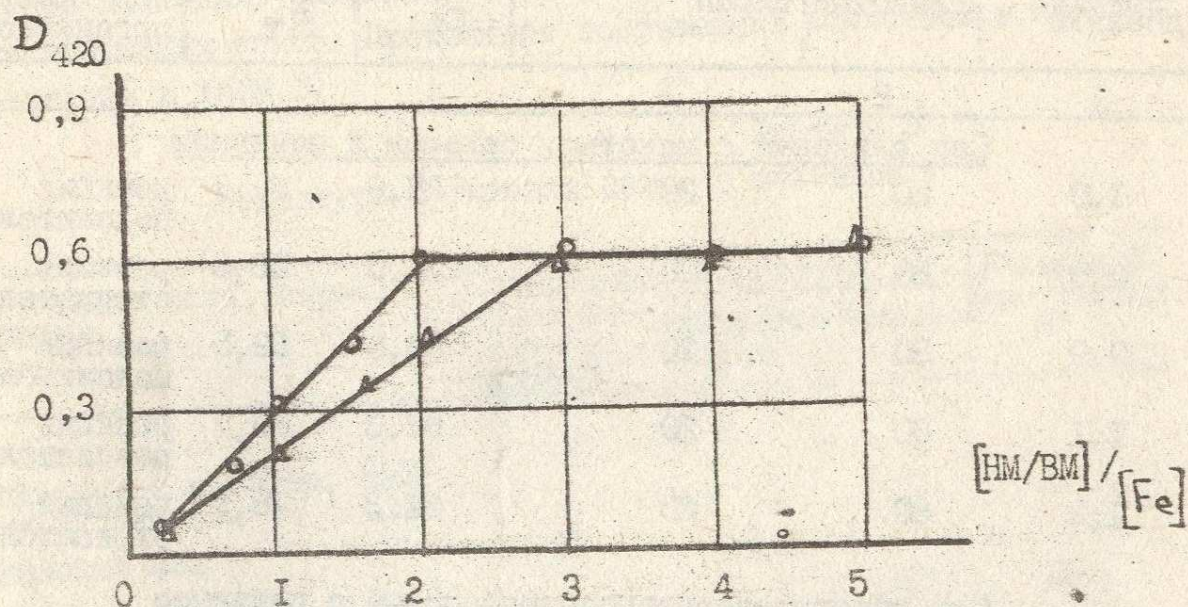


Рис. 4. Определение стехиометрии комплекса НМ-ВМ пектинов с ионами железа $1-\text{Fe}^{2+}$, $2-\text{Fe}^{3+}$.

ствами и специфической селеновой сорбцией за счет хелато- и макроэффектов связывания.

В качестве объектов для введения пектиновой добавки нами выбраны фруктовые соки, т.к. в них лучше проявляются лечебно-профилактические свойства.

Из растительного сырья, имеющего ценные питательные вещества и массово выращиваемого на территории республики, целесообразно использовать яблоки, сливы, морковь, черноплодную рябину.

Учитывая вышеизложенное для проведения испытаний выбраны консервы "Сок сливовый с мякотью и сахаром", "Сок яблочно-черноплоднорябиновый" и "Сок морковно-яблочный".

Данные исследований детоксикационных свойств фруктовых соков приведены в таблице 2.

Таблица 2

Влияние процентного содержания пектиновой добавки и соотношения компонентов сырья на детоксикационные свойства консервов

Процентное содержание пектиновой добавки	Соотношение компонентов сырья, %		Детоксикационные свойства		
	сок сливовый	сахарный сироп	комплексобразования, %	пестицидная интоксикация (фосфорорганические)	
			Pв	Sг	
I	2	3	4	5	6
Сок сливовый с мякотью, сахаром и пектином					
1,0	80	20	87,9	89,7	реакция положительная
0,5	80	20	33,0	23,8	реакция отрицательная
0,9	80	20	86,8	89,5	реакция положительная
1,1	80	20	87,3	89,7	реакция положительная
1,2	80	20	64,3	78,9	реакция отрицательная
Сок яблочно-черноплоднорябиновый с пектином					
1,0	80	15	62,1	60,7	реакция отрицательная
1,1	80	15	73,4	71,2	реакция отрицательная
1,2	80	15	88,5	89,5	реакция положительная

1	2	3	4	5	6
1,3	80	10	88,4	89,1	реакция положительная
1,5	80	15	89,3	89,6	реакция положительная
<u>Сок морковно-яблочный с пектином</u>					
1,0	80	15	62,1	60,7	реакция отрицательная
1,2	80	15	88,5	89,5	реакция положительная
1,3	80	15	88,5	89,8	реакция положительная
1,5	80	15	89,3	89,8	реакция положительная
1,6	80	15	69,7	71,2	реакция отрицательная
1,6	80	15	79,7	81,2	реакция отрицательная
1,8	80	15	57,5	72,9	реакция отрицательная
1,3	75	15	98,5	99,5	реакция положительная

Математическое моделирование и ЭВМ конструирование фруктовых консервов позволило оптимизировать рецептуры трех новых видов пектинсодержащих соков. Процентное соотношение компонентов продукта приведены в табл. 3.

Таблица 3
Рецептура фруктовых соков с пектином

Наименование сока, сырья, материалов	Содержание сухих веществ в сырье, %	Рецептура, % плодовой части	сиропа	Концентрация сиропа, %
1. Сливовый с мякотью, сахаром и пектином				
сливовый сок	12	59,1		
сахарный сироп			40	23
пектин яблочный сухой		0,6		
пектин сухой свекловичный		0,3		
2. Яблочно-черноплодно-рябиновый с пектином				
яблочный сок	9	78,6		
черноплодно-	12	15,0		

	I	!	2	!	3	!	4	!	5
сахар-песок							5,0		
пектин яблочный сухой					0,94				
пектин сухой свекловичный					0,46				
3. Морковно-яблочный с пектином									
морковное пюре			8		48,3				
яблочный сок			9		20,0				
сахарный сироп							30		16,5
аскорбиновая кислота					0,03				
пектин яблочный сухой					1,11				
пектин сухой свекловичный					0,56				

На основании полученных данных нами разработана технология получения соков с пектиновой добавкой (рис. 5). Подготовку сырья и полуфабрикатов предложено проводить по общепринятой схеме.

Пектиновую добавку вводят по разработанной нами методике. Пектин яблочный сухой и пектин пищевой сухой свекловичный смешивают в соотношении 2:1, заливают соком, перемешивают и оставляют на 4 часа для набухания. Соотношение пектина и сока берут не менее 1:10. Затем смесь снова перемешивают и пропускают через протирочную машину с диаметром отверстий сита 0,75 мм.

Стерилизацию консервов с добавлением пектина осуществляют по режимам, указанным в технологических инструкциях для производства данных видов консервов. Добавление пектина в количестве 0,9-1,5% практически не отразилось на вязкости сока и его прогреваемости.

Исследования стабильности окислительной коллоидной системы соков с пектином и их биохимических и органолептических показателей позволили рекомендовать хранение продукта в течение 2-х лет со дня изготовления.

Углубленное комплексное клинко-инструментальное обследование в условиях стационара группы лиц (127 человек) принимавших участие в ликвидации аварии на Чернобыльской АЭС, позволило получить положительные результаты применения пектинсодержащих продуктов.

смесь сахара
с пектином:

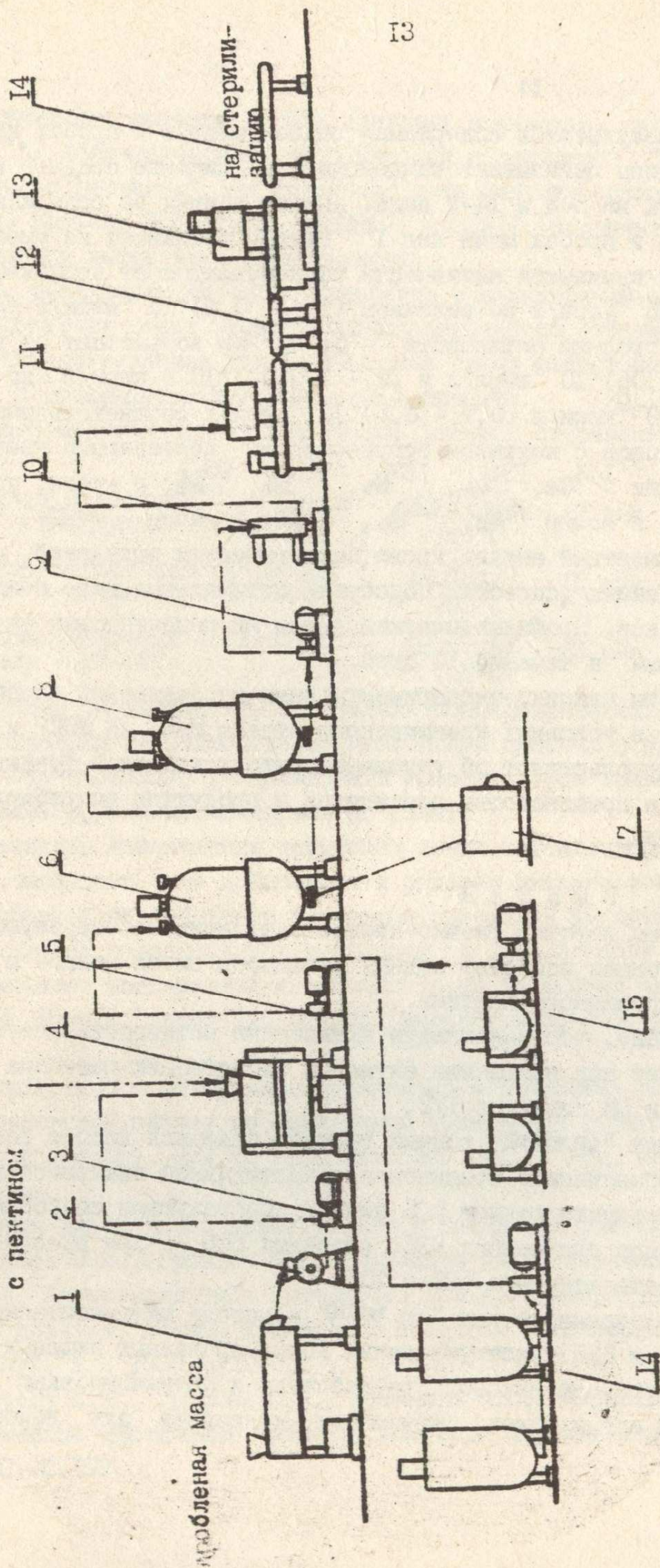


Рис. 5. Технологическая схема разваривания, протирания, смешивания, деаэрации, подогрева, фасования и укупоривания соков с пектином:
I - развариватель; 2 - протирочная машина; 3, 5, 9 - насосы; 4 - протирочная машина; 6 - емкость с мешалкой; 7 - гомогенизатор; 8 - деаэратор; 10 - помп; 11 - автомат наполнительный; 12, 14 - конвейеры; 13 - автомат укупорочный; 14 - станция купажирования; 15 - станция приготовления пектина

Анализ результатов содержания радионуклидов в пробах кала у лиц I^{ой} группы показывает тенденцию к увеличению средней активности ^{134}Cs на 5-й и 14-й день. Анализ данных по содержанию радионуклидов в пробах мочи лиц I^{ой} группы указывает на уменьшение средней суммарной активности радионуклидов от величины $(2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-9}$ кюри/л до величины $(1,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-9}$ кюри/л на 5-й день, однако средняя активность ^{137}Cs и ^{95}Nb возрастают от величины $(0,2 \pm 0,06) \cdot 10^{-9}$ кюри/л и $(0,4 \pm 0,04) \cdot 10^{-9}$ кюри/л до $(0,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-9}$ кюри/л $(0,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-9}$ кюри/л соответственно.

Прием соков с пектином сопровождался достоверным уменьшением содержания ^{144}Ce , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{266}Ra , ^{95}Nb в крови, увеличением вывода с мочой ^{95}Nb , ^{137}Cs , ^{144}Ce ; с калом - ^{137}Cs , ^{103}Ru .

Радиоэлементный анализ крови, биологических выделений, проведенных в динамике, позволил подобрать оптимальные дозы пектин-содержащих соков. Профилактический прием их рекомендован ежедневно по 200 грамм в течение 14 дней.

Результаты клинко-экспериментальных исследований лечебных свойств соков в условиях клинического отдела ИМБВ АН УССР и ВНИИ ГИНТОКСа свидетельствуют об улучшении антиоксидантной функции у лиц, занятых в производстве пестицидов и продуктов микробиологического синтеза.

ВЫВОДЫ

1. Впервые изучены физико-химические, комплексообразующие и детоксикационные свойства водных растворов смеси низко- и высокометоксилированного пектина.

Установлено, что наибольшую химическую активность пектиновая смесь проявляет при повышении активной кислотности раствора и соотношения НМ и ВМ пектинов 1/2.

В условиях "*in vivo*" водный раствор связывал хлор и фосфор-содержащие органические соединения с пестицидной активностью.

При pH продукта равном 5,6 комплексообразующая способность смеси составляла для свинца 83%, стронция 86%, а при pH=3,8 она была равна соответственно 59% и 70%.

2. На основании данных "*in vivo*" и метода математического моделирования и ЭВМ конструирования комбинированных пищевых продуктов целевого назначения разработаны и оптимизированы рецептуры трех новых видов фруктовых консервов для лечебно-

профилактического питания - "Сок сливовый с мякотью, сахаром и пектином", "Сок яблочно-черноплоднорябиновый с пектином", "Сок морковно-яблочный с пектином". На фруктовые соки получены положительные решения по заявкам № 4671025, 4650267, 4652411 Госкомизобретений СССР на выдачу авторского свидетельства.

3. Для реализации научной разработки и налаживания массового выпуска фруктовых соков лечебно-профилактического действия разработана усовершенствованная технологическая схема подготовки пектиновой смеси с последующим введением ее в продукт.

Проведен микробиологический анализ режимов стерилизации для консервов:

"Сок сливовый с мякотью, сахаром и пектином" в расфасовке 1-82-500	$\frac{20-20-20}{100^{\circ}\text{C}}$	. 12 кПа
"Сок яблочно-черноплоднорябиновый с пектином" в расфасовке 1-82-500	$\frac{15-10-15}{100^{\circ}\text{C}}$	. 12 кПа
"Сок морковно-яблочный с пектином" в расфасовке 1-82-500	$\frac{20-25-20}{120^{\circ}\text{C}}$	. 25 кПа

4. Изучены биохимические показатели консервированных продуктов и спрогнозирована стабильность их коллоидной системы в процессе хранения. Это позволило рекомендовать продлить срок хранения пектинсодержащих фруктовых консервов до 2^х лет.

5. Проведены клинические испытания новых пектинсодержащих продуктов. Установлено, что добавление к рациону питания соков с пектиновой добавкой способствует активации выведения из организма человека комплекса радионуклидов в среднем на один порядок величин. Наиболее активно связывались и выводились из организма человека цезий-137 26-48%; цезий-144 24-55%; ниобий-95 28-45%; рутений-103 7-28%.

6. Разработана и утверждена нормативно-техническая документация. Экономический эффект от применения технологии фруктовых пектинсодержащих консервов, при их выработке 300 туб. в год, составил 11 тыс. рублей.

Материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Голубев В.Н., Губанов С.Н., Духанина А.Р., Корниенко С.Н., Исаакян Л.А. Антиоксидантная активность полифункциональных пектинсодержащих добавок. Тезисы докладов III Всесоюзной конференции "Биоантиоксидант", М., 1989.-С.267.

2. Голубев В.Н., Губанов С.Н., Духанина А.Р., Корниенко С.Н. Макроциклические пектиновые добавки. Сб.Химия пищевых веществ. Могилев, 1990.-С.197.

3. Голубев Е.Н., Губанов С.Н., Духанина А.Р., Корниенко С.Н., Ригавс У.А. Радиопротекторные и антиоксидантные свойства пектина. Сб.матер. республиканской научной конференции "Химия, медико-биологическая оценка и использование пищевых волокон". Одесса, 1988, -С.36-37.

4. Губанов С.Н., Духанина А.Р., Корниенко С.Н. Продукты лечебно-профилактического назначения на основе полифункционального пектина //Областная межвузовская научно-практическая конференция "Социально-экономические и научно-технические проблемы агропромышленного комплекса". Одесса, 1989, -С.90.

5. Голубев В.Н., Губанов С.Н., Микеладзе О.Г., Духанина А.Р., Корниенко С.Н., Скрипка Т.А. Полифункциональные пектиновые добавки с радиопротекторными и антиоксидантными свойствами //Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Химия пищевых добавок". Черновы, 1989. -С.124.

6. Голубев В.Н., Губанов С.Н., Духанина А.Р., Корниенко С.Н. Знедрение широкого ассортимента продуктов лечебно-профилактического действия как путь к снижению уровня профилактических заболеваний. Сб.матер. Всесоюзной конференции "Экстремальная физиология, гигиена и средства индивидуальной защиты человека" М., 1990.2С. 393-394.