

УДК 663.8

Концентрирование сливового сока методом вымораживания

Канд. тех. наук, доцент **Н. А. Матвеева**, matveevanatalja2007@rambler.ru

Т.Ю. Лакисова, lakisovatu@yahoo.com

Университет ИТМО

191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, д. 9

В общемировой практике концентрированные соки по праву заняли достойное место среди видов сырья, позволяющих существенно снизить затраты производителя, экономя место и время, помогая создавать сырьевую базу, не зависящую от урожайности плодов и овощей в тот или иной год. Из концентрированных соков изготавливают сокодержущие напитки, нектары, восстановленные соки, также они нашли применение в других отраслях пищевой промышленности для улучшения цвета и ароматизации пищевых продуктов. Помимо продуктов гидролиза некрахмалистых полисахаридов, углеводов и белков в концентрированных соках содержатся биологически активные соединения, благодаря которым концентрированные соки могут служить основой для разработки рецептур безалкогольных функциональных напитков, употребление которых оказывает положительное воздействие на организм человека.

Ключевые слова: плоды сливы «Венгерка», концентрированный сливовый сок, ферментные препараты, концентрирование методом вымораживания.

Concentration of plum juice the method of freezing

Ph.D. **N. A. Matveeva**, matveevanatalja2007@rambler.ru

T.U. Lakisova, lakisovatu@yahoo.com

University ITMO

191002, Saint-Petersburg, Lomonosova street, 9

In world practice, concentrated juices rightly taken a worthy place among the types of raw materials to significantly reduce the cost of the manufacturer, saving space and time, helping to create a resource base that is independent of the yield of fruits and vegetables in a given year. Made from concentrated juices, juice drinks, nectars, juices recovered, and they were used in other sectors of the food industry to improve the color and flavoring foods. In addition to the products of hydrolysis of non-starch polysaccharides, carbohydrates and proteins in concentrated juices contain biologically active compounds responsible for concentrated juices can serve as a basis for developing formulations of soft functional beverages, the use of which has a positive effect on the human body.

Keywords: garden-stuffs of plum are "Hungarian", concentrated plum juice, enzymic preparations, concentration by the method of freezing.

Фруктовые соки получают из свежего плодово-ягодного сырья или законсервированных фруктов посредством замораживания фруктов с помощью использования механических процессов (прессования, экстрагирования, протирания через сито и т. д.). Возможно получение фруктового сока из его концентрата путём добавления в сок извлечённой в процессе концентрирования воды.

Удаление влаги с целью концентрирования соков проводится физическими методами, путём выпаривания, вымораживания (криоконцентрирования) или с помощью мембран (ультрафильтраций). При этом необходимо подбирать условия таким образом, чтобы изменения химического состава сока оказались минимальными [1].

Преимущества и недостатки способов концентрирования соков

Концентрирование выпариванием

Преимущества: стерильные условия ведения процесса и высокая конечная концентрация сока (70%).

Недостатки: высокая энергоёмкость (удельная теплота парообразования составляет 560 ккал/кг), высокая температура процесса, которая вызывает между аминокислотами и сахарами реакции Майяра, с образованием красящих и ароматических веществ (меланоидинов, альдегидов), ухудшающих запах, цвет и вкус готового продукта [2].

Концентрирование ультрафильтрацией

Преимущества: наименьшие энергозатраты, низкая температура ведения процесса (12-20°), что позволяет сохранить полезные вещества, чувствительные к высоким температурам.

Недостатки: невысокая конечная концентрация сока (до 40%) по сравнению с концентрированием методом выпаривания из-за недостаточной избирательности мембран [3].

Концентрирование методом вымораживания

Существует ряд преимуществ по сравнению с другими методами концентрирования:

- процесс протекает в области умеренных отрицательных температур, в результате чего происходят минимальные изменения химического состава;
- энергозатраты меньше, чем при выпаривании (80ккал – для вымораживания 1 кг. влаги);
- ароматические вещества соков имеют низкую точку замерзания, поэтому этот метод может быть использован для накопления ароматических веществ.

Недостатки: необходимо несерийное оборудование, дополнительные капитальные затраты;

- возможны потери компонентов (от 1% до 15%) с отделяемыми кристаллами льда;
- конечная степень концентрирования получаемого сока ограничена и определяется физико-химическим составом сока, прежде всего его вязкостью. Степень вязкости определяется условиями проведения процесса кристаллизации – необходимо минимизировать образование мелких кристаллов льда. Для получения кристаллов крупных размеров (0,25-0,30 мм) соки депектинизируют на стадии получения мезги перед вымораживанием и вносят «затравку» кристаллов льда на стадии вымораживания [4].

Конечная концентрация сока зависит от конечной температуры вымораживания. Высокой степени концентрации не достигается (50-55%), так как для этого необходимо значительно понизить температуру кристаллизации, что экономически не выгодно, но теоретически возможно. Это следует из уравнения:

$$\omega = 1 - \frac{t_{\text{криос.}}}{t_{\text{проц.}}}$$

, где ω – доля вымороженной влаги,

$t_{\text{криос.}}$ – криоскопическая температура (начало массовой кристаллизации);

$t_{\text{проц.}}$ – конечная температура вымораживания.

Можно, задавая конечную температуру кристаллизации определить долю вымораживания влаги, а, следовательно, и концентрацию сока в конкретной точке.

Никакая другая технология концентрирования не в состоянии произвести продукт, способный конкурировать по показателям качества с продуктом, полученным методом вымораживания. Поэтому в работе использован именно этот метод.

Использование ферментных препаратов в производстве соков

Сокращение потерь и сохранение качества плодово-ягодного сырья является важной технологической и экономической задачей.

Для увеличения выхода сока, снижения его вязкости, осветления и стабилизации применяются ферментные препараты пектолитического действия, расщепляющие межклеточную структуру плода. Основным биохимический процесс при ферментативной обработке – гидролиз пектиновых веществ, которые формируют основную долю клеточной стенки. Пектолитические ферменты содержат пектинэстеразы, полигалактуроназы, протопектиназы и трансэлиминазы, способные расщеплять растворимый пектин и его предшественника – нерастворимый протопектин. Наряду с этим под действием ферментов происходят превращения белков, целлюлозы, гемицеллюлозы и других компонентов. [5]

Оптимальные условия для действия большинства ферментных препаратов пектолитического действия: рН среды – 3,5 – 5,5, то есть значительно выше, чем рН соков и мезги (от 2,7 до 3,5), температура 35-45°C.[6] Температурный диапазон расположен в пределах 10-55°C, однако температурный оптимум в значительной степени зависит от продукта. При температурах + 3°C и ниже активность ферментов минимальна, что также склоняется в пользу выбранного способа концентрирования вымораживанием, который протекает в пределах температурного диапазона от – 1°C и ниже. Поэтому не требуется дальнейшей инактивации ферментов. [6]

В настоящее время для депектинизации мезги применяют ферментные препараты с различным содержанием отдельных пектолитических ферментов в зависимости от назначения препарата. Дозы ферментных препаратов различны и зависят от количества пектиновых веществ в плодово-ягодном сырье, температуры и продолжительности расщепления, от величины рН и наличия ингибиторов. [2] Ферментацию проводят различными способами, отличающимися друг от друга температурными режимами и временем выдержки.

В данном исследовании выбран способ обработки – горячая ферментация при температуре 50°C и времени выдержки 120 минут.

Объекты и материалы исследования

Объектом исследования служили:

- плоды сливы сорта «Венгерка», замороженные в холодильной камере при $t (-18^{\circ}\text{C})$;

Слива – диетический продукт. Энергетическая ценность плода составляет порядка 45 ккал на 100 г. Согласно последним исследованиям медиков Университета Токио, слива, главный источник антиоксидантов среди продуктов растительного происхождения, предотвращает преждевременное старение, препятствует появлению злокачественных опухолей, благотворно влияет на сосуды, укрепляет сердечную мышцу, нормализует давление, способствует снижению холестерина, нормализует пищеварение и улучшает секрецию желудочного сока и состояние кожи, ногтей, волос; полезна для почек и печени, позволяет сохранить молодость, способствует нормализации сна и устраняет чувство тревожности. В сливе содержится калий, фосфор, магний, цинк, медь, йод и хром, железо. Кроме того, слива богата витамином С, который укрепляет иммунитет, является средством профилактики простудных заболеваний и инфекций, провитамином А, который улучшает зрение и предотвращает катаракту, а благодаря высокому содержанию витаминов группы В слива укрепляет нервную и иммунную системы.

- сок сливовый, полученный из мезги путём измельчения плодов слив в мельнице до размера частиц 2-5 мм. (табл. 1);

Таблица 1.

Физико-химические показатели исходного сливового сока прямого отжима

Показатель	Слива сорта «Венгерка»
Массовая доля влаги	87,2
Массовая концентрация экстракта в соке (содержание сухих веществ, %)	10,3
Содержание общего экстракта в сырье, %	5,4
Общая кислотность, % яблочной кислоты	4,3
Размер частиц измельчённого сырья, мм	2-5

- сок сливовый, обработанный различными ферментными препаратами пектолитического действия. (табл. 2)

Таблица 2.

Физико-химические показатели образцов сливового сока, полученных из мезги, обработанной ферментными препаратами пектолитического действия

Вносимый ферментный препарат	Выход сока, г	Вязкость, мм г/с	Содержание сухих веществ, %	Оптическая плотность	
				$\lambda = 420\text{нм}$	$\lambda = 440\text{нм}$
Фруктоцим П6-Л	73,24	1,41	8,9	2,18	2,15
Фруктоцим П	66,38	1,44	9,2	2,29	2,28
Фруктоцим БЕ	67,66	1,48	9,5	2,30	2,28
Фруктоцим МА	61,30	1,51	9,7	2,40	2,38
Контроль	42,76	1,53	10,3	2,65	2,64

-концентрированный сливовый сок, полученный методом вымораживания из сока прямого отжима.

Материалы исследования:

- ферментные препараты, пектолитического действия, производимые фирмой «Erbsloh Geisenheim AG». (табл. 3).

Таблица 3.

Характеристика используемых ферментных препаратов

Название препарата	Действие	Диапазон температур	Оптимальная температура	Диапазон рН
Фруктоцим П6-Л	Гидролиз пектиновых веществ, деградация растворенного арабана	20-55	45-55	2,0-7,0
Фруктоцим П	Гидролиз пектиновых веществ	20-55	45-55	3,0-6,0
Фруктоцим БЕ	Гидролиз пектиновых веществ и коллоидных структур	40-55	45-55	2,5-6,0
Фруктоцим МА	Гидролиз пектиновых веществ	40-50	40-50	2,5-6,5

Методы исследования

В рамках исследовательской работы определяли:

- массовую долю влаги в сырье методом высушивания в сушильном шкафу до постоянной массы;

-массовую концентрацию общего экстракта в сливовом соке исследовали рефрактометрическим методом на рефрактометре PTR 46 (Index Instruments, Великобритания);

- содержание общего экстракта (растворимых сухих веществ) в сливовом соке прямого отжима изучали методом дигестии с последующим определением содержания экстракта рефрактометрическим методом;

- общую кислотность в соке определяли методом титрования 0,1 N раствором NaOH;

- вязкость сока исследовали с помощью вискозиметра Viscobasic+ (Fungilab S.A. Испания);

- оптическую плотность – на фотоэлектроколориметре ФЭК-3 (Россия), длина волны – 420 и 440 нм).

Подготовка образцов для выбора ферментного препарата

Было приготовлено 5 образцов сливовой мезги массой по 100 г. В каждый образец вносили один из выбранных ферментных препаратов пектолитического действия: «Фруктоцим Пб-Л», «Фруктоцим П», «Фруктоцим БЕ», «Фруктоцим МА» в концентрации 0,03% от массы мезги. Оптимальная доза – 0,03 подобрана в предыдущих исследованиях. [7]

В контрольный образец №5 ферментные препараты не вносились. Температура обработки мезги 50°C, время ферментации – 120 минут. По окончании обработки мезгу фильтровали, в полученных фильтратах (образцах сока) исследовали физико-химические показатели (табл. 3).

Подготовка образцов для определения начальной (криоскопической) и конечной температур вымораживания соков

Был приготовлен образец сока сливы сорта «Венгерка» массой 200 г. В образец сливовой мезги вносился пектолитический фермент «Фруктоцим Пб-Л» в количестве 0,03% от массы мезги. В контрольный образец ферментный препарат не вносился. Температура обработки мезги – 50°C, время обработки – 120 минут. По окончании ферментации мезгу фильтровали а в полученном сливовом соке прямого отжима определяли начальную и конечную температуры вымораживания.

Отфильтрованный сливовый сок помещали в жидкостной криотермостат . В лабораторный стакан объёмом 200 мл. помещали 100 мл. исследуемого сока и охлаждали в интервале температур от +20° до –6°C. Один раз в минуту снимали показания электронного термометра с ценой деления 0,1° С. В момент начала массовой кристаллизации в криоскопической точке показания термометра снимали каждые 20-30 секунд. Результаты эксперимента обрабатывали математическим методом в программах CurveExpert и MicrosoftExcel.

Обсуждение результатов исследования

При производстве соков важнейшими показателями является качество и выход. В современных условиях качество продукта характеризует пищевую ценность, а выход сока определяет его коммерческую привлекательность. Не менее значимый фактор – экстрактивность (содержание сухих веществ), определяющая в конечном счёте концентрацию получаемого сока. Для производства сока высокого качества необходимо максимально полное извлечение сухих веществ из мезги сырья. Для увеличения выхода сухих веществ из мезги используются ферментные препараты пектолитического

действия. Эффективность действия ферментных препаратов в сливовом соке оценивали по основным физико-химическим показателям: выходу сока, вязкости, содержанию сухих веществ, оптической плотности и сравнивали с контрольными образцами по этим показателям без применения ферментных препаратов. Полученные результаты (средние значения по результатам 3-х измерений) представлены в табл. 4.

По результатам исследования установлено: наилучшие показатели по выходу сока, вязкости и оптической плотности получены при обработке образцов мезги сливы сорта «Венгерка» пектолитическим ферментным препаратом «Фруктоцим Пб-Л», взятом в количестве 0,03% от общей массы мезги.

Определение начальной (криоскопической) и конечной температур при концентрировании сливового сока методом вымораживания

Криоскопическую (начало кристаллизации) и конечную температуры в процессе вымораживания сливового сока определяли в образцах, ферментированных выбранным ферментным препаратом «Фруктоцим Пб-Л», внесённым в оптимальной дозировке 0,03% от массы мезги, на стадии получения мезги. Результаты сравнивали с контрольным образцом (табл.4).

Таблица 4.

Содержание сухих веществ сливового сока в начальной (криоскопической) и конечной точках кристаллизации

Сливовый сок	Температура в начальных (криоскопической) и конечной Точках кристаллизации, °С	Содержание сухих веществ в соке, %
Без ферментативной обработки (контроль)	– 3,3	10,3
	– 5,8	18,1
С ферментным препаратом Фруктоцим Пб-Л	– 2,5	8,9
	– 5,3	18,3

На основании результатов эксперимента построены термограммы вымораживания сливового сока. (рис.1)

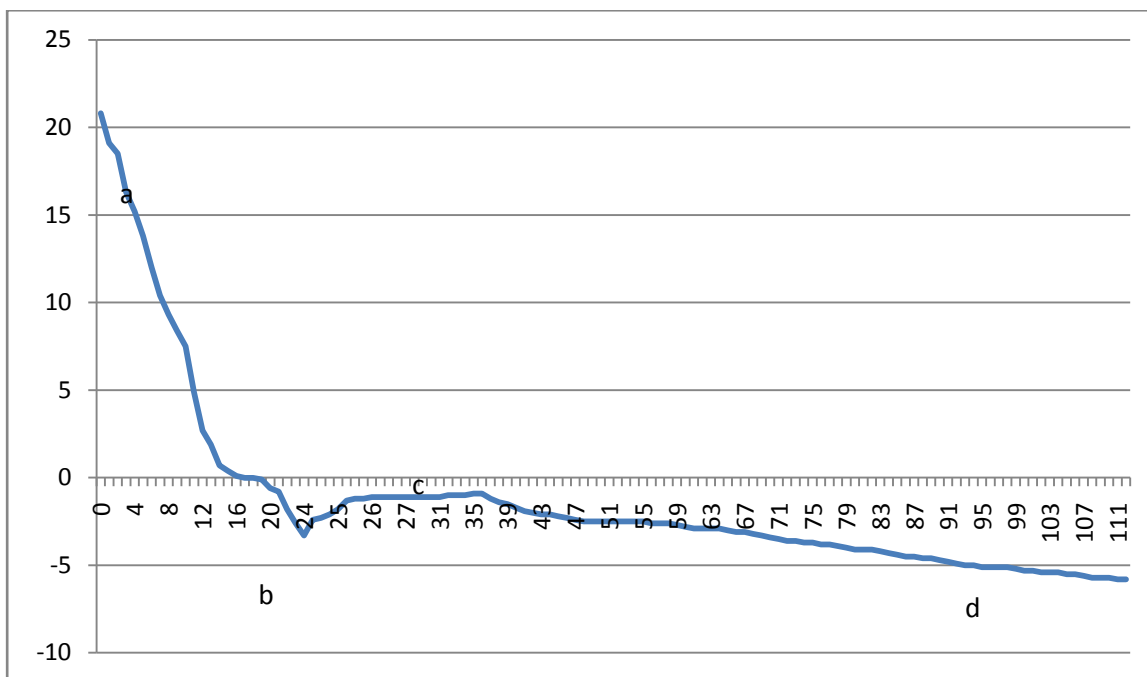


Рис 1. Термограмма вымораживания сливового сока без ферментативной обработки.

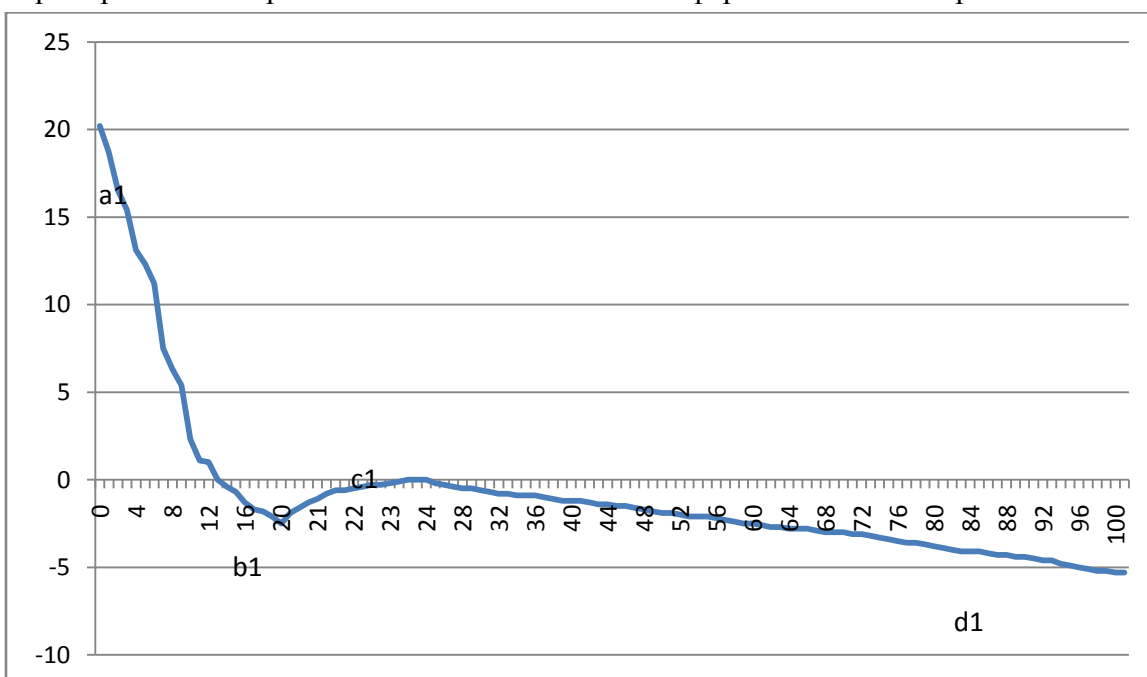


Рис 2. Термограмма вымораживания сливового сока, обработанного ферментным препаратом «Фруктоцим П6-Л» .

На кривых вымораживания можно выделить участки, характеризующие определённые стадии процесса:

ab и a1b1 – охлаждение сока до близкриоскопических температур;

bc и b1c1 – образование зародышей кристаллов и начало кристаллизации;

cd и c1d1 – дальнейшая интенсивная кристаллизация льда.

На термограммах соков наглядно видна криоскопическая точка (b, b_1) – начало кристаллизации. Это процесс фазового перехода вещества «вода-лёд» из жидкого состояния в твёрдое кристаллическое, сопровождающееся экзотермическим эффектом, что подтверждает излом на кривых вымораживания.

(.) a, a_1 – температура начала процесса охлаждения.

(.) b, b_1 – температура, при которой начинается кристаллизация воды – точка фазового перехода «вода-лёд» (криоскопическая точка).

(.) c, c_1 – температура, при которой начинается интенсивная кристаллизация льда.

(.) d, d_1 – конечная температура вымораживания, используемая в эксперименте: получение концентрированного сока с определённой концентрацией при выбранных условиях.

Из анализа полученных термограмм можно заключить, что сок сливы сорта «Венгерка» не обработанный ферментным препаратом (контрольный образец) имеет начальную (криоскопическую) температуру кристаллизации $(-3,3^\circ\text{C}$, конечную $(-5,8^\circ\text{C}$ через 122 минуты после начала вымораживания.

Сок сливы сорта «Венгерка», полученный из мезги, обработанной ферментным препаратом «Фруктоцим П6-Л» имеет криоскопическую температуру кристаллизации $(-2,5^\circ\text{C}$, что на $0,8^\circ\text{C}$ выше, чем в контрольном образце; конечная температура кристаллизации $(-5,3^\circ\text{C}$, что на $0,5^\circ\text{C}$ выше, чем в контрольном образце. Время процесса вымораживания сока – 114 минут, что на 8 минут меньше чем в контрольном образце.

Как видно из результатов эксперимента, полученная концентрация сливового сока при температурах $(-5,3^\circ\text{C}$ и $(-5,8^\circ\text{C}$ составляет, соответственно, 18,1 и 18,3 %. Этой концентрации недостаточно, чтобы говорить об удовлетворительных результатах, поэтому температуру кристаллизации необходимо значительно понизить. В условиях эксперимента количество исходного сока (100 г.) оказалось недостаточным – практически сока почти не осталось, и нецелесообразно было далее понижать температуру кристаллизации.

Как было отмечено ранее, возможно рассчитать температуру кристаллизации, а, следовательно, и концентрацию сока в заданной точке по уравнению 1.

Пример:

Заданная температура кристаллизации $(-18^\circ\text{C}$,

тогда:

$$\omega' = 1 - \frac{t_{\text{криос.}}}{t_{\text{проц.}}} = 1 - \frac{3,3}{18} = 0,82$$

,где ω' – количество вымороженной влаги в контрольном образце без применения ферментного препарата.

$$C'_{св} = \frac{C'_{св \text{ исх.}}}{V1} = \frac{10,3}{0,18} \cdot 100 = 57,2\%$$

,где $C'_{св}$ – содержание сухих веществ в концентрированном соке,
 V – количество влаги в концентрированном соке.

$$\omega'' = 1 - \frac{2,5}{18} = 0,86$$

,где ω'' – количество вымороженной влаги в соке, обработанном ферментным препаратом «Фруктоцим П6-Л»

$$C''_{св} = \frac{8,9}{0,14} \cdot 100 = 63,6\%$$

,где $C''_{св}$ – содержание сухих веществ в концентрированном соке, обработанном ферментным препаратом «Фруктоцим П6-Л»

Таким образом, при понижении температуры кристаллизации до $(-)$ 18° возможно получить концентрированный сливовый сок с содержанием сухих веществ 57,2% без обработки ферментным препаратом и 63,6% – в образце с обработкой ферментным препаратом «Фруктоцим П6-Л» в количестве 0,03% от массы мезги.

ВЫВОДЫ:

Наилучшие показатели по выходу сока, вязкости и оптической плотности для сливового сока получены при обработке образцов мезги пектолитическим ферментным препаратом «Фруктоцим П6-Л». Выход сока на 30,5% больше, вязкость – на 10,7 % ниже, оптическая плотность – на 17,8% меньше по сравнению с контрольным образцом без применения ферментного препарата.

Была использована оптимальная доза внесения пектолитического ферментного препарата «Фруктоцим П6-Л» – 0,03% от массы мезги.

Применение ферментного препарата «Фруктоцим П6-Л» незначительно сокращает время процесса вымораживания – на 8 минут.

Обнаружено, что внесение в мезгу ферментного препарата «Фруктоцим П6-Л» повышает температуру начала кристаллизации в криоскопической точке с $(-)$ $3,3^{\circ}\text{C}$ в контрольном образце до $(-)$ $2,5^{\circ}\text{C}$.

При понижении температуры кристаллизации до $(-)$ 18°C может быть получен концентрированный сливовый сок с содержанием сухих веществ 57,2% без применения пектолитического ферментного препарата и 63,6% – при использовании ферментного препарата «Фруктоцим П6-Л».

Таким образом, в результате научно-исследовательской работы установлено, что применение ферментных препаратов пектолитического действия при обработке плодово-ягодной мезги позволяет увеличить выход сока, снизить его вязкость, способствует его осветлению.

Наиболее эффективным ферментным препаратом для обработки сливовой мезги является препарат пектолитического действия «Фруктоцим Пб-Л» в количестве 0,03% от массы мезги.

При концентрировании сливового сока методом вымораживания до (-) 18°C возможно получить сок концентрацией 57,2% без применения ферментного препарата и концентрацией 63,6% – с ферментативной обработкой мезги ферментным препаратом «Фруктоцим Пб-Л».

Список литературы

1. Поляков А.И. Фруктовые и овощные соки/ Справочник работника торговли. – 2011, №3.
2. Шобингер У., Фруктовые и овощные соки. Научные основы и технологии. – СПб; Профессия, 2004. – 640 с.
3. <http://www.elmosok.ru>.
4. Домарецкий В.А. Технология экстрактов, концентратов и напитков из растительного сырья: Учеб. пособие. – Минск: БГТУ, 2009. – 11 с.
5. Нечаев А.П. Пищевая химия: Учеб. пособие. – СПб: ГИОРД, 2003. – 640 с.
6. Помозова В.А. Производство кваса и безалкогольных напитков: Учеб. пособие. – СПб: ГИОРД, 2006. – 192 с.
7. И. Качурина, Т. Лакисова, Н. Матвеева. Концентрирование соков вымораживанием / Индустрия напитков. №5. 2013. с. 14-20.

References

1. Polyakov A.I. Fruit and vegetable juice. *Spravochni rabotnika trgovli*. 2011. № 3.
2. Shobinger U., Fruit and vegetable juice. *Scientific bases and technologies*. – SPb; Professiya, 2004. 640 p.
3. <http://www.elmosok.ru>.
4. Domaretskii V.A. *Technology of extracts, concentrates and drinks from vegetable raw materials: Studies. grant*. – Minsk: BGTU, 2009. 11 p.
5. Nechaev A.P. *Food chemistry: Studies. grant*. – SPb: GIORД, 2003. 640 p.
6. Pomozova V.A. *Production of kvass and soft drinks: Studies. grant*. – SPb: GIORД, 2006. 192 p.
7. I. Kachurina, T. Lakisova, N. Matveeva. *Concoction of juice by a vymorazhivaniye / Industriya napitkov*. 2013. №5. p. 14-20.