

ДОСЛІДЖЕННЯ ВМІСТУ ПЕКТИНОВИХ РЕЧОВИН НАПІВФАБРИКАТІВ З ВИНОГРАДНИХ ВИЧАВОК ТА ВИЗНАЧЕННЯ ЇХ СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

КАЛІНОВСЬКА Т.В., аспірант, ОБОЛКІНА В.І., д-р техн. наук, професор,
КИЯНИЦЯ С.Г., канд. техн. наук, доцент
Національний університет харчових технологій (м. Київ)

The results of the research conducted in respect of the quantitative composition of pectin and phenol substances in husks of industrial grapes have been performed. Research shows the sorption properties of semi-finished products from grape marc and their impact on the state of water in the candy masses. The applicability of processed grapes products in confectionery manufacture has been determined.

У статті наведено результати дослідження по визначенню кількісного складу пектинових речовин у вичавках винограду. Наведено дослідження сорбційних властивостей напівфабрикатів з виноградних вичавок та їх вплив на стан вологи в цукеркових масах. Визначена можливість використання продуктів переробки винограду при виробництві кондитерських виробів.

Ключові слова: виноградні вичавки, продукти переробки, кондитерські вироби, пектинові речовини.

В рамках сучасної теорії здорового харчування актуальна розробка харчових продуктів підвищеної цінності, збагачених біологічно активними речовинами, джерелом яких є рослинна сировина. Перспективною та доступною сировиною, багатою біологічно цінними речовинами є виноград та продукти його переробки.

У виноградній ягоді ідентифіковано близько 150 компонентів, які обумовлюють його смак і аромат, а також володіють радіопротекторними, бактерицидними, антиоксидантними, нейростимулюючими, тонізуючими та іншими функціональними властивостями.

Вміст високомолекулярних речовин вуглеводної (моносахариди, пектинові речовини, геміцелюлози), білкової (амінокислоти, пептиди, ферменти) і фенольної природи (фенолокіслоти, катехіни, лейкоантоціанідини, антоціани, ресвератрол), а також вітамінів, макро- і мікроелементів, є показниками, що відображають цілющі властивості винограду та продуктів його переробки.

Незалежно від технології промислової переробки винограду та цільового призначення (соки, напої, вина, шампанські та коньячні матеріали), процеси переробки супроводжуються накопиченням значної кількості вичавок (10 – 15% від початкової маси винограду, які становлять інтерес для вторинної переробки з метою отримання ряду продуктів харчового призначення.

Однак, як показав аналіз літературних джерел, незважаючи на цінний склад виноградних вичавок, в даний час вони використовуються недостатньо ефективно. Сьогодні відходи виноробства не паспортизовані і практично раціонально не використовуються внаслідок необхідності значних капітальних вкладень на їх переробку, великої енерго- та ресурсоемності існуючих технологій [1].

Вичавки або направляють на корм худобі, або скидають на поля, що не завжди є корисним, у зв'язку з вмістом в них виннокислих сполук. Тим часом, підприємства позбавляються від мільйонів тон речовин, які шляхом механічної, термічної або хімічної обробки можна перетворити в корисні продукти.

Тому, проблема цілеспрямованого використання вторинних продуктів переробки винограду продовжує залишатися актуальною. Це відкриває великі можливості для проведення досліджень з метою наукового обґрунтування доцільності використання напівфабрикатів з виноградних вичавок у виробництві цукристих кондитерських виробів та розробки на цій основі рецептур і технологій виробів високої якості, в тому числі й функціонального призначення.

Метою статті є вивчення вмісту пектинових речовин у винограді та продуктах його переробки в якості цінної сировини для підвищення харчової та біологічної цінності кондитерських виробів, а також дослідження їх сорбційних властивостей для прогнозування стабільності цукеркових мас.

Об'єктом досліджень служили вичавки винограду технічних сортів – Каберне-Совіньйон, Мерло, Бастардо Магарачский, Аліготе.

Дослідження проводилися з використанням стандартних методів аналізу. Пектинові речовини визначали титриметричним методом [2], який заснований на титруванні лугом попередньо виділених і підготованих пектинових речовин до і після гідролізу.

Сорбційні характеристики визначали на сорбційно-вакуумній установці Мак-Бена, де на попередньо зневоднених зразках за температури 20 °С та тиску від 0 до 18 мм. рт. ст. здійснювали сорбцію водяної пари, після цього проводили десорбцію в рівноважних умовах.

Для кондитерської промисловості найбільший інтерес представляє шкірочка винограду як джерело біологічно-активних речовин: вітамінів, макро- і мікроелементів, фенольних сполук, рослинної клітковини, органічних кислот. Крім того, важливим функціональним інгредієнтом виноградного сировини є пектинові речовини – біополімери, що входять до складу клітинних стінок, серединних пластинок і цитоплазми рослинних клітин. Будучи структурним елементом тканин, пектини забезпечують в рослинах цілісність та стабілізацію тканин клітин.

Пектинові речовини відносяться до великої групи гліканогалактуронанів, кислих рослинних полісахаридів, основний вуглецевий ланцюг становлять 1,4 – пов'язані залишки α -D-галактуронової кислоти. Пектинові речовини включають протопектин, пектинові полісахариди, і супутні арабінани, галактани і арабіногалактан [3].

Серед природних пектинових речовин особливе місце займає нерозчинний у воді протопектин, який знаходиться в рослинах в клітинних стінках і міжклітинниках. Протопектин – найбільш поліаморфна складна форма пектинових речовин – нерозчинний високомолекулярний пектиновий комплекс, разом з целюлозою та геміцелюлозами утворює каркас клітинної стінки та при кислотному, лужному або ферментативному гідролізі переходить у розчинний пектин.

Реакція взаємодії пектинових речовин з кислотами широко використовується для промислового отримання пектину з рослинної сировини, пектинового клею і D-галактуронової кислоти. Для гідролізу протопектину застосовують різні мінеральні (соляна, азотна, фосфорна) і органічні (винна, лимонна, молочна) кислоти. При пресуванні винограду значна частина нерозчинного пектину залишається в вичавках. Прийнято вважати, що водорозчинний пектин високої молекулярної ваги з ковалентно зв'язаними з ним арабаном, галактаном і ксіланом представляють модель протопектину, механічно і хімічно зв'язаного з іншими речовинами клітинної стінки [4].

Також, з літературних даних [5] відомо, що високий ступінь упорядкованості целюлозних макромолекул, наявність хімічного зв'язку між полісахаридами та іншими компонентами сировини – основна причина низької засвоюваності виноградних вичавок. З метою підвищення засвоюваності виноградні вичавки піддають гідролізу. Завдяки структурним перетворенням вуглеводів сировини при гідролізі підвищується ферментативна атакуємість полісахаридів, поживна цінність виноградних вичавок збільшується у результаті накопичення легкозасвоюваних компонентів.

В Національному університеті харчових технологій на під керівництвом доц. Крапивницької І.О. розроблено нові пектиновмісні продукти на основі вторинної рослинної сировини: виноградних вичавок з отриманням дрібнодисперсного порошку, пюре та виноградної підварки з підвищеним вмістом пектину, за рахунок часткової деструкції протопектину, який міститься в клітинних оболонках і міжклітинних стінках виноградної ягоди.

Особливістю їх отримання є проведення процесу гідролітичного розщеплення протопектину рослинної тканини з метою збагачення водорозчинним пектином.

Основною технологічною задачею процесу хімічної деструкції протопектину є досягнення найбільш високого ступеня гідролізу при мінімальній його тривалості та деполімерізація пектинових речовин. Дослідження з визначення оптимальної тривалості гідролізу особливо необхідні, так як неповний гідроліз призводить до низького показника виходу пектинових речовин, а тривалий кислотний гідроліз веде до повної деградації пектинових речовин до галактуронової кислоти [6].

Тому, були визначені оптимальні нежорсткі умови проведення процесу гідролізу-екстракції пектинових речовин з виноградних вичавок органічними кислотами, дозволеними у харчовій промисловості.

Для підтвердження промислової значущості виноградних вичавок як пектиновмісної сировини, проведені дослідження з визначення вмісту пектинових речовин у вичавках винограду технічних сортів, вирощуваних на Південному березі Криму. Зразки для досліджень відбиралися у стані фізіологічного ступеня зрілості винограду на виноробному заводі ДП «Алушта» ДК НВАО «Масандра». Для проведення досліджень були взяті вичавки основних технічних сортів винограду, які залишаються при переробці винограду на виноматеріали.

У результаті проведених досліджень, представлених на рис. 1 видно, що вміст водорозчинного пектину вичавок технічних сортів винограду коливається в межах 1,4 – 2,0% до маси сухих речовин. З отриманих даних видно, що вміст пектинових речовин у гідролізованій меззі збільшується на 1,7 – 2,7%, що обумовлює доцільність проведення процесу гідролізу.

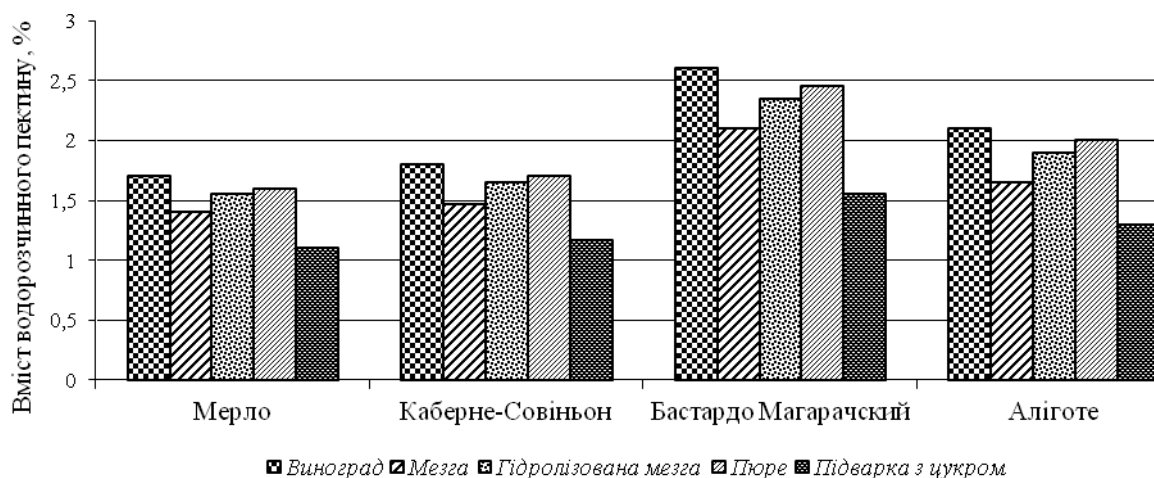


Рис. 1 – Динаміка зміни вмісту пектинових речовин винограду на різних стадіях виробництва напівфабрикатів

Основним показником якості пектинів є ступінь етерифікації, яка вказує на кількість метоксильованих карбоксильних груп полігалактуронової кислоти. Дослідженнями встановлено, що кількість етерифікованих груп виноградного пектину становить 61,0 – 62,5 %, що свідчить про те, що пектин винограду відноситься до високоетерифікованих пектинів, які широко застосовуються в кондитерській промисловості.

Відомо, що ступінь етерифікації визначає також механізм драглеутворення пектинових речовин. Високоетерифіковані пектини утворюють кислотно-цукрові пектинові драгли, водневими зв'язками при участі недисоційованих вільних карбоксильних груп.

Кількість вільних карбоксильних груп виноградного пектину 1,0 – 2,0%. Наявність у пектині вільних карбоксильних груп галактуронової кислоти сприяє утворенню комплексів з важкими і радіоактивними речовинами та їх виведенню з організму. Завдяки антимікробним і протизапальним властивостям пектину знижується концентрація холестерину, цукру і поліпшуються функції травлення.

Експериментально підтверджено, що при додаванні цукру в кількості 60 % до пюре з виноградних вичавок при уварюванні утворюються міцні драгли, тобто виноградний пектин володіє добрими драглеутворювальними властивостями. Отже, з урахуванням цих критеріїв, виноградні вичавки є перспективним джерелом пектинових речовин, а напівфабрикати з виноградних вичавок доцільно використовувати в кондитерській промисловості.

Отримане пюре, підварку з цукром та дрібнодисперсний порошок з виноградних вичавок можна використовувати в якості начинок для карамелі і борошняних кондитерських виробів, при виробництві помадних сортів цукерок для поліпшення органолептичних показників та продовження термінів зберігання, при виробництві збивних цукеркових мас, фруктово-желейних корпусів цукерок, пастили, мармеладу.

Серед основних технологічних властивостей напівфабрикатів з виноградних вичавок слід зазначити їх вологоутримувальну здатність.

Згідно літературних даних [7], за вологоутримувальною здатністю харчові волокна виноградних вичавок відносяться до групи середньовологозв'язуючих (2 – 8 г води на 1 г) харчових волокон. В залежності від іонообмінних властивостей і сорбційної активності харчові волокна виноградних вичавок належать до середніх аніонітів (1 – 3 мекв сорбату на 1 г харчових волокон), а також сильних амфолітів (більше 3 мекв сорбату на 1 г харчових волокон).

Для визначення вологоутримувальної здатності напівфабрикатів з виноградних вичавок нами були проведені дослідження їх сорбційних властивостей.

Дослідження сорбційно-десорбційних процесів проводили ваговим методом на сорбційно-вакуумній установці Мак-Бена. Величина питомої поверхні зразків розраховувалася з ізотерм адсорбції парів за методом полімолекулярної теорії адсорбції парів Брунауера – Еммета – Теллера (метод БЕТ).

Для розуміння значення ізотерми сорбції розглядаються поділом на три зони. Перша зона відповідає мономолекулярній, друга – полімолекулярній, третя – капілярній адсорбції.

Зона I ($a_w = 0 - 0,25$) відповідає утворенню молекулярного моношару адсорбційної води на поверхні напівфабрикатів. Це найбільш міцно зв'язана вода взаємодіє з карбоксильними гідрофільними групами і сприяє проникненню молекул води до активних центрів досліджуваних зразків. Ван-дер-Ваальсом ця зона описана як зона взаємодій між гідрофільними частинками пектину і молекулами води, завдяки водневим зв'язкам і полярним вода-іон і вода-диполь взаємодіям. Адсорбція води продовжується до тих пір, поки безперервний моношар молекул води утворюється на зовнішній поверхні зразків, так і на поверхні їх частинок. Нерухомий стан води досягається за рахунок взаємодій між молекулами води і поверхнею напівфабрикатів з виноградних вичавок. Дана вода не може бути розчинником, вона присутня у незначних кількостях, тому не здатна впливати на пластичні властивості речовин, ентальпія пароутворення набагато вище, ніж у звичайної води, а температура замерзання нижче – 40 °С. Насичення всієї поверхні досліджуваних зразків означає перехід у другу зону і відповідає утворенню моношару вологи.

Друга зона ($a_w = 0,26 - 0,75$) відповідає множинній адсорбції води первинного моношару, коли менш міцно зв'язані молекули води утворюють на поверхні моношару мультшари і взаємодіє з сусідніми молекулами завдяки вода - вода - водневим зв'язкам. Волога утримується завдяки капілярній конденсації. Ця вода є реагентом для протікання біологічних реакцій, бере участь у процесі розчинення, діє як пластифікуючий агент та сприяє набухання пектинових речовин, які входять до складу напівфабрикатів з виноградних вичавок.

Вода в третій зоні ($a_w = 0,76 - 1,0$) є найменш зв'язаною і найбільш мобільною, знаходиться в макрокапілярах гідроклоїдів в рідкому агрегатному стані. У даній зоні відбувається процес дифузії води в капілярно - пористій структурі і супроводжується процесом набухання та драглеутворення пектинових речовин. У пектинових речовинах досліджуваних напівфабрикатів дана вода, імовірно, є фізично зв'язаною, тому її макроскопічна течія утруднена. Ентальпія пароутворення та температура замерзання практично однакова з чистою водою, тобто вона бере участь у протіканні хімічних реакцій і життєдіяльності мікроорганізмів. Тому стан вологи в харчових системах має важливе значення для визначення їх стабільності.

Ізотерми сорбції-десорбції напівфабрикатів з виноградних вичавок наведені на рис. 2. З ізотерм сорбції-десорбції видно, що вони мають гістерезис, тобто ізотерми сорбції не в повному обсязі збігаються з ізотермами десорбції. Для пояснення гістерезису сорбції запропоновано кілька теорій, заснованих на таких факторах, як явище набухання, наявність метастабільних локальних областей, хемосорбція, фазові перетворення, капілярні явища і підвищення стійкості нерівноважних станів зі зниженням температури.

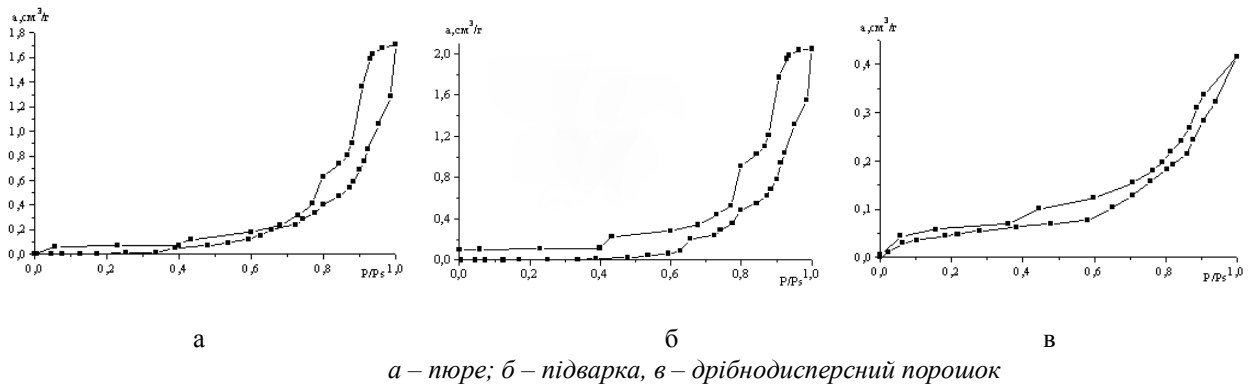


Рис. 2 – Ізотерми сорбції-десорбції напівфабрикатів з виноградних вичавок:

У досліджуваних напівфабрикатів з виноградних вичавок ізотерми десорбції розміщувалися вище ізотерм сорбції, що говорить про те, що при сушінні при однакових значеннях P/P_s (a_w) зразки мають велику вологість, ніж при зволоженні, тобто спостерігається хімічна адсорбція за рахунок часткового розчинення поверхневого шару. У всіх зразках петля гістерезису проходить через весь інтервал відносного тиску парів адсорбтива, що свідчить про те, що процес адсорбції незворотний. Характер петлі гістерезису досліджуваних зразків показує, що разом з процесами адсорбції і капілярної конденсації в процесі поглинання води відбувається набухання і драглеутворення.

Кількість залишкової вологи після десорбції в зразках досліджуваних напівфабрикатів від 0 до $0,3 \text{ см}^3/\text{г}$, що імовірно свідчить про сильний хімічний зв'язок частиною адсорбованої вологи.

Як видно з рис. 2, у підварці ізотерма десорбції перетинає вісь ординат не в нульовій точці, що вказує на те, що частина адсорбованої вологи зв'язується з підваркою, ймовірно міцними хімічними зв'язками та не видаляється при вказаних умовах десорбції.

Для оцінки капілярно-пористої структури напівфабрикатів з виноградних вичавок визначали їх структурні характеристики, які наведені у табл. 1 та на рис.3 показані диференціальні криві розподілу пор за розмірами.

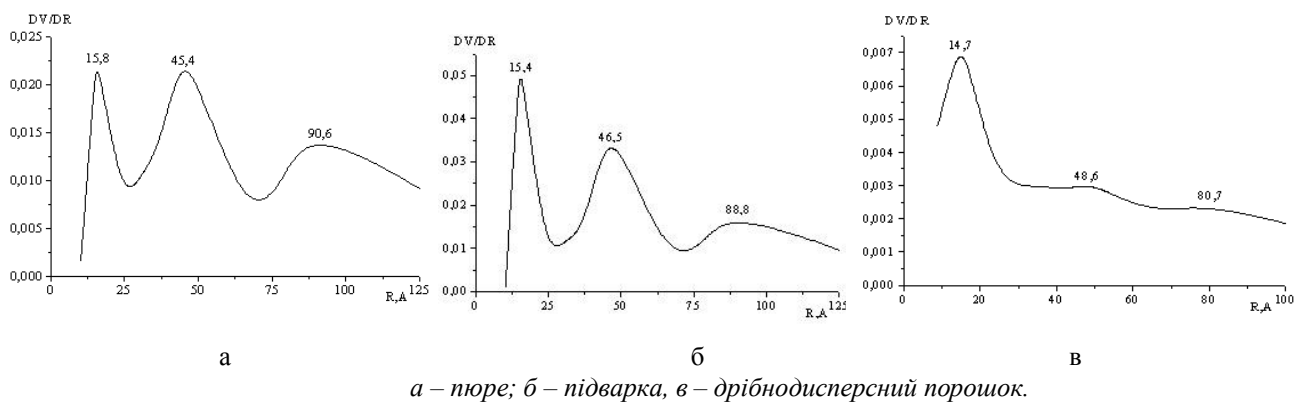


Рис. 3 – Диференціальні криві розподілу пор за розмірами напівфабрикатів з виноградних вичавок

Аналіз ізотерм сорбції-десорбції дозволяє на підставі експериментальних даних розрахувати питому поверхню зразка, граничний сорбційний об'єм пор та середній діаметр пор, результати яких представлені в таблиці 1, а диференціальні криві розподілу пор за розмірами на рис. 3.

Таблиця 1 – Структурні характеристики зразків напівфабрикатів з виноградних вичавок

№п/п	Назва зразка	Питома поверхня зразка, S , $\text{м}^2/\text{г}$	Сорбційний об'єм пор, V_s , $\text{см}^3/\text{г}$	Діаметр пор, d , $\text{А} \cdot 10^3$	Похибка розрахунку поверхні, R^2
1.	Дрібнодисперсний порошок з виноградних вичавок	153	0,42	110	0,9996
2.	Пюре з виноградних вичавок	25	1,71	273	0,8595
3.	Підварка з виноградних вичавок	4	2,04	204	0,4529

Виходячи з графіків адсорбції парів води (рис. 2), можна зробити висновок, що ці зразки дуже відрізняються один від одного за структурними характеристиками.

Кількість адсорбованої вологи виноградними напівфабрикатами наведена у таблиці 2.

Таблиця 2 – Кількість адсорбованої вологи виноградними напівфабрикатами

№ п/п	Назва зразка	Кількість адсорбованої вологи, см ³ /г						Рівноважна гігроскопічна вологість, г/г, при $P/P_s=0,83$ г/г 10^2
		I зона ($a_w = 0 - 0,25$)	II зона ($a_w = 0,26 - 0,75$)	I зона и II зона, зв'язана волога	III зона, менш зв'язана волога ($a_w = 0,76 - 1$)	Загальна кількість адсорбованої вологи	Залишкова волога після десорбції	
1.	Пюре з виноградних вичавок	0,01	0,3	0,31	1,71	2,01	0,0	0,5
2.	Підварка з виноградних вичавок	0,01	0,35	0,36	2,04	2,40	0,3	0,6
3.	Дрібнодисперсний порошок з виноградних вичавок	0,05	0,15	0,20	0,42	0,62	0,0	0,2

Підварка з виноградних вичавок має трохи ширшу криву гістерезису, ніж пюре з виноградних вичавок, тобто вона гідрофільна, набирає більше вологи й повільніше її віддає, що обумовлено тим, що ми бачимо на графіку розподілу пор по радіусам (рис. 3), тобто у першого зразка пори за радіусом майже однакові, проте їх кількість дуже велика в порівнянні зі зразком пюре з виноградних вичавок, на що вказують більш високі піки, і відповідно, більшу поверхню під ними, тобто пори у підварки більше, ніж у пюре.

Що стосується дрібнодисперсного порошку з виноградних вичавок, ми бачимо, що найбільша кількість адсорбованої вологи у першій зоні, тобто найбільш міцно зв'язаної вологи, належить саме йому. Це пояснюється тим, що до складу порошку входять гідрофільні компоненти (пектин, клітковина, геміцелюлози), а також за рахунок більшої питомої поверхні порошків.

Петля гістерезису на адсорбційних кривих вказує на те, що напівфабрикати з виноградних вичавок є тонкопористими системами, в яких повне заповнення пористої структури (капілярна конденсація) відбувається вже при малих тисках, що приводить до того, що однакової вологості відповідає різна активність води при рівноважному процесі сорбції-десорбції [8].

Висновки

Таким чином, отримані результати свідчать про те, що вичавки технічних сортів винограду, які вирощуються на Південному березі Криму, містять у своєму складі значну кількість пектинових речовин, що дозволяє в технології кондитерських виробів підвищити міцнісні характеристики при приготуванні цукеркових мас, сприятиме зв'язуванню вільної вологи дисперсійного середовища й поліпшенню структурних властивостей цукеркових мас.

Переробка виноградної вичавки являє собою досить складний технологічний процес, проте, виробництво кондитерських виробів підвищеної харчової цінності на основі вторинної сировини виноробної промисловості дає можливість створити новий асортимент кондитерських виробів з використанням натуральних барвників, антиоксидантів, підвищеною харчовою і біологічною цінністю, з оригінальними органолептичними властивостями.

Література:

1. Валушко Г.Г. Технологія вина / Г.Г. Валушко, В.А. Домарецький, В.О. Загоруйко. – Київ: Центр навчальної літератури, 2003. – 592 с.
2. Продукты переработки плодов и овощей. Титриметрический метод определения пектиновых веществ: ГОСТ 29059-91. – [Действующий с 1992-07-01]. – М.: Всесоюзный научно-исследовательский и конструкторско-технологический институт по переработке фруктов и винограда, 1991. – 5 с. – (Межгосударственный стандарт).
3. Оводов С.Ю. Современные представления о пектиновых веществах / С.Ю. Оводов // Биоорганическая химия. – 2009. – том 35. – №3. С. 293 – 310.
4. Донченко Л.В. Технология пектина и пектинопродуктов / Донченко Л.В. – М: ДеЛи, 2000. – 255 с.
5. Горковлюк Н.П. Использование виноградных выжимок / Н.П. Горковлюк, М.С. Дудкин // Пищевая промышленность. – 1988. – №8. – С. 41.
6. Аймухамедова Г.Б. Пектиновые вещества и методы их определения / Г.Б. Аймухамедова, Н.П. Шелухина – Фрунзе: Илим, 1964. – 119 с.
7. Дудкин М. С. Пищевые волокна — новый раздел химии и технологии пищи / М. С. Дудкин, Л.Ф. Щелкунов // Вопросы питания. – 199. – №3. – С. 36 – 38.
8. Пищевая химия: [учеб. для студентов вузов] / А.П. Нечаев, С.Е. Траубенберг, А.А. Кочеткова. – [2-е изд.]. – СПб.: ГИОРД, 2003. – 640 с.