

ТЕХНОЛОГИЯ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ АРОМАТИЗАЦИИ ЖЕЛАТИНОВЫХ ЖЕЛЕ

Г.Е. ДУБОВА¹, А.Т. БЕЗУСОВ², С.А. ОВЧИННИКОВА¹

¹*Полтавский университет экономики и торговли,*

36014, Украина, г. Полтава, ул. Ковалья, 3; факс: (0532) 500-222 ; электронная почта: gdubova@mail.ru

²*Одесская национальная академия пищевых технологий,*

65039, Украина, г. Одесса, ул. Канатная, 112; факс: (048) 725-32-84, электронная почта: anatoliy.bezusov@gmail.ru

Представлены результаты анализа вопроса, посвященного ограниченному ассортименту продуктов из арбузной мякоти и отсутствию в них аромата. Обоснована целесообразность разработки новых желейных продуктов из арбузной мякоти, содержащей значительное количество ликопина. Показана возможность реализации механизма восстановления аромата с помощью липополитических ферментов в желатиновом желе. Определены компоненты ферментативных реакций восстановления аромата: экстракт ферментов пшеничных отрубей, липидная составляющая подготовленной арбузной мякоти. Установлено, что в классической технологии желе окислительным ферментативным реакциям препятствуют антиоксидантные свойства ликопина. Синтез ароматических веществ осуществлялся благодаря иммобилизации ферментов в желатиновом растворе по схеме: комплекс ферментов вносили в теплый раствор желатина с температурой 45–42°C в соотношении раствора : экстракт 3 : 1, перемешивали 2–3 мин, выдерживали 5 мин и вводили в подготовленную арбузную мякоть. Показано, что в восстановлении утраченного в процессе подготовки аромата арбуза большая роль отводится карбонильным соединениям. Результаты микроскопирования подтверждают, что желатиновый студень, обладая свойствами полизелектролита, обеспечивает электростатическое притяжение молекул субстрата. Некоторая роль в механизме связывания субстрата и ферментов в желе принадлежит также процессу адгезии. Число аромата в образцах после фазовых золь-гель переходов изменялось от 40 до 110 мл Na₂S₂O₃/100 г. Приведены результаты сравнительного исследования способов ароматизации желе из арбузов. Доказано, что способ введения экстракта ферментов в раствор желатина и арбузную мякоть существенно повлиял на скорость и глубину протекания ферментативной реакции образования аромата. Выявлены свойства раствора желатина увеличивать доступность субстрата к активным центрам ферментов.

Ключевые слова: арбузная мякоть, аромат, комплекс ферментов, раствор желатина, пшеничные отруби.

В процессе термической обработки плодовое сырье утрачивает природный аромат, что обуславливает необходимость улучшения органолептических показателей в готовом продукте. Для этого в рецептуру продукта вводятся ароматизаторы класса «идентичные натуральному». В 1960-х гг. был предложен способ ароматизации с участием ферментов природного сырья. Однако он не получил распространения по ряду причин, одна из которых – слабая доступность ферментов, специфически образующих естественные ароматы из предшественников [1].

По окончании непродолжительного нагревания аромат некоторых плодов и ягод не просто утрачивается, а существенно изменяется. Это особенно относится к свежей арбузной мякоти, которая способна быть ароматной только в течение нескольких минут после измельчения, а после нагревания приобретает вареный, кабачковый запах. Поэтому для хранения и переработки арбузов, как правило, используют способы соления и маринования, при которых аромат образуется с помощью молочнокислых бактерий [2]. Наличие большого количества воды и нежная консистенция арбузной мякоти затрудняют использование способа низкотемпературного хранения и последующей переработки.

Арбузная мякоть отличается не только приятным ароматом, но и специфической хрустящей текстурой. Термически обработанная мякоть арбуза утрачивает оба этих качества. Однако после уваривания или других способов уменьшения содержания воды арбузная мякоть содержит значительное количество ликопина – до 70 мг/100 г [3]. Этот показатель сравним с содержанием ликопина в продуктах переработки томатов. По-

этому арбузная мякоть является перспективным источником ликопина.

Потеря хрустящих свойств уваренной арбузной мякотью наименее ощутима в желеобразных продуктах. Сделать более привлекательным аромат таких желе достаточно сложно, так как при определенной концентрации и вязкости полимеров наблюдается снижение их десорбционных свойств в пищевой матрице [4]. Поэтому при изготовлении желатинового желе из уваренной арбузной мякоти использование ванили, пряностей или ароматизаторов не улучшает аромата готового продукта. Благодаря особенному набору ключевых компонентов запаха в продуктах из арбуза можно получить интенсивное и легко определяемое восстановление или образование аромата.

Восстановление аромата – ферментативный процесс, который зависит от наличия в пищевой среде ферментов и предшественников аромата. Особенностью арбузной мякоти является наличие предшественников аромата – липидов цитоплазматических мембран клетки. Деструкция свободных липидов и высвобождение прочносвязанных липидов при термической обработке делает их более доступными для действия ароматобразующих ферментов. Нами показано [5], что такими ферментами могут быть липаза и липоксигеназы растительного происхождения. Образование аромата – каскадный процесс, который начинается с отщепления остатков высокомолекулярных жирных кислот липазой. Трудность проведения реакции с липазой заключается в форме представления гидрофобного субстрата и водорастворимого фермента. Для протекания такой реакции нужны условия межфазной активации –

большая поверхность соприкосновения между субстратом и ферментами. Вероятность значительного увеличения активности липазы в желатиновом растворе достаточно высокая, так как молекулы белков в нем представляют природные поверхностно-активные наночастицы, обладающие свойствами, присущими наносистемам. Цель настоящих исследований – подбор оптимальных условий ароматизации арбузной мякоти липолитическими ферментами в технологии желатинового желе.

Перспективным природным источником липазы и липоксигеназ являются пшеничные отруби. Это связано с достаточной активностью ферментов: липоксигеназы 5,8–8,7 Е/мг белка, липазы 2,7–3,0 Е/мг белка [6, 7] – и вкусовыми характеристиками. Комплекс ферментов из пшеничных отрубей выделяли по стандартной методике путем экстрагирования холодной водой [8]. Экстракт ферментов – бесцветная жидкость, без вкуса и запаха. Свежую арбузную мякоть после измельчения уваривали в течение 20 мин, протирали через сито, отделяли косточки. Для достижения однородной консистенции частично (до 30%) удаляли самотеком бесцветную клеточную плазму. Подготовленная арбузная мякоть после термической обработки – субстрат для ферментативных реакций, который представляет собой плодовые волокна темно-красного цвета с характерным запахом вареных плодов. Результаты ферментативных реакций и восстановление утраченного аромата оценивали органолептически по методу сравнения запаха со свежим образцом и по изменению числа аромата бихроматным методом (в мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/100 \text{ г}$).

Готовый продукт – желе из арбузной мякоти готовили из раствора желатина и подготовленной арбузной мякоти (контрольный образец). Водный раствор желатина концентрацией 6% готовили, как принято в кулинарной практике. В технологии желе может быть использовано несколько способов соединения желатинового раствора и продукта. Первоначально использовали наиболее распространенный способ заливки горячим (90°C) желатиновым раствором подготовленных продуктов, в данном случае арбузной мякоти. Экстракт ферментов добавляли в смесь желатина и арбузной мякоти в соотношении 1 : 5, что снижало первоначальную концентрацию желатина до общепринятой 10%. Технологическую операцию проводили после охлаждения смеси до 40°C , чтобы избежать тепловой инактивации ферментов. Для равномерного распределения экстракта смесь перемешивали, охлаждали вначале при комнатной температуре, чтобы молекулы полимера образовали каркас, а затем при температуре 0 – 8°C . Время формирования студня 2,5–3 ч.

Прочносвязанные липиды арбузных волокон в горячем растворе желатина лучше распределяются на границах раздела фаз, обеспечивая большую доступность к мембраннысвязанным ароматическим предшественникам. Воздействия, вызывающие разрыхление структуры мембран, способствуют активации процессов окисления ненасыщенных липидов, от которых зависит окислительное образование летучих соедине-

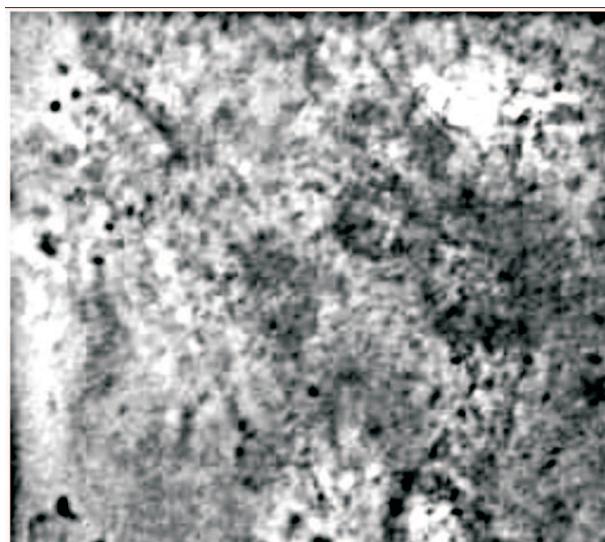


Рис. 1

ний. Однако, по мнению экспертов, анализировавших органолептические показатели готового желе, синтез *de novo* ароматических веществ отсутствовал, преобладал запах уваренной арбузной мякоти.

Исследование микроструктуры свежих арбузных волокон и студня (рис. 1), приготовленного по указанной технологии, показало изменение окраски липидных компонентов. В технике цитологии бесцветные липиды окрашивают специальными растворами. Ликопин проявляется в виде твердых микрокристаллов типичного ярко-красного цвета. Ликопин, растворенный в липидах или других растворителях, изменяет цвет до желтого или оранжевого вследствие изомеризации. Для анализа отбирали 1 мг образца готового желе, монтировали на предметные стекла электронного микроскопа в виде препарата «раздавленная капля», исследовали при 100-кратном увеличении. Интермицелярное пространство между арбузовыми волокнами было заполнено капельками, окрашенными в оранжево-желтый цвет. Использование горячего раствора желатина способствует выделению липидов и растворению в них ликопина, обладающего антиоксидантными свойствами и препятствующего протеканию окислительных реакций. Вследствие этих процессов изменения аромата в готовом продукте не произошло.

Важным моментом для восстановления аромата с помощью липолитических экзоферментов является характеристика ассоциатов желатина как нового типа поверхностно-активных веществ. Действие раствора желатина может заключаться в электростатическом связывании ферментов, сополимеризации, включении фермента в полимер. Уникальные свойства желатиновых гелей, связанные со спиральной конфигурацией полипептидных цепей, стабилизирующими действием водородных связей могут успешно осуществлять ферментативный синтез аромата. Процедура иммобилизации ферментов в желатиновом растворе заключалась в следующем: комплекс ферментов вносили в теплый раствор желатина с температурой 45 – 42°C в соотношении раствор : экстракт 3 : 1, перемешивали 2–3 мин,

выдерживали 5 мин и вводили в подготовленную арбузную мякоть, охлаждали (опытный образец). В контрольном образце желе экстракт ферментов заменили водой в таком же соотношении.

Органолептический анализ контрольного образца и желе с использованием экстракта ферментов показал существенную разницу в характеристике аромата. Опытный образец обладал тонким ароматом свежего плода, сладковатым оттенком и основными нотами, характерными для свежего арбуза. Оценивая приближенность аромата готового желе к свежему запаху, эксперты поставили 87–90%. В контрольном образце из-за отсутствия активных ферментов аромат готового продукта не изменился. Роль вводимых ферментов в реакции образования аромата можно подтвердить также путем их термической инактивации. Аромат желе, приготовленного с экстрактом ферментов, инактивированных кипячением, не отличался от контрольного образца. Таким образом, процесс восстановления аромата в желе из уваренной арбузной мякоти, очевидно, имеет ферментативную природу.

При ферментативном окислении липидных компонентов образуются в первую очередь карбонильные соединения. Для арбузной мякоти в готовом желе характерно интенсивное образование и накопление нона-диеналей и гексаналей. Эта реакция приближает запах продукта к свежему образцу, так как один из ключевых компонентов аромата арбуза 4-оксонональ. Важную роль в процессе высвобождения карбонильных соединений из пищевой матрицы играет желатин. Причем альдегиды десорбируются из готового продукта в большей степени, чем кетоны – на 80 и 30% соответственно. Предполагают, что кетоны могут вступать в специфическое взаимодействие с желатином [4].

В опытном образце ферменты, очевидно, покрывают тончайшим слоем мицеллы студнеобразователя. Экстракт ферментов является частью молекулярно-дисперсной системы водного раствора желатина, участвует в формировании трехмерного каркаса, определяющего механические свойства системы. Желатиновый студень, обладая свойствами полизлектролита, возможно, обеспечивает электростатическое притяжение молекул субстрата. Помимо электростатических механизмов связывания субстрата и ферментов в желе существенное значение может иметь специфическая и механическая адгезия. Это может быть проиллюстрировано в другой технологии приготовления желе, когда экстракт ферментов вводят не в раствор желатина, а в подготовленную арбузную мякоть при температуре 30°C. После перемешивания в течение 15 мин осуществляют заливку желатиновым раствором. В готовом желе происходит восстановление утраченного аромата, однако большей частью за счет процессов адгезии.

Изменение аромата в период фазовых переходов, когда адгезионные процессы усиливаются или уменьшаются, обусловливает существенную разницу в оценках. По мере перехода из охлажденных готовых прочных студней до гелеобразного продукта, затем после нагревания до состояния золя запах заметно ухудшался. После повторного застуднения (переход из золя в

гель 2 и в студень 2) аромат приближался к восстановленному. В период фазовых переходов в желе измеряли число аромата (таблица).

Таблица

Образец	Число аромата в желе, мл Na ₂ S ₂ O ₃ /100 г	
	Восстановленный аромат	Адгезионный аромат
Студень–гель	97	55
Гель–золь	110	60
Золь–гель 2	92	47
Гель 2–студень 2	90	40

В желе с восстановленным ароматом за счет иммобилизации ферментов в желатиновом растворе содержится большее количество ароматических соединений, аромат восстанавливается в значительно большей мере, чем в образцах желе (адгезия). Раствор желатина, обладая поверхностно-активными свойствами, обеспечивает максимальную доступность субстрата арбузных волокон к активным центрам ферментов отрубей пшеницы. В период межфазных переходов гель–золь аромат высвобождается из пищевой матрицы и число аромата несколько больше, чем в готовых образцах. Уменьшение числа аромата в период золь–гель–студень также связано со свойствами полимеров удерживать летучие компоненты в пищевой матрице. В желе (адгезия) восстановление аромата арбуза прошло частично, а после повторного желирования аромат не восстановился. Образцы в виде золей обладали разными характеристиками: в желе (восстановленный аромат) преобладали свежие тона, как результат действия липоксигеназ, в желе (адгезия) преобладали уваренные ноты и овощные. Из желе (восстановленный аромат) и желе (адгезия) в случайному порядке отбирали образцы для изучения микроструктуры при 100-кратном увеличении, соответственно рис. 2, а, б.

В условиях проведения исследований наблюдали только ультраструктурные изменения следующего характера. Сферические микротела, вакуоли, пигментированные глобулы, а также другие структурные органеллы по-разному размещены в студнях. На рис. 2, а видна тенденция самоорганизации в объеме, взаимной флокуляции и концентрирование структурных единиц в местах протекания реакции. На рис. 2, б преобладает волокнисто-упорядоченное размещение компонентов, характерное для арбузной мякоти без ферментативной обработки. Анализ других микрофотографий, выполненных для исследованных образцов в 3-кратной повторности, свидетельствует о согласованности результатов. Это подтверждает, что между белок-белковыми ассоциатами желатин–фермент, заряженными положительно, и частицами мякоти, заряженными отрицательно, осуществляется взаимодействие, усиливающееся по мере перехода раствора желатина в структуру с тройными молекулярными цепями. Процессы адгезии, очевидно, играют второстепенную роль в процессах восстановления аромата.

Таким образом, добавление поверхностно-активных веществ, мицелярных растворов к неочищенным

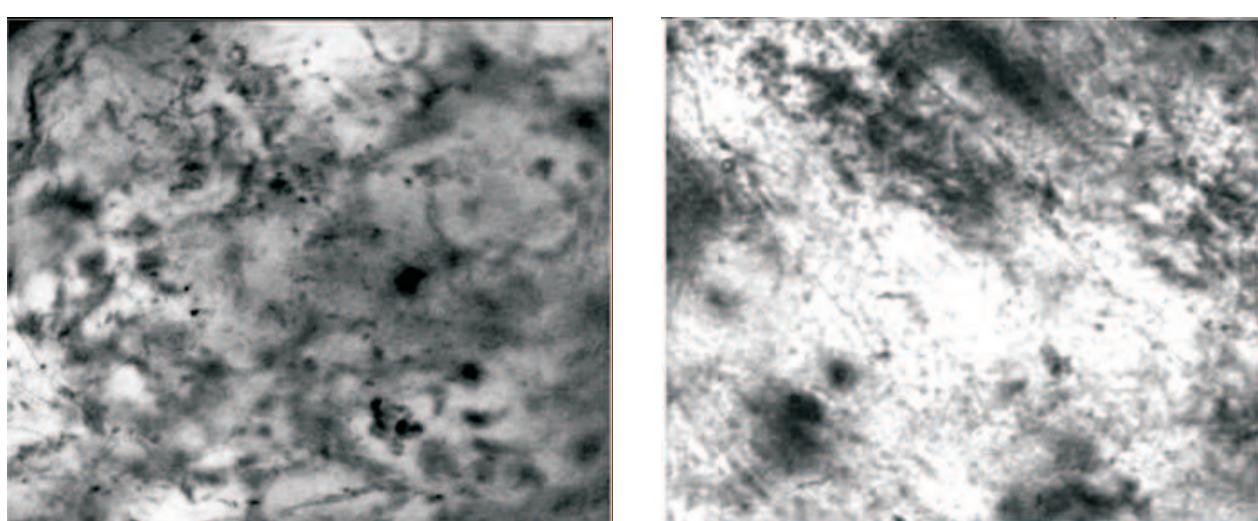


Рис. 2

ферментам, например, липолитическим ферментам пшеничных отрубей, увеличивает степень доступности этих ферментов при проведении реакций в пищевой среде. Способ добавления поверхностно-активных веществ или мицелярных растворов также существенно влияет на скорость и глубину протекания ферментативной реакции. Анализ трех способов введения экстракта ферментов в раствор желатина и арбузную мякоть показал значительное образование аромата (110 мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ /100 г) в случае, когда комплекс ферментов вносили в теплый раствор желатина с температурой 45–42°C в соотношении раствор желатина : экстракт ферментов 3 : 1, перемешивали 2–3 мин, выдерживали 5 мин и вводили в подготовленную арбузную мякоть. Преимущество этого способа в отличие от других состоит в способности желатиновых растворов иммобилизовать ферменты из водного экстракта, многократно увеличивать поверхность контакта фермент–субстрат и обеспечивать электропритяжение частиц. В технологии ферментативной ароматизации желатиновых желе необходимо учитывать эти преимущества.

В плодах малые количества липидов являются носителями ароматических веществ или сами содержат вещества, образующие ароматические соединения при окислении. Ароматизировать желатиновое желе из плодов, утративших природный аромат, можно за счет липидной составляющей цитоплазматических мембран и соответствующих ферментов. В перспективе на них будет более детально рассмотрен процесс иммобилизации ферментов в желатиновых растворах, позволяющий создать быстрорастворимый ароматобразующий комплекс.

ЛИТЕРАТУРА

1. Reed G. Enzymes in Food Processing // Food science and technology: Elsevier Science, 1966. Vol. 3. 496 p.
2. Филиппова Л.Ю., Ракуленко Н.А. Научное обоснование и выбор перспективных направлений переработки овощных и бахчевых культур // Науч. тр. ОНАПТ. 2012. Вып. 42. Т. 2. С. 59–64.
3. Carotenoid pigmentation affects the volatile composition of tomato and watermelon fruits as revealed by comparative genetic analyses / E. Lewinsohn, Y. Sitrit, E. Bar, E. Azulay, A. Meir, Y. Tadmor // J. Agric. Food Chem. 2005. 53. P. 3142–3148.
4. The role of lipids in aroma/food matrix interactions in complex liquid model systems / C. Riera, El. Gouezec, W. Matthey-Doret, F. Robert, I. Blank // Developments in food science. 2006. 43. P. 409–412.
5. Дубова Г.Е. Анализ влияния липидов сырья на процесс ароматизации // Интеграция и инновации – 2011: Материалы междунар. науч. конф. / Поволж. кооп. ин-т Рос. ун-та кооперации. Энгельс: Ред-изд. Центр ПКИ, 2012. С. 228–231.
6. Безусов А.Т., Средничная З.Ю., Хассан Е.А. Рамадан. Выделение и очистка липазы из зародышей зерна пшеницы // Зерновые продукты и комбикорма. 2007. № 4. С. 11–14.
7. Осипова С.В., Пермякова М.Д., Пшеничникова Т.А., Ермакова М.Ф. Активность липоксигеназы и глутатионзависимой протеиндисульфидоксидоредуктазы в зерновках межсортовых замещенных линий мягкой пшеницы с различным качеством клейковины // Физиология и биохимия культ. растений. 2011. Т. 43. № 5. С. 447–542.
8. Skoups P. Metody ochistki belkov: Per. s angl. M: Mir, 1985. 358 c.

REFERENCES

1. Reed G., *Food science and technology: Elsevier Science*, 1966, vol. 3, 496 p.
2. Filipova L.Yu., Rakulenko N.A., *Nauch. tr. ONAPT*, 2012, iss. 42, vol. 2, pp. 59–64.
3. Lewinsohn E., Sitrit Y., Bar E., Azulay E., Meir A., Tadmor Y., *J. Agric. Food Chem.*, 2005, 53, pp. 3142–3148.
4. Riera C., Gouezec El., Matthey-Doret W., Robert F., Blank I., *Developments in food science*, 2006, 43, pp. 409–412.
5. Dubova G.E., *Integratsiya i innovatsii – 2011: Materialy mezhdunar. nauch. konf.* (Integration and innovations – 2011: Materials of the international scientific conference), Engels, 2012, pp. 228–231.
6. Bezusov A.T., Srednitskaya Z.Yu., Khassan E.A. Ramadan., *Zernovye produkty i kombikorma*, 2007, no. 4, pp. 11–14.
7. Osipova S.V., Permyakova M.D., Pshenichnikova T.A., Ermakova M.F., *Fiziologiya i biokhimiya kult. Rasteniy*, 2011, vol. 43, no. 5, pp. 447–542.
8. Skoups R., *Metody ochistki belkov* (Methods of purification of proteins), Moscow, 1985, 358 p.

Поступила 29.08.13 г.

ENZYMIC FLAVORING TECHNOLOGY OF GELATIN JELLY

G.E. DUBOVA¹, A.T. BEZUSOV², S.A. OVCHINNIKOVA¹

¹ Poltava University of Economics and Trade,

3, Kovalya st., Poltava, Ukraine, 36014; fax: (0532) 500-222, e-mail: gdubova@mail.ru

² Odessa National Academy of Food Technologies,

112, Canatnay st., Odessa, Ukraine, 65039; fax: (048) 725-32-84, e-mail: anatoliy.bezusov@gmail.ru

This article reports the results of the analysis on the limited availability of products from watermelon flesh and lack of flavor in these products. It argues for expediency of development of new jelly products from watermelon pulp that contains a significant amount of lycopene. The article discusses the possibility of implementing the mechanism of aroma recovery in gelatin jelly by means of lipolytic enzymes. It furthermore outlines the key components of enzymatic reactions that play part in aroma recovery, namely wheat bran enzymes extract and the lipid component of the prepared watermelon pulp. In following the classic technology of jelly production, the antioxidant properties of lycopene hinder the oxidative enzyme reaction. The synthesis of aromatic substances happens by means of immobilization of enzymes in a gelatin solution and follows this scheme: the enzyme complex was added to a warm gelatin solution that was kept at a temperature of 45–42°C and with an extract solvent ratio of 3 : 1; the extract was stirred for 2–3 min and held still for 5 min before being introduced into the prepared watermelon pulp. It is shown that the carbonyl compounds play a significant role in the aroma recovery that was lost during the preparation process. The results of microscopic examination confirm that the gelatin jelly, having the properties of polyelectrolyte, ensures the electrostatic attraction of molecules in the substrate. In addition, the adhesion process has some role in the mechanism of binding the substrate and enzymes in the jelly. The number of flavor in the post sol-gel phase samples varied from 40 to 110 ml Na₂S₂O₃/100 g. The article offers the results of a comparative study on ways to flavor watermelon jelly. These results prove that the method of introduction of enzymes extract into the gelatin solution and watermelon pulp significantly affects the rate and depth of occurrence of the enzymatic reaction of flavor formation. The article concludes with the description of property found in gelatin solution to increase the availability of substrate to the active sites of enzymes.

Key words: watermelon flesh, flavor, enzyme complex, gelatin solution, bran.

664.1.037.22

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ КЛЕРОВОК САХАРА-СЫРЦА

A.B. САВОСТИН

Кубанский государственный технологический университет,
350072, Российская Федерация, г. Краснодар, ул. Московская, 2; тел.: (861) 255-84-11, электронная почта: k-tsv@kubstu.ru

Показано, что расход извести на очистку клеровок сахара-сырца складывается из извести, необходимой для проведения собственно химических реакций осаждения, разложения, обмена, замещения; и извести, необходимой для получения достаточного количества карбоната кальция, адсорбции на нем несахаров и обеспечения фильтруемости отсажированных клеровок. Отмечено, что для проведения собственно химических реакций достаточно поддерживать щелочность дефекованной клеровки на уровне 0,5–0,6% CaO. Дано теоретическое обоснование целесообразности использования поверхности заряда сатурационных осадков для очистки клеровок сахара-сырца с целью сокращения расхода известнякового камня и угля на его обжиг при переработке сахара-сырца повышенного качества «хайпол». При этом возврат сатурационных осадков будет обеспечивать фильтрационные свойства клеровок сахара-сырца без дополнительного расхода извести. Положительный ζ -потенциал частиц карбоната кальция, из которого в основном состоит сатурационный осадок, и остаточное содержание в нем извести позволяют использовать их для повышения эффективности очистки уже на стадии клерования сахара-сырца. Выдвинутые предположения проверены экспериментально. Для проведения экспериментов было предложено сравнить эффективность действия на несахара клеровок сахара-сырца промытого и непромытого сатурационного осадков. Полученные результаты исследований показали, что непромытый сатурационный осадок при одинаковой эффективности очистки и фильтрационных свойствах позволяет получить очищенные клеровки с меньшей цветностью при одновременном снижении в два раза расхода извести на очистку. Предложен способ клерования сахара-сырца с использованием непромытого сатурационного осадка. Установлено, что при этом расход известнякового камня и угля на его обжиг снижается в два раза.

Ключевые слова: очистка клеровок сахара-сырца, ζ -потенциал сатурационных осадков, расход известнякового камня.

В последние годы существенно изменилось качество сахара-сырца, поставляемого на российские сахарные заводы. Перерабатывают в основном сахар-сырец «хайпол» с повышенной поляризацией и пониженной цветностью. Тем не менее, его переработка осуществляется при неоправданно завышенном расходе известнякового камня и угля на его обжиг, что обусловлено следующими причинами:

необходимостью достижения достаточного эффекта обесцвечивания клеровок для получения белого сахара стандартного качества;

необходимостью обеспечения достаточной фильтрационной способности клеровок;

пониженным эффектом утилизации сатурационного газа;

возвратом части зеленой патоки утфеля первой кристаллизации на очистку.