

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи  
УДК 664.8

**ИСМОИЛОВА ГУЛАНДОЗ ОБИДЖОН ҚИЗИ**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ  
ОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ФРУКТОВЫХ  
СОКОВ**

**ДИССЕРТАЦИОННАЯ**

работа на соискание академической степени магистра по специальности

Специальность: 5А321003 – Пищевая безопасность

Научный руководитель:  
к.т.н., доц. Чориев А.Ж.

ТАШКЕНТ – 2016

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	-3
<b>ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ПРОИЗВОДСТВУ СОКОВ</b>	
1.1. Химическая сущность процесса накопления оксиметилфурфурола во фруктовых соках	-7
1.2. Токсикологическая характеристика оксиметилфурфурола	-8
1.3. Химические изменения во фруктовых соках, сопутствующие накоплению оксиметилфурфурола	-9
1.4. Взаимосвязь органолептических свойств во фруктовых соках и содержания в них оксиметилфурфурола	-12
1.5. Кинетические закономерности образования оксиметилфурфурола во фруктовых соках	-15
<b>ГЛАВА II. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА ВО ФРУКТОВЫХ СОКАХ</b>	
2.1. Обзор методов определения оксиметилфурфурола	-20
2.2. Сравнение методов определения ОМФ во фруктовых соках и их совершенствование	-21
Выводы по главе II	-28
<b>ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА ПРИ ТЕПЛОВОЙ ОБРАБОТКЕ И ХРАНЕНИИ, А ТАКЖЕ ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА НАТУРАЛЬНЫХ И КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ФРУКТОВЫХ СОКОВ</b>	
3.1. Методы исследования	-29
3.2. Кинетика реакции дегидратации фруктозы с образованием оксиметилфурфурола	-30
3.3. Влияние температурно-временных факторов и химического состава фруктовых соков на образование оксиметилфурфурола	-36
3.4. Оценка технологий, применяемых для производства натуральных и концентрированных фруктовых соков	-53
Выводы по главе III	-61
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	-62
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	-63
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ	-70

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Фруктовые соки являются важным продуктом питания, так как наряду со свежими плодами и ягодами обеспечивают человеческий организм набором физиологически активных веществ - витаминов, макро- и микроэлементов, полифенолов и других веществ, необходимых для нормальной жизнедеятельности человека.

Основными критериями потребительской ценности консервированных фруктовых соков является приближенность к исходному сырью по органолептическим свойствам и пищевой ценности, а также отсутствие в них веществ, не свойственных свежему сырью. С этой точки зрения идеальным следует считать сок, полностью сохранивший в процессе изготовления и хранения наиболее ценные в пищевом отношении компоненты сырья и обладающий всей полнотой положительных органолептических свойств. На практике приходится говорить о той или иной степени приближения качества сока к такому эталону.

Известно, что тепловая обработка при стерилизации или концентрировании соков неизбежно сопряжена с ухудшением их качества. Повышенные температуры инициируют в соках химические реакции, которые являются причиной уменьшения содержания ценных в биологическом отношении веществ и компонентов, обуславливающих вкус, аромат и цвет натурального сока, а также накопления веществ, отсутствующих в исходном сырье и ухудшающих органолептические характеристики сока. Эти же явления происходят в процессе длительного хранения концентрированных соков.

С целью предотвращения попадания к потребителю низкокачественных, подвергшихся чрезмерному тепловому воздействию соков, необходимо нормирование допустимых отклонений качества готового продукта от эталона - свежеприготовленного сока, не подвергнутого тепловой обработке. Нормативы этих отклонений должны быть ориентированы на наиболее перспективные технологии и, тем самым, способствовать широкому их внедрению.

Необходимым условием для такого нормирования является выражение указанных отклонений качества через количественные критерии. Международной Ассоциацией производителей фруктовых соков и нектаров в качестве критерия степени воздействия тепловой обработки и хранения на качество соков предложено содержание 5-оксиметилфурфурола (ОМФ). Данное вещество отсутствует во фруктовом сырье, но накапливается в соках под воздействием высоких температур и при длительном хранении. Установленная предельно допустимая концентрация ОМФ в соках составляет 20 мг/л. Этот же норматив содержится в «Правилах проведения сертификации пищевых продуктов и продовольственного сырья» и «Гигиенических требованиях безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов» [14]. Данный норматив распространяется на все фруктовые соки, независимо от способа их получения.

На практике нередки случаи превышения содержания ОМФ в соках предельно допустимой величины. Согласно результатам исследований, проведенных в Институте питания РАМН в 2001 г., примерно в 16 % соков отечественного производства и в 10 % соков, импортируемых в Россию, содержание ОМФ превышает установленный норматив. Имеют место случаи, когда содержание ОМФ в соках превосходит норматив в несколько раз. Поэтому установление причин накопления повышенных количеств ОМФ в соках и их устранение является актуальной задачей.

**Цель исследования** явилось исследование технологии снижения содержания оксиметилфурфурола при производстве и хранения фруктовых соков на основе изучения влияния технологических параметров процессов теплового концентрирования и стерилизации, а также условий хранения концентрированных соков на накопление в них ОМФ.

Для достижения поставленного задания необходимо было выполнить следующие **задачи исследования**:

- оценка существующих методов определения ОМФ с точки зрения их пригодности для изучения закономерностей накопления ОМФ во фруктовых соках;

- исследование кинетики реакции дегидратации фруктозы с образованием ОМФ;
- изучение влияния температуры, длительности теплового воздействия и химического состава фруктовых соков на накопление ОМФ в процессе концентрирования и стерилизации, а также при хранении;
- оценка накопления ОМФ во фруктовых соках, применяемых в технологии.

**Научная новизна** заключается в следующем:

- сформулирована кинетическая модель реакции дегидратации фруктозы с образованием ОМФ и служащая теоретическим обоснованием эмпирических закономерностей накопления ОМФ во фруктовых соках при тепловой обработке и хранении;
- установлена математическая форма зависимости длительности индукционного периода реакции образования ОМФ от химического состава фруктовых соков и температуры;
- разработана математическая модель процесса накопления ОМФ при концентрировании фруктовых соков в тонкопленочном вакуум-выпарном аппарате, учитывающая влияние химического состава соков;
- проведена количественная оценка влияния процессов стерилизации, концентрирования и длительного хранения концентрированных соков на накопление в продукте ОМФ, а также при закладке его на длительное хранение.

**Предмет исследования:** показатели качества (органолептические и физико-химические), пищевая и энергетическая ценность продукции.

**Объектом исследования** является технология производства фруктовых соков.

**Практическая значимость исследований** состоит в следующем:

- сформулированы в виде, пригодном для инженерных расчетов, кинетические параметры накопления ОМФ во фруктовых соках, которые могут быть использованы при совершенствовании технологий производства натуральных и концентрированных фруктовых соков с позиций максимального

сохранения нативных свойств продукта;

- обоснована необходимость охлаждения концентрированных соков сразу после уваривания перед закладкой на хранение;

- предложен дифференцированный подход к нормированию предельно допустимого содержания ОМФ в натуральных и восстановленных плодово-ягодных соках.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации опубликованы и докладывались на заседаниях семинаров Ташкентского химико-технологического Института, на научно-технической конференции молодых учёных: докторантов, аспирантов, научных сотрудников и студентов бакалавриата и магистратуры «Умидли кимёгарлар -2016», а также в сборнике межвузовских научных работ (2016 год).

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав с выводами, заключения, списка цитируемой литературы, включающего \_\_\_\_ источников, \_\_ рисунка, \_\_\_\_ таблиц.

Работа изложена на \_\_\_\_ страницах компьютерного текста.

## ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ПРОИЗВОДСТВУ СОКОВ

### 1.1. Химическая сущность процесса накопления оксиметилфурфурола в пищевых продуктах

Оксиметилфурфурол (5-оксиметил-2-фуранкарбальдегид) обнаружен во многих пищевых продуктах как растительного, так и животного происхождения: продукты переработки фруктов и овощей, продукты виноделия, безалкогольные напитки, жареный кофе, мед, хлеб, молочные продукты [12]. Вместе с тем это вещество практически не встречается в биологических объектах. Теоретической биохимией не предложены какие-либо возможные пути его биосинтеза в живой клетке [11,24]. Единственный объект живой природы, где был найден ОМФ - луковицы гладиолуса [25]. Поэтому присутствие ОМФ в пищевых продуктах принято связывать исключительно с химическими превращениями компонентов исходного сырья, происходящими в процессе изготовления продукта и его хранения.

Исходными веществами, из которых образуется ОМФ в пищевых продуктах, являются углеводы, в частности, гексозы. Известны два типа химических превращений гексоз, приводящих к образованию ОМФ. Один из них - так называемая реакция Майяра, представляющая собой сложный многоступенчатый и разветвленный процесс взаимодействия углеводов с аминокислотами. ОМФ является одним из побочных продуктов этой реакции. Другой путь образования ОМФ в пищевых продуктах - реакция дегидратации гексоз, протекающая при каталитическом воздействии кислот [2,33]. Скорость обеих этих реакций и, соответственно, интенсивность накопления ОМФ в продукте в значительной степени зависит от температуры. Поэтому, в зависимости от пути образования ОМФ, его содержание отражает глубину химических превращений углеводов либо углеводов и белковых веществ продукта под действием тепловой обработки и хранения. Для некоторых групп пищевых продуктов эти процессы рассматриваются как нежелательные, приводящие к ухудшению их качества. В связи с этим содержание ОМФ используется для оценки степени воздействия тепловой обработки и хранения

на качество продукта не только применительно к фруктовым сокам, но и к другим продуктам переработки фруктов и овощей, в частности, томатной пасте [4], фруктово-ягодным конфитюрам и пюре-полуфабрикатам [26], а также к экстракту цикория и меду, инвертному сахарному сиропу [1,22], молоку и молочным продуктам [27-29, 46,74,75].

На доминирование того или иного пути накопления ОМФ определяющим образом влияет состав пищевого продукта. [5,16,42] установили, что скорость образования ОМФ в яблочном соке не зависит от содержания аминокислот, по возрастает при понижении рН, что характерно для реакции дегидратации гексоз. Для реакции Майяра, характерно возрастание скорости образования ОМФ при повышении рН сравнительные кинетические исследования образования ОМФ в апельсиновом соке и в модельных растворах, содержащих только гексозы (глюкозу и фруктозу) и органические кислоты (лимонную и яблочную) и доказали идентичность реакций образования ОМФ в обеих средах. Таким образом, накопление ОМФ во фруктовых соках следует относить исключительно к реакции дегидратации гексоз, катализируемой кислотами.

## **1.2. Токсикологическая характеристика оксиметилфурфурола**

Исходя из причин образования ОМФ в пищевых продуктах, наука о гигиене питания рассматривает это вещество как эндогенную примесь. В связи с этим неоднократно поднимался вопрос о возможной токсичности ОМФ.

По данным [15] оральное введение белым крысам ОМФ в дозе 160 мг на килограмм массы тела не оказывает заметного токсического действия. Доза 310 мг/кг вызывает у белых крыс изменение соотношения белковых фракций сыворотки крови. На основании этих данных и по результатам расчета среднесуточного потребления ОМФ в работе [9] обоснован гигиенический норматив содержания ОМФ в безалкогольных напитках - 100 мг/л.

Установлено, что оральное введение кроликам ОМФ в дозах по 400 мг дважды в день в течение недели не вызывает каких-либо отрицательных последствий с медико-биологической точки зрения. Исследования показали,

что оральное введение ОМФ крысам приводит к его полному выведению из организма с мочой через 24 часа в виде двух метаболитов - 5- оксиметил-2-фууроиновой кислоты и N-(5-оксиметил-2-фууроил) глицина.

Таким образом, в аспекте гигиены питания ОМФ рассматривается как малотоксичное, но нежелательное вещество, потребление которого следует ограничивать, исходя из возможностей современных технологий производства пищевых продуктов.

### **1.3. Химические изменения во фруктовых соках, сопутствующие накоплению оксиметилфурфурола**

Помимо дегидратации гексоз, приводящей к образованию ОМФ, под действием тепловой обработки в процессе изготовления соков и при хранении продукта протекает множество других химических реакций. Среди этих реакций наиболее важными, с точки зрения их отрицательного влияния на качество соков, являются следующие:

- взаимодействие сахаров и сахароподобных веществ с аминокислотами (реакция Майяра);

- дегградация аскорбиновой кислоты (для цитрусовых и черносмородинового соков);

- дегградация фенольных веществ.

Многочисленными исследованиями установлено, что реакция Майяра, называемая также реакцией неферментативного покоричневения, является одной из основных причин ухудшения качества фруктовых соков вследствие тепловой обработки. Ранние стадии протекания этой реакции характеризуются накоплением в продукте многочисленных веществ, не свойственных исходному сырью и придающих сокам не характерные для свежих фруктов оттенки вкуса и запаха. На более поздних стадиях происходит образование высококонденсированных темноокрашенных соединений, что отрицательно сказывается на цвете и прозрачности соков. Помимо этого, существует мнение, подтвержденное некоторыми экспериментальными данными, что определенные продукты реакции Майяра обладают канцерогенной и мутагенной активностью.

В соответствии с химизмом реакции Майяра признаками ее развития в продукте являются уменьшение содержания аминокислот и сопутствующее этому накопление темноокрашенных пигментов. Эти критерии удобны для изучения динамики развития данной реакции. Использование же их в качестве абсолютных показателей качества для характеристики отдельно взятого образца связано с рядом ограничений.

Во-первых, общее содержание аминокислот во фруктовых соках и соотношение концентраций отдельных их представителей подвержены существенным вариациям в зависимости от сорта фруктов, их происхождения и спелости. Поэтому по аминокислотному составу единичного образца практически невозможно судить о глубине произошедших в нем изменений вследствие реакции Майяра.

Во вторых, неферментативное покоричневение в ходе реакции Майяра развивается на интенсивном цветовом фоне нативных пигментов фруктов и, для отдельных соков, продуктов ферментативного покоричневения, а спектральные характеристики окрашенных продуктов реакции Майяра не отличаются ярко выраженной индивидуальностью в отношении нативных пигментов соков. Поэтому обнаружение малых концентраций этих веществ в единичном образце общедоступными спектрофотометрическими и колориметрическими методами невозможно. Однако динамика некоторых спектральных характеристик соков надежно описывает сам процесс накопления окрашенных продуктов реакции Майяра.

В третьих, во многих публикациях из приведенного выше перечня показано, что уменьшение содержания аминокислот в соках вследствие реакции Майяра до уровня, выходящего за нижнюю границу диапазона их естественного варьирования, соответствует глубокой порче сока. Этому же соответствует накопление окрашенных продуктов реакции Майяра до уровня, регистрируемого спектрофотометрическими и колориметрическими методами в единичном образце. Отсюда следует, что эти показатели не могут быть использованы в качестве объективных характеристик границы между двумя

градациями качества соков - приемлемым и неприемлемым.

По мнению авторов многих перечисленных выше работ, видимая взаимосвязь неферментативного покоричневения и накопления ОМФ дает основание полагать, что образование ОМФ во фруктовых соках в значительной степени обусловлено реакцией Майяра. Однако результаты некоторых исследований, убедительно показывают, что взаимосвязь обоих процессов носит чисто внешний характер, поскольку накопление ОМФ во фруктовых соках вызвано совершенно самостоятельной реакцией дегидратации гексоз.

Таким образом, есть все основания рассматривать содержание ОМФ в качестве косвенного, но весьма надежного критерия глубины протекания реакции Майяра во фруктовых соках.

Общеизвестно, что аскорбиновая кислота является весьма термолабильным компонентом пищевых продуктов. Принципиально возможны два пути ее деградации - аэробный (окисление атмосферным кислородом, в том числе, растворенным в продукте) и анаэробный (собственно деградация аскорбиновой кислоты или ее взаимодействие с другими компонентами продукта).

Стерилизация и тепловое концентрирование фруктовых соков, а также их хранение неизбежно сопровождаются потерями аскорбиновой кислоты, которые могут быть довольно значительными и зависят от технологических параметров этих процессов.

Во многих из работ показано, что деградация аскорбиновой кислоты в соках проходит преимущественно по анаэробному пути, при этом характерным продуктом этого процесса является фурфурол. [20] выявили корреляционную связь между содержаниями фурфурола и ОМФ в грейпфрутовом соке, образование ОМФ в лимонном соке при его тепловой обработке и хранении коррелирует как с накоплением фурфурола, так и с величиной потерь аскорбиновой кислоты.

Фенольные вещества фруктовых соков оказывают определяющее влияние на цвет продукта и в известной степени обуславливают его положительные

вкусовые характеристики.

Влияние различных стадий процесса производства яблочного сока и его последующего хранения на содержание и состав фенольных соединений продукта. Показано, что тепловое концентрирование вызывает некоторое уменьшение содержания процианидинов, хлорогеновой, кофейной и кумаровой кислот. При хранении концентрированного яблочного сока наблюдаются практически полная деградация процианидинов, существенные потери (более половины от первоначального содержания) производных кверцетина и флоре типа, а также некоторые потер» перечисленных выше кислот. Между деградацией этих кислот и накоплением ОМФ в процессе хранения установлена корреляционная зависимость, на основании которой предложено использовать показатель соотношения содержания ОМФ и указанных кислот как критерий степени ухудшения качества концентрированного яблочного сока при хранении.

Таким образом, анализ литературы показал косвенную взаимосвязь накопления ОМФ и основных химических реакций, ухудшающих качество фруктовых соков при тепловой обработке и хранении.

#### **1.4. Взаимосвязь органолептических свойств фруктовых соков и содержания в них оксиметилфурфурола**

Впервые данный вопрос глубоко затронут в довольно давней, но фундаментальной по своему характеру работе [20]. Авторы провели эксперименты с яблочным, виноградным, персиковым, абрикосовым, вишневым и айвовым соками, которые подвергали стерилизации при различных температурах и экспозициях. Концентрация ОМФ в термообработанных соках варьирована в диапазоне от 1 до 50 мг/л.

При проведении дегустационных испытаний соков авторами использован метод суммы рангов. Согласно этому методу дегустатор преобразует совокупность образцов в упорядоченный ряд. Номер образца в ряду отражает его градацию качества по отношению к остальным членам совокупности. При обработке дегустационных оценок находится сумма рангов, присвоенных

образцу всеми дегустаторами. В рассматриваемой работе возрастанию ранга соответствовало снижение качества сока.

Для всех без исключения соков авторами обнаружена тенденция возрастания суммы ранговых оценок вкуса и запаха и, соответственно, снижение качества продукта при увеличении концентрации ОМФ. Различия в суммах рангов становятся статистически достоверными при превышении концентрации ОМФ 5 мг/л. При концентрациях ОМФ в соках свыше 20 мг/л различия в суммах рангов оказывались статистически недостоверными; иными словами, качество соков, содержащих от 20 до 50 мг/л ОМФ, оценивалось как в равной степени низкое. Полученные результаты заслуживают высокого доверия, поскольку метод суммы рангов в данном случае обеспечивает наиболее высокую объективность по сравнению с другими методами статистической обработки результатов органолептических испытаний [4,7,23,24].

Анализ результатов рассматриваемой работы показывает, что более высокой концентрации ОМФ соответствовала более низкая градация качества сока независимо от того, образовывался ОМФ из-за высокой температуры или из-за длительной экспозиции при пониженных температурах. С другой стороны, сокам с близкими концентрациями ОМФ соответствовали близкие градации качества, несмотря на различия в режимах стерилизации. Это позволяет сделать вывод, что ухудшение органолептических свойств соков связано либо непосредственно с глубиной протекания реакции дегидратации гексоз, либо с другими реакциями, близкими по кинетическим закономерностям к реакции дегидратации гексоз. В обоих случаях концентрацию ОМФ можно рассматривать как интегральную характеристику влияния как температуры, так и длительности теплового воздействия на качество продукта.

Иные результаты получены [7], который сопоставил динамику накопления ОМФ при хранении натурального яблочного сока с изменением сенсорной оценки продукта. Автором установлено, что заметное ухудшение органолептических свойств сока (появление привкуса вареного сока) наступает

уже при концентрации ОМФ 0,3 мг/л. Показано, что дальнейшему возрастанию концентрации ОМФ при хранении сока сопутствует дальнейшее ухудшение органолептических свойств продукта.

[7,20] исследовали связь органолептических свойств соков из яблок различных сортов с содержанием в них некоторых компонентов, включая ОМФ. Установлено, что наибольшее влияние на сенсорную оценку соков оказывает содержание в них компонентов аромата, свойственных свежим фруктам, среди которых наибольшую роль играют алифатические альдегиды и спирты. По данным авторов существенная связь между органолептическими свойствами продукта и концентрацией в нем ОМФ отсутствует.

Данное наблюдение противоречит результатам рассмотренных выше работ и по нашему мнению, является следствием неоднородности совокупности исследованных соков по сортам фруктового сырья и его происхождению. Основанием для такого суждения являются работы [7], в которых сопоставлены химические и сенсорные изменения в процессе хранения натуральных яблочных соках различных сортов, происхождения и степени спелости. Показано, что ухудшение качества соков в процессе хранения выражалось в ослаблении аромата свежих фруктов и усилении привкуса и запаха вареного сока. При рассмотрении каждого сока в отдельности наблюдалась обратная корреляционная связь между содержанием ОМФ, который накапливался о процессе хранения, и ароматом свежих фруктов и прямая связь - с интенсивностью вкуса и запаха вареного сока. Независимо от того, образовывался ОМФ при сравнительно высокой температуре и сравнительно короткой продолжительности хранения или при пониженной температуре, но большей продолжительности ее воздействия, более высокой концентрации ОМФ в соке всегда соответствовало более низкое его качество.

В рассматриваемых работах показано, что аромат соков, различающихся по сортам фруктов, их происхождению и степени спелости воспринимался по-разному в связи с различиями в качественном и количественном составе летучих веществ. Точно так же различным было восприятие вкуса и запаха

вареного сока, развивающихся при хранении. Это привело к тому, что при рассмотрении всех соков в совокупности связь сенсорной оценки качества соков с содержанием в них ОМФ не была обнаружена.

В русле последних рассмотренных работ лежит и работа [19,20], посвященная нахождению корреляции между органолептическими и химическими показателями качества виноградного сока. Авторы установили, что сенсорное качество сока коррелирует с количественным и качественным составом компонентов аромата (высших спиртов, сложных эфиров, капроновой, каприновой и каприловон кислот), а также с содержанием суммы фенольных веществ. Найдена многофакторная модель, описывающая взаимосвязь органолептической оценки соков с величиной указанных факторов. Фактор содержания ОМФ в данную модель не был включен из-за его невысокого коэффициента регрессии. Однако при рассмотрении данного показателя применительно к сокам из одного сорта винограда и одного происхождения отмечена тесная корреляция содержания ОМФ с качеством сока.

Общим для большинства рассмотренных работ является то, что при концентрациях ОМФ в соках до 20 мг/л качество продукта рассматривается как приемлемое. При этом отрицательное влияние тепловой обработки и хранения обнаруживается только при сравнительной оценке нескольких образцов сока одного и того же происхождения, в различной степени подвергнутых тепловому воздействию и, соответственно, различающихся по концентрации ОМФ. При концентрациях ОМФ выше 20 мг/л ухудшение качества сока вследствие тепловой обработки и хранения в большинстве случаев обнаруживается даже при оценке единичных образцов. Поэтому справедливо считать недопустимым превышение указанной концентрации ОМФ в соках. Характерно, что отечественный и международный нормативы предписывают 20 мг/л как предельно допустимое содержание ОМФ в натуральных соках.

### **1.5. Кинетические закономерности образования оксиметилфурфурола во фруктовых соках**

[25] исследовали процесс накопления ОМФ в концентрированных

осветленных яблочных соках при температурах 100, 104 и 108<sup>0</sup>С. Объектом исследования являлись соки из двух сортов яблок. Значения рН соков при массовой доле сухих веществ 12,5 % составляли 3,5 и 4 соответственно.

Авторами установлено, что при постоянной температуре и неизменном содержании сухих веществ в соке для изучаемого процесса характерны два этапа; индукционный период, в течение которого накопление ОМФ не наблюдается или образуются его следовые количества, и последующая фаза, характеризующаяся постоянной скоростью накопления ОМФ. Найдено, что длительность индукционного периода сокращается при увеличении температуры процесса и массовой доли сухих веществ в соке. Предложено эмпирическое уравнение, связывающее величину индукционного периода с этими факторами. При построении данной математической модели использованы усредненные величины индукционных периодов для яблочных соков из разных сортов яблок. Однако приведенные авторами фактические данные показывают существенную разницу в продолжительности индукционного периода в соках из яблок разных сортов, несмотря на одинаковые температуры и массовые доли сухих веществ.

Скорость накопления ОМФ и фазе ее постоянной во времени величины существенно различалась в зависимости от сорта фруктового сырья. При равных температурах и массовых долях сухих веществ более кислому соку всегда соответствовала более высокая скорость образования ОМФ, при этом разница варьировала от 3,5 до 5 раз в зависимости от содержания сухих веществ.

В рассматриваемой работе показано, что скорость накопления ОМФ возрастает при увеличении массовой доли сухих веществ в соке. К сожалению, авторами не сделано попыток связать эти величины математической зависимостью. Согласно приведенным авторами фактическим данным отношение скоростей накопления ОМФ в яблочных соках с 70 % и с 15 % сухих веществ варьирует в диапазоне от 3 до 5 в зависимости от сорта фруктового сырья и температуры.

Температурная зависимость скорости накопления ОМФ описана авторами, исходя из уравнения Аррениуса. Показано, что на величину энергии активации процесса влияют сорт фруктового сырья и содержание сухих веществ в соке. В проведенных опытах величина энергии активации варьировала в диапазоне от 33 до 47 ккал/моль в зависимости от сорта фруктового сырья и от содержания сухих веществ в соке. Для прогнозирования накопления ОМФ при тепловой обработке соков авторами предложено использовать среднее значение энергии активации - 40 ккал/моль.

Ученые сравнили результаты кинетических исследований накопления ОМФ при тепловой обработке натурального апельсинового сока и модельных растворов. Модельные растворы содержали глюкозу, фруктозу и лимонную кислоту. Установлено, что для обеих сред характер накопления ОМФ во времени одинаков - при постоянной температуре его концентрация линейно возрастает по истечении индукционного периода. На длительность индукционного периода первостепенное влияние оказывают рН среды и температура.

В рассматриваемой работе показано, что введение в сок дополнительных количеств фруктозы сопровождается кратным увеличением скорости образования ОМФ. Авторы обратили внимание на то, что отношение приращения скорости реакции к приращению концентрации фруктозы для сока практически совпадает с отношением скорости реакции в модельных растворах к концентрации в них фруктозы при условии одинаковой температуры и близких значений рН. На этом основании сделан вывод об идентичности реакций образования ОМФ в соке и в модельных растворах и об отсутствии влияния других компонентов сока, помимо сахаров и органических кислот, на процесс накопления ОМФ.

Несмотря на некоторую неоднозначность закономерностей накопления ОМФ, найденных в рассмотренных работах, каждое наблюдение может быть объяснено с помощью теории кинетики химических реакций.

Как было показано выше, доминирующим путем образования ОМФ во

фруктовых соках является реакция дегидратации гексоз, катализируемая кислотами. Для химических реакций такого типа характерен индукционный период, по окончании которого наступает состояние динамического равновесия скоростей всех промежуточных реакций. Пока такое равновесие не будет достигнуто, накопление конечного продукта реакции может быть настолько малым, что не будет обнаруживаться экспериментально [6]. Завершение индукционного периода и переход реакции в фазу своего полного развития характеризуются существенным возрастанием скорости образования конечного продукта реакции. Такое состояние реакции принято называть *квазистационарной фазой*, поскольку для нее характерно постоянное соотношение концентраций промежуточных компонентов и скоростей промежуточных реакций.

Как следует из рассмотренных работ, при проведении экспериментов по хранению соков, предварительно подвергнутых тепловой обработке стерилизацией или концентрированием, индукционный период в накоплении ОМФ не наблюдался. Это может объясняться тем, что при предварительной тепловой обработке исследуемая реакция уже прошла начальную фазу своего развития. Концентрации накопившихся при этом промежуточных компонентов соответствовали состоянию динамического равновесия при температуре хранения.

Исходя из механизма реакции дегидратации гексоз и закона действия масс, скорость накопления ОМФ прямо пропорциональна концентрации гексоз в соке и, соответственно, должна убывать по мере их конверсии в ОМФ.

Соотношение концентраций глюкозы и фруктозы во фруктовых соках варьирует в диапазоне от 0,3 до 1,1 в зависимости от вида, сорта, происхождения и степени спелости фруктового сырья [18]. С учетом этого столь большая разница реакционных способностей фруктозы и глюкозы означает, что роль глюкозы, как субстрата для образования ОМФ во фруктовых соках, пренебрежимо мала по сравнению с фруктозой.

Многочисленные исследования показали, что накопление ОМФ во

фруктовых соках существенно зависит от их химического состава, температуры процесса и продолжительности его воздействия. Имеющаяся на этот счет информация, несмотря на ее неоспоримую ценность, недостаточна для четкой характеристики влияния технологических параметров производства и хранения фруктовых соков на накопление в них ОМФ.

## **ГЛАВА II. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА ВО ФРУКТОВЫХ СОКАХ**

### **2.1. Обзор методов определения оксиметилфурфурола в пищевых продуктах**

Для анализа содержания ОМФ в пищевых продуктах используются фотометрические и хроматографические методы.

Из фотометрических методов наиболее известен метод колориметрического определения производного ОМФ с пара-толуидином и барбитуровой кислотой. Данный метод регламентирован Международным стандартом ISO 7466-86 для определения содержания ОМФ в продуктах переработки фруктов и овощей, а также Международной Федерацией производителей фруктовых соков для контроля содержания ОМФ по фруктовым сокам. Процедура анализа заключается в приготовлении водной вытяжки из продукта, удалении из нее высокомолекулярных веществ (полисахаридов, пектина, белков) путем обработки раствором Карреза, проведении цветной реакции с пара-толуидином и барбитуровой кислотой и измерении оптической плотности полученного окрашенного раствора. Нижняя граница количественного определения ОМФ в соках этим методом - 5 мг/л.

[13] показали, что данный метод не пригоден для определения ОМФ в цитрусовых соках. Это обусловлено тем, что фурфурол, накапливающийся в этих продуктах вместе с ОМФ, также образует окрашенное производное с пара-толуидином и барбитуровой кислотой, в результате чего результаты анализа ОМФ оказываются сильно завышенными.

[19] для определения ОМФ в натуральных и концентрированных соках предложили спектрофотометрический метод, основанный на способности ОМФ избирательно поглощать свет в ультрафиолетовой области спектра. Измерение оптической плотности водной вытяжки из продукта, осветленной растворами Карреза, проводят при трех длинах волн, одна из которых (282 нм) соответствует максимуму поглощения ОМФ, по двум другим проводят

коррекцию спектра для устранения «вешающего влияния других компонентов пробы. Согласно данным авторов, полнота обнаружения ОМФ в яблочном и виноградном соках составляет 93 - 103 %[8,19].

предложил спектрофотометрический метод определения ОМФ в меде, основанный на способности ОМФ реагировать с бисульфитом натрия. В отличие от ОМФ, его бисульфитное производное практически не поглощает свет при длинах волн 282 - 284 нм. Процедура анализа включает в себя приготовление водного раствора продукта, осветление его растворами Карреза и проведение реакции с бисульфитом натрия. Разница оптических плотностей раствора при длине волны 282 нм до и после реакции с бисульфитом натрия пропорциональна содержанию ОМФ в продукте.

Для определения ОМФ в продуктах переработки фруктов и овощей широко используется метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Несомненными преимуществами ВЭЖХ перед рассмотренными фотометрическими методами являются более высокая избирательность, чувствительность и точность определения.

подавляющее большинство опубликованных методик определения ОМФ с помощью ВЭЖХ основано на использовании колонок с обращенно-фазовым сорбентом, представляющим собой силикагель с привитыми октадецильными группами. Такой вариант хроматографического анализа предполагает использование в качестве подвижной фазы смесей ацетонитрила или метанола с водой и позволяет тем самым проводить анализ водного раствора пробы без предварительной очистки экстракцией. Известны также методики, в которых пробу перед хроматографическим анализом подвергают очистке экстракцией этил ацетатом или методом твердо-фазной экстракции на концентрирующем патроне с обращенно-фазовым сорбентом.

## **2.2. Сравнение методов определения оксиметилфурфурола во фруктовых соках и их совершенствование**

Задачей сравнения методов определения ОМФ был выбор методов,

пригодных для исследовательских целей и для целей производственного и официального контроля.

Схема сравниваемых методов представлена на рис. 1.



Рис.1. Схема апробированных методов определения ОМФ в соках.

Сравнительная характеристика методов включала определение нижних границ количественного определения ОМФ, полноты его обнаружения и сходимости результатов в пределах каждого метода.

Подготовка проб к фотометрическим и хроматографическим измерениям включала в себя разведение пробы сока водой, осветление ее растворами Карреза (водные растворы железистосинеродистого калия и ацетата цинка) и фильтрование. Для определения ОМФ методами нормально-фазовой ВЭЖХ и тонкослойной хроматографии (ТСХ) использовали экстракцию ОМФ из водной фазы смесью этилацетата с ацетоном (85:15 по объему). Нами установлено, что при равных объемах водной фазы и экстрагента двухразовая экстракция этой смесью с насыщением водной фазы хлоридом натрия обеспечивает 97 % извле-

чения ОМФ.

Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре *Perkin-Elmer 554*. При колориметрическом определении ОМФ по реакции с пара-толуидином и барбитуровой кислотой использовали колориметр КФК-2 со светофильтром с максимумом светопропускания при длине волны 540 нм.

При определении ОМФ методом ВЭЖХ использовали жидкостный хроматограф *Perkin-Elmer S 3*. Анализ ОМФ в водных средах проводили с использованием обращенно-фазовой колонки *Analytical HC ODS (Perkin-Elmer)* длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, размером частиц сорбента 10 мкм. В качестве подвижной фазы использовали смесь метанол - ацетонитрил - вода (3:1:96 по объему). Анализ ОМФ в органическом экстракте проводили на нормально-фазовой колонке *Silica A (Perkin-Elmer)*, при этом подвижной фазой служила смесь гексан - этилацетат - метанол (75:20:5 по объему). Вещества обнаруживали спектрофотометрическим детектором при длине волны 283 нм.

Первоначально подвергнуты рассмотрению спектрофотометрические и колориметрические методы в виде, соответствующем первоисточнику (то есть без очистки пробы на концентрирующем патроне), а также метод обращенно-фазовой ВЭЖХ.

Каждым методом исследовано несколько образцов сока яблочного осветленного и с мякотью, виноградного, сливового и апельсинового соков, а также черносмородинового и вишневого нектаров. Анализы выполнялись в пяти повторностях.

Сходимость результатов оценивали по величине относительного среднеквадратичного отклонения (коэффициенту вариации). Нами установлено, что значения коэффициентов вариации статистически одинаковы для различных соков в пределах каждого метода. Исключение составляет осветленный яблочный сок, для которого коэффициент вариации при определении ОМФ методом ВЭЖХ был примерно в полтора раза меньше, чем для других соков. Результаты оценки сходимости методов определения ОМФ представлены в табл. 1.

Таблица 1.

## Оценка сходимости результатов определения ОМФ

Диапазон концентраций ОМФ и соках, мг/л	Коэффициент вариации, %			
	Колориметрия с пара-толуидином и барбитуровой кислотой	Спектрофотометрия непосредственно ОМФ	Спектрофотометрия сульфитного производного ОМФ	Обращенно-фазовая ВЭЖХ
2-4	11	7,4	8,8	4,5
4-7	7,9	5,8	7,4	3,8
7-10	5,4	5,5	6,8	3,3
10-20	4,8	5,2	6,7	3,5
20-30	5,2	5,6	6,2	3,7
30-50	5,0	5,5	6,5	3,4

Из приведенных данных видно, что наилучшая сходимость результатов присуща методу ВЭЖХ. Можно утверждать, что в диапазоне концентраций ОМФ в соках от 4 до 50 мг/л значение коэффициента вариации постоянно и в среднем составляет 3,5 %. Нижней границей количественного определения ОМФ в соках допустимо считать 2 мг/л, поскольку в этом случае коэффициент вариации тоже невелик.

Для спектрофотометрических методов постоянство коэффициентов вариации наблюдается в том же диапазоне концентраций ОМФ.

При определении ОМФ колориметрическим методом коэффициент вариации сохраняется постоянным (около 5 %) при концентрациях ОМФ выше 10 мг/л. Поскольку при более низких концентрациях ОМФ точность этого метода значительно хуже, величину 10 мг/л следует считать нижней границей количественного определения ОМФ, а 5 мг/л - пределом обнаружения ОМФ в соках данным методом.

Оценка полноты обнаружения ОМФ методом добавок показала, что для всех методов открываемость ОМФ статистически равнозначна и с учётом

случайных погрешностей каждого метода, соответствует 100%.

Поскольку определенная методом добавок открываемость не достаточна для оценки систематической погрешности методов, мы сравнили результаты анализов ОМФ в различных образцах, полученные разными методами (табл. 2). Метод ВЭЖХ по отношению к остальным методам рассматривался как эталонный.

Таблица 2.

Результаты определения ОМФ в образцах соков

Вид сока	Содержание ОМФ, мг/л (мг/кг для соков с мякотью), определенное методами			
	Колорометрия с паратолуидином и барбитуровой кислотой	Спектрофотометрия непосредственно ОМФ	Спектрофотометрия сульфитного производного ОМФ	Обращенно-фазовая ВЭЖХ
Яблочный осветленный	3,6	2,2	5,4	3,1
	6,6	6,7	9,8	3,5
	14	10	7	14
	16	13	19	16
	27	23	33	28
	34	28	39	32
	45	42	51	47
Яблочный с мякотью	5,4	4,4	6,8	5,9
	10,2	8,5	12	10,6
	13	11	15	13
	18	15	22	19
	24	20	27	24
	32	29	34	32
Виноградный	4,7	3,8	6,2	5,1
	7,8	6,9	11	8,3
	13	11	15	13
	35	35	37	35

Из данных табл. 2 видно, что результаты анализов колориметрическим методом и с помощью ВЭЖХ для большинства образцов статистически равнозначны, что говорит об отсутствии систематической погрешности в колориметрическом методе. Исключением являются образцы апельсинового сока, для которых результаты, полученные колориметрическим методом, существенно превосходят результаты, полученные с помощью ВЭЖХ. Это согласуется с выводами других исследователей о способности фурфурола, присутствующего в этих продуктах, образовывать окрашенное производное с пара-толуидином и барбитуровой кислотой. В связи с этим колориметрический метод не пригоден для определения ОМФ в цитрусовых соках.

Содержание ОМФ, определенное спектрофотометрическим методом по *Соболевой И.М.*[20], во всех случаях меньше, а методом спектрофотометрии бисульфитного производного - больше по сравнению с результатами, полученными с помощью ВЭЖХ. При содержании ОМФ до 20 мг/л эти отклонения составляют 20 - 30 % по отношению к эталонным результатам, при более высоком содержании ОМФ наблюдается тенденция к сближению результатов. Это свидетельствует о существовании систематической погрешности спектрофотометрических методов, что делает их малопригодными как для исследовательских целей, так и для целей производственного и официального контроля. Следует отметить, что оба метода отличаются чрезвычайной простотой процедуры проведения испытания и могут быть использованы для приблизительной экспресс-оценки содержания ОМФ в соках.

Нами предпринята попытка совершенствования спектрофотометрических методов, для чего разработан способ очистки пробы сока с использованием концентрирующего патрона с обращенно-фазовым сорбентом. Процедура очистки заключается во введении аликвотной части сока, разведенного водой, в концентрирующий патрон, пропускании через патрон некоторого количества воды (4 - 5 мл), и элюировании ОМФ с патрона смесью ацетонитрила с водой (5:95 по объему). Однако данный способ не принес существенных

положительных результатов из-за перегрузки сорбента компонентами пробы, вследствие чего возникали неконтролируемые потери ОМФ, а часть мешающих анализу веществ элюировалась вместе с ним.

Очистка пробы на концентрирующем патроне позволила усовершенствовать метод ВЭЖХ, снизив границу количественного определения ОМФ в пробе до 1 мг/л. Также при этом появилась возможность использования для количественного определения ОМФ метода внутреннего стандарта, в качестве которого был выбран гидрохинон. Это позволило уменьшить случайную погрешность результатов анализа. В данном случае перегрузки сорбента при очистке пробы, удавалось избежать, поскольку для метода ВЭЖХ в связи с его высокой чувствительностью допустимо использовать значительно меньшую аликвоту пробы, чем для спектрофотометрических методов.

Одним из вариантов анализа ОМФ с помощью ВЭЖХ может быть разработанный нами метод с использованием нормально- фазовой колонки с силикагелем. В данном случае дополнительной операцией является экстракция ОМФ из водного раствора пробы органическим растворителем по разработанному нами способу, описанному в начале текущего раздела. Применение экстракции равносильно очистке пробы на концентрирующем патроне в плане повышения избирательности метода. В качестве внутреннего стандарта для анализа ОМФ нормально-фазовой ВЭЖХ можно использовать пара- ацетаминофенол.

Экстракция дает возможность использовать для определения ОМФ метод тонкослойной хроматографии (ТСХ). Этот метод пригоден для анализа ОМФ в цитрусовых соках, поскольку обеспечивает надежное разделение ОМФ и фурфурола.

Для контроля содержания ОМФ во фруктовых соках производственными лабораториями и официальными контролирующими органами пригодны колориметрический метод (для всех соков, кроме цитрусовых) и метод ТСХ. Оба метода внесены в разработанный нами ГОСТ 29032 - 91 «Продукты

переработки фруктов и овощей. Методы определения оксиметилфурфурола». В порядке усовершенствования колориметрического метода нами предложено проводить измерения оптической плотности окрашенного раствора в кюветах с толщиной светопоглощающего слоя 3 см, а не 1 см, как по 150 7466. Это позволило снизить границу количественного определения ОМФ до 2 мг/л и уменьшить случайную погрешность метода.

### **Выводы по главе II**

1. Приведены методы определения оксиметилфурфурола.
2. Показаны сравнительные методы определения ОМФ во фруктовых соках и их совершенствование.

## **ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА ПРИ ТЕПЛОВОЙ ОБРАБОТКЕ И ХРАНЕНИИ, А ТАКЖЕ ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА НАТУРАЛЬНЫХ И КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ФРУКТОВЫХ СОКОВ**

### **3.1. Методы исследования**

Все эксперименты проводились в лаборатории исследования и методик контроля качества ВНИИ консервной и овощесушильной промышленности.

Количественный анализ содержания ОМФ во фруктовых соках и в модельных растворах проводили методом обращенно-фазовой ВЭЖХ, описанным в главе 2 данной работы. При исследовании индукционного периода реакции образования ОМФ для точного определения малых количеств ОМФ в соках метод ВЭЖХ применяли в сочетании с очисткой пробы на обращенно-фазовом концентрирующем патроне, а количественный анализ проводили с использованием внутреннего стандарта (гидрохинона). Нижняя граница количественного определения ОМФ в модельных растворах - 0,04 мг/л, в соках - 1,0 мг/л. Содержание ОМФ в пробе рассчитывали как среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений при условии, если расхождение между ними не превышает 10 % от среднего значения. Данную величину мы приняли за норматив оперативного контроля сходимости ( $\sigma$ ) для вероятности  $p = 0,95$ , исходя из проведенной нами оценки сходимости результатов определения ОМФ данным методом.

Массовую долю растворимых сухих веществ в соках определяли по ГОСТ Р 51433-99, массовую концентрацию L-яблочной кислоты в модельных растворах и соках - по ГОСТ Р 51239-98, массовую концентрацию фруктозы в соках - по ГОСТ Р 51240-98. Значения pH соков и модельных растворов определяли по ГОСТ 26188-84, титруемую кислотность - по ГОСТ Р 51434-99 [48-59].

Для проведения экспериментов по высокотемпературной обработке соков и модельных растворов использовали жидкостный ультра-термостат ШУ-4 с

погрешностью поддержания температуры  $\pm 0,1$  °С, теплоносителем служила водно-глицериновая смесь.

Эксперименты по хранению концентрированных соков и модельных растворов проводили с применением воздушных термостатов ТС-80М-2 с погрешностью поддержания температуры  $\pm 0,2$  °С.

### **3.2. Кинетика реакции дегидратации фруктозы с образованием оксиметилфурфузола**

Как было показано в обзоре литературы, выявленные закономерности накопления ОМФ во фруктовых соках не позволяют достаточно четко охарактеризовать влияние технологических параметров производства и хранения фруктовых соков на накопление в них ОМФ, поскольку носят фрагментарный и, зачастую, сугубо описательный характер. С нашей точки зрения, научно обоснованный подход к совершенствованию технологии производства и хранения фруктовых соков с целью снижения в них содержания ОМФ невозможен без знания кинетических закономерностей реакции дегидратации фруктозы, являющейся основным путем образования ОМФ во фруктовых соках.

Задача изучения кинетических закономерностей данной реакции включала в себя определение зависимости скорости реакции в квази-стационарной фазе от концентрации участвующих в ней веществ и от температуры.

Для решения поставленной задачи нами были проведены эксперименты с использованием модельных растворов, содержащих различные концентрации фруктозы (50, 100 и 150 г/л) и ионов водорода (0,001, 0,005, 0,01 и 0,072 моль/л). В качестве источника ионов водорода использовали соляную кислоту, степень диссоциации которой не зависит от температуры и составляет практически 100 %.

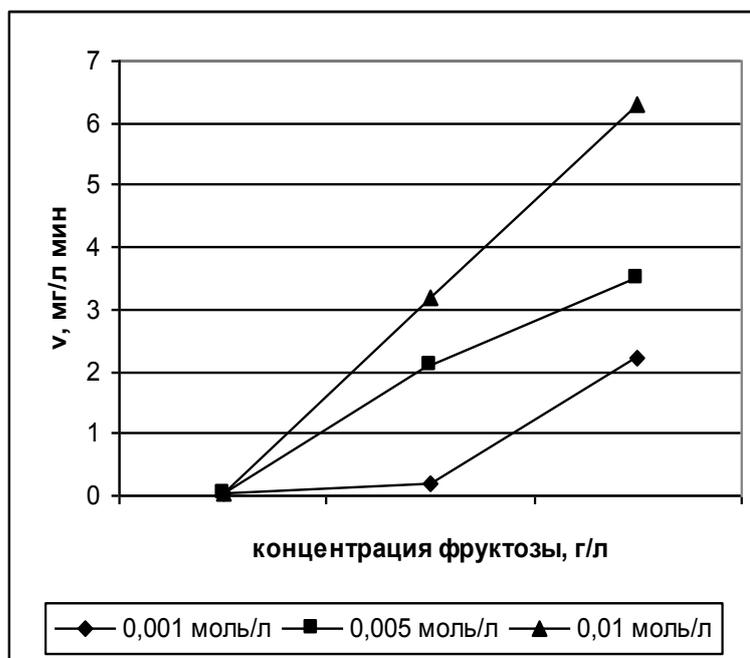
Одним из продуктов исследуемой реакции является зола. Её содержание в реакционной среде должно оказывать влияние на скорость дегидратации

фруктозы при условии обратимости элементарных стадий реакции, связанных с дегидратацией. С целью выявления влияния данного фактора была поставлена серия экспериментов с модельными растворами с различным содержанием воды (от 100 г/л до 1000 г/л), но с одинаковой концентрацией фруктозы и ионов водорода (100 г/л и 0,004 моль/л, соответственно). Содержание воды в растворах варьировали, замещая ее глицерином.

Готовые модельные растворы в количестве 2 мл вносили в стеклянные ампулы вместимостью 5 мл. Ампулы запаивали и термостатировали при температурах 70, 80, 90 и 100<sup>0</sup>С. По истечении 90, 120 и 150 мин с момента погружения ампул в теплоноситель их извлекали из термостата и немедленно охлаждали в ледяной воде.

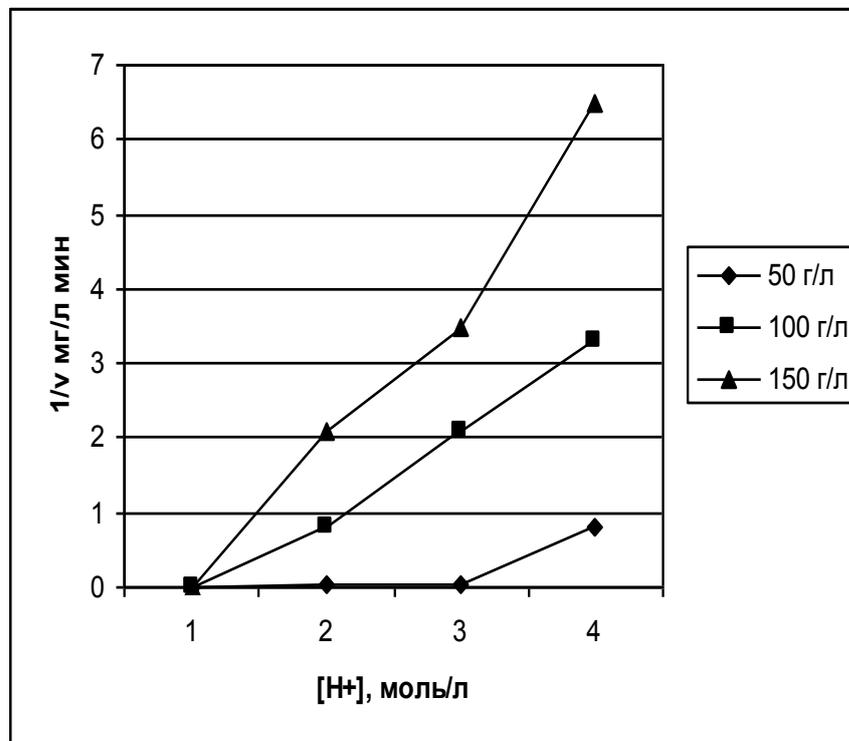
Установлено, что во всех случаях накопление ОМФ во времени надежно аппроксимируется линейной зависимостью. Скорость образования ОМФ (мг/л-мин) вычисляли как тангенс угла наклона аппроксимирующей прямой.

Зависимости скорости образования ОМФ от концентрации фруктозы и ионов водорода в модельных растворах при температуре 100<sup>0</sup>С представлены на рис. 2 и рис. 3.



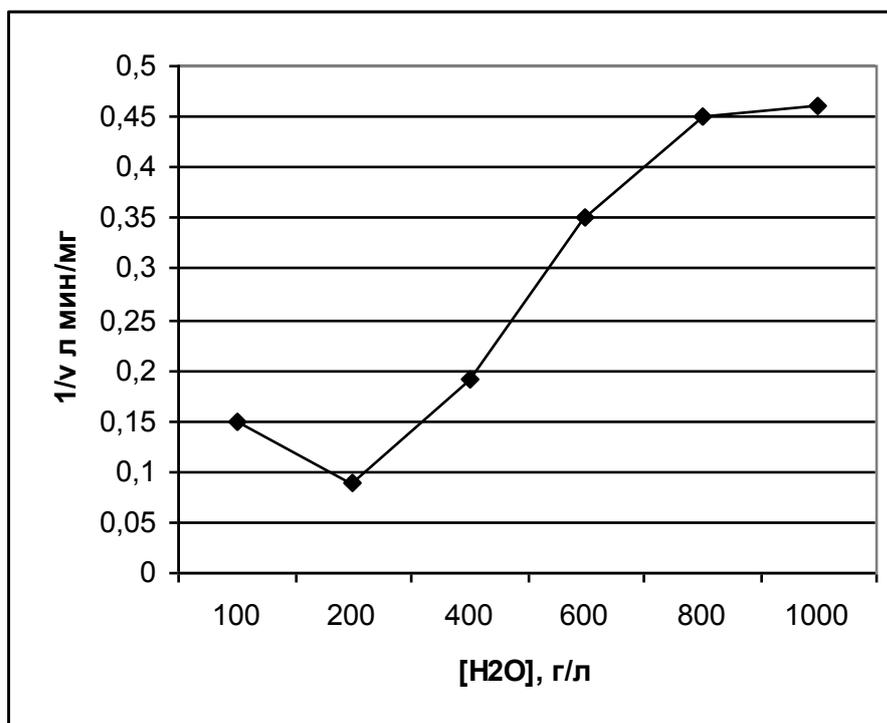
**Рис. 2. Зависимость скорости образования ОМФ (v) при 100<sup>0</sup>С от концентрации фруктозы в модельных растворах**

Как видно, эти зависимости носят линейный характер, что подтверждается высокой достоверностью аппроксимации (коэффициент множественной детерминации равен 0,96 - 0,99). Таким образом, порядки реакции по фруктозе и ионам водорода равны единице.



**Рис. 3. Зависимость скорости образования ОМФ (V) при 100<sup>0</sup>С от концентрации ионов водорода [H<sup>+</sup>] в модельных растворах**

На рис. 4 приведена зависимость обратной величины скорости образования ОМФ от концентрации воды в модельных растворах. Как видно, экспериментальные данные удовлетворительно описываются линейной зависимостью. Мы считаем, что отклонение от прямой линии точки при содержании воды 100 г/л обусловлено возникновением конкурирующих реакций. Можно видеть, что при содержании воды 400 г/л побочные продукты реакции практически отсутствуют, тогда как при содержании воды 100 г/л их доля сравнима с долей основного продукта реакции - ОМФ. По этой причине указанная точка была исключена нами из рассмотрения. При данном условии линейная аппроксимация экспериментальных данных характеризуется высокой достоверностью ( $R^2 = 0,94$ ).



**Рис. 4. Зависимость обратной величины скорости образования ОМФ ( $1/v$ ) при  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  от содержания воды  $[\text{H}_2\text{O}]$  в модельных растворах.**

Таким образом, скорость образования ОМФ обратно пропорциональна содержанию (массовой концентрации) воды в растворе, то есть порядок реакции по воде равен -1.

Обобщая сделанные выводы, можно заключить, что кинетическое уравнение исследуемой реакции имеет вид

$$v = \frac{[Fr][H^+]}{[H_2O]} \cdot k \quad (1)$$

где  $v$  - скорость реакции, мг/(л мин);

$[Fr]$  - массовая концентрация фруктозы в растворе, г/л;

$[H^+]$  - концентрация ионов водорода в растворе, моль/л;

$[H_2O]$  - содержание воды в растворе, г/л;

$k$  - кинетическая константа.

С целью нахождения константы скорости реакции  $k$  в формуле (1) мы провели математическую обработку экспериментальных данных с помощью метода наименьших квадратов, полагая при этом, что зависимость величины константы от температуры подчиняется закону Аррениуса. В результате

установлено, что константа скорости исследуемой реакции имеет вид

$$v = Ae^{-\frac{136390}{RT}} \quad (2)$$

где  $A = 6,34 \cdot 10^{22}$  мг/(моль мин), 136390 - энергия активации, Дж/моль; значение универсальной газовой постоянной  $R - 8,31$  Дж/(моль·К),  $T$  - абсолютная температура, К.

Известно, что в зависимости от типа реакции кислотный катализ может быть специфическим (катализатор - только ионы водорода) и общим, где катализатор - кислоты Бронстеда, то есть ионы водорода и недиссоциированные формы кислот [2]. Поскольку во фруктовых соках присутствуют как ионы водорода, так и недиссоциированные формы органических кислот, представляло интерес установление типа катализа для исследуемой реакции.

С этой целью были поставлены опыты на модельных растворах с одинаковой концентрацией фруктозы (100 г/л) и различными концентрациями буферной системы, состоящей из эквимольных количеств лимонной кислоты и трехзамещенного цитрата калия. Таким образом, обеспечивалась постоянная концентрация ионов водорода в растворе при различных концентрациях лимонной кислоты. С целью выявления так называемых солевых эффектов в другой серии опытов в качестве дополнительного компонента модельных растворов был введен хлорид натрия. Его концентрацию варьировали таким образом, чтобы обеспечивать одинаковую общую молярную концентрацию электролитов в растворах. Модельные растворы прогревали при 100 °С описанным выше способом при тех же экспозициях. Результаты экспериментов представлены в табл. 4.

Таблица 4

Образование ОМФ в модельных растворах, содержащих фруктозу, лимонную кислоту и цитрат калия (100 °С, интервал 90-150 мин)

№	Концентрация в модельных растворах, моль/л	Скорость образования
---	--	----------------------

опыта	Лимонной кислоты и цитрата калия	Хлорида натрия	ОМФ, мг/(л-мин)
1	0,005	-	0,14 ± 0,01
2	0,01	-	0,30 ± 0,02
3	0,05	-	1,12 ± 0,03
4	0,1	-	1,55 ± 0,04
5	0,05	0,05	1,10 ± 0,03
6	0,01	0,09	0,40 ± 0,02
7	0,005	0,095	0,29 ± 0,02

Из сопоставления результатов опытов 1-4 видно, что скорость образования ОМФ возрастает с увеличением концентрации лимонной кислоты в растворе, несмотря на равенство концентраций ионов водорода во всех растворах. При малых концентрациях лимонной кислоты скорость образования ОМФ прямо пропорциональна её концентрации (опыты 1 и 2). При более высоких концентрациях лимонной кислоты наблюдается существенное отклонение от линейности, что, вероятнее всего, связано с уменьшением коэффициентов активности и, соответственно, «действующих» концентраций катализатора.

Сопоставление результатов опытов 1 - 3 с опытами 5-7 показывает, что введение в растворы хлорида натрия, как правило, сопровождается увеличением скорости образования ОМФ. Характерно, что солевые эффекты, вызываемые хлоридом натрия, проявляются тем сильнее, чем меньше концентрация лимонной кислоты и ее соли в растворе. При этом в опытах с растворами, содержащими хлорид натрия, сохраняется та же тенденция возрастания скорости образования ОМФ при увеличении концентрации лимонной кислоты. Это позволяет утверждать, что обнаруженное явление возрастания скорости образования ОМФ при увеличении концентрации компонентов буферной системы следует связывать не с солевыми эффектами, вызываемыми этими компонентами, а с каталитической активностью недиссоциированных форм лимонной кислоты.

Таким образом, нами установлен факт общего катализа кислотами Бронстеда в реакции дегидратации фруктозы с образованием ОМФ. Справедливо полагать, что недиссоциированные формы других органических кислот, характерных для фруктовых соков, также обладают каталитической активностью в данной реакции.

Основные органические кислоты фруктовых соков (лимонная, яблочная и, в случае виноградного сока, винная) являются многоосновными кислотами и соответственно, присутствуют в соках в нескольких формах, различающихся по степени диссоциации. Таким образом, реакция образования ОМФ во фруктовых соках происходит под воздействием комплекса катализаторов, различающихся по своей каталитической активности как между собой, так и в зависимости от их концентрации. Отсюда следует, что кинетическое уравнение исследуемой реакции применительно к фруктовым сокам имеет вид

$$v = \left[ \frac{Fr}{H_2O} \right] \sum (a_i [Cat_i] k_i) \quad (3)$$

где  $[Cat_i]$  - концентрация катализатора, которым могут быть ионы водорода и различные формы органических кислот сока;  $a_i$  - коэффициент активности  $i$ -го катализатора,  $a_i < 1$ ;  $k_i$  - константа скорости реакции, соответствующая  $i$ -му катализатору.

Найденное кинетическое уравнение адекватно отражает химизм исследуемой реакции во фруктовых соках. Оно может быть использовано для точного прогнозирования динамики содержания ОМФ во фруктовых соках при стерилизации, концентрировании и хранении, если известны величины  $[Cat_i]$ ,  $a_i$ , и  $k_i$  для каждого конкретного сока в зависимости от температуры и степени концентрирования продукта. Следует отметить, что получение этой информации является задачей неоправданной сложности, однако знание общей формы кинетического уравнения исследуемой реакции оказалось весьма полезным для объяснения эмпирических закономерностей накопления ОМФ в соках, рассмотренных ниже.

### **3.3. Влияние температурно-временных факторов и химического состава фруктовых соков на образование оксиметилфурфузола**

#### **3.3.1. Индукционный период**

Накопление ОМФ во фруктовых соках при тепловой обработке в значительной степени определяется длительностью начальной стадии реакции, поскольку, чем продолжительнее индукционный период, тем меньше накапливается этого вещества за все время теплового воздействия. Поэтому достаточное изучение явления индукционного периода в реакции образования ОМФ весьма важно для решения задачи прогнозирования накопления ОМФ в соках при тепловой обработке.

Задача исследования начальной стадии реакции образования ОМФ во фруктовых соках включала в себя изучение влияния температуры и химического состава фруктовых соков на длительность индукционного периода.

Для решения поставленной задачи был проведен ряд экспериментов с модельными растворами фруктозы массовыми концентрациями 50, 100, 200, 300 и 400 г/л, каждой из которых соответствовали значения рН  $3,00 \pm 0,02$  ( $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $H^+$ ),  $3,30 \pm 0,02$  ( $5,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $H^+$ ) и  $4,00 \pm 0,02$  ( $1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $H^+$ ). Значения рН растворов создавались буферной системой, состоящей из L-яблочной кислоты и гидроксида калия. Массовая концентрация калия по всех растворах составляла 1040 мг/л, что находится в диапазоне реальных концентраций калия в соках. Одновременно с гидроксидом калия в растворы вносили яблочную кислоту в определенном расчетным путем количестве, необходимом для создания близкого к заданному значению рН. Точные значения рН модельных растворов создавались путем внесения в них малых количеств концентрированного раствора яблочной кислоты при одновременном потенциометрическом измерении рН. Этому неизбежно сопутствовало разбавление растворов, при котором отклонения концентраций фруктозы от заданных значений не превышали 0,5 % от первоначальной величины, что считали допустимым и не учитывали при дальнейших расчетах. Массовая

концентрация L-яблочной кислоты в модельных растворах составляла соответственно 1,25 г/л, 8,2 г/л и 4,4 г/л.

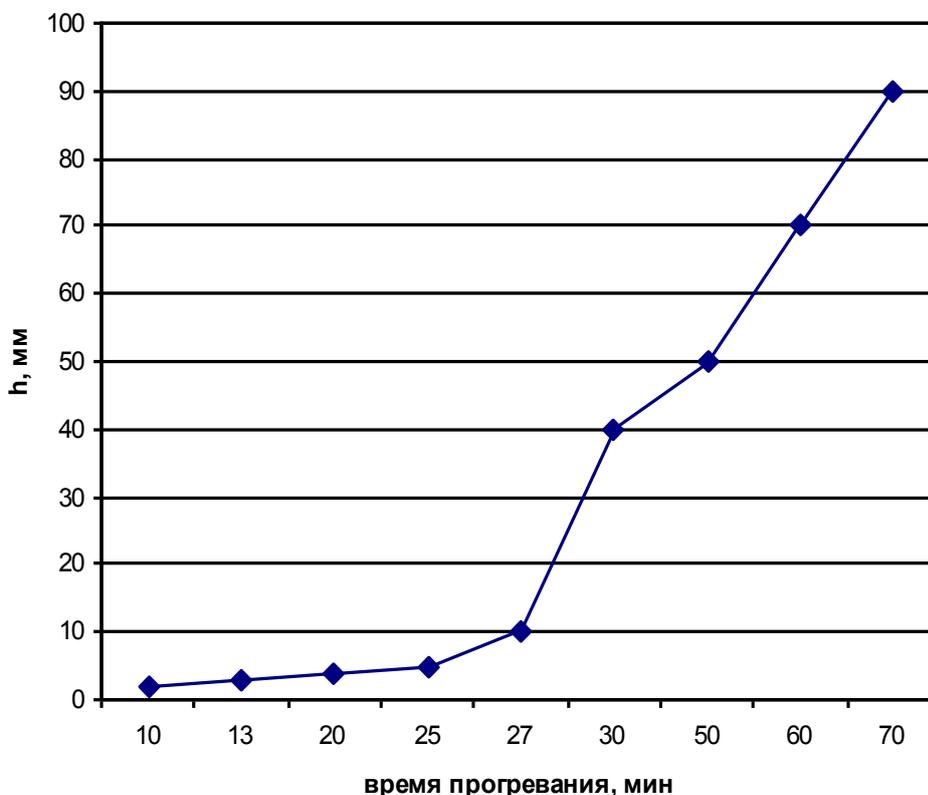
Готовые модельные растворы вносили в стеклянные капилляры, предварительно запаянные с одного конца, другой конец капилляра герметично закрывали колпачком из термоустойчивого полимера. Внутренний диаметр капилляра - 2 мм, толщина стенок 0,3 мм, объем раствора, вносимого в капилляр - 0,3 мл. Заполненные капилляры термостатировали при температурах 70, 77, 84, 91 и 98 °С. В процессе прогрева через определенные промежутки времени капилляры извлекали из термостата и немедленно охлаждали в ледяной воде. При этом по секундомеру регистрировали продолжительность прогрева каждого капилляра, принимая за исходную точку момент погружения в теплоноситель.

Аналогичным образом проведены эксперименты с фруктовыми соками - яблочным (из яблок сортов Антоновка и Штрейфлинг), черносмородиновым и виноградным. В этих опытах использовали полученные в лабораторных условиях свежеежатые соки, не подвергнутые тепловой обработке при их изготовлении. При проведении экспериментов термостатирование соков проводили при температурах 75, 80 и 95 °С. Предварительно в соках определены массовая концентрация фруктозы и значение pH.

Графическое представление экспериментальных данных в системе координат «время прогрева – высота хроматографического пика ОМФ» позволяет выявить индукционный период и квазистационарную фазу реакции в виде отрезков времени, существенно различающихся по интенсивности накопления ОМФ (рис.6.).

Результаты экспериментов с модельными растворами показывают существенную зависимость длительности индукционного периода от температуры прогрева, массовой концентрации фруктозы и активной кислотности растворов. При общем рассмотрении очевидно, что возрастание величин каждого из варьируемых показателей сопровождается сокращением длительности индукционного периода. Полученные данные недостаточны для

установления сущности изучаемого явления, то есть определения соотношения констант скоростей элементарных стадий реакции, в связи с чем было предпринято статистическое моделирование длительности индукционного периода.



**Рис.6. Пример определения длительности индукционного периода графическим способом: h – высота хроматографического пика ОМФ**

Первым этапом решения поставленной задачи было установление общей формы математической зависимости длительности индукционного периода от величины каждого отдельно взятого влияющего фактора при постоянстве остальных факторов. Применительно к каждому фактору были выдвинуты гипотезы линейной, гиперболической, степенной и экспоненциальной зависимостей, которые проверяли методом наименьших квадратов с использованием обычных критериев достоверности аппроксимации. Все предложенные зависимости оказались статистически пригодными для описания влияния каждого фактора. Экспоненциальная регрессия во всех случаях обеспечивала наиболее высокую достоверность аппроксимации, что явилось

основанием для ее использования при дальнейшей разработке статистической модели индукционного периода.

Также представлена зависимость длительности индукционного периода от массовой концентрации фруктозы при различных температурах и значениях рН. Очевидно, что при рН 4,0 кривые, соответствующие разным температурам, расположены практически параллельно, то есть температура в диапазоне от 70 °С до 98 °С сравнительно слабо влияет на интенсивность сокращения длительности индукционного периода при увеличении концентрации фруктозы. При более низких значениях рН характер этих кривых существенно различается, при этом относительная разница в длительностях индукционных периодов при разных температурах значительно больше, чем при рН 4,0, что свидетельствует о более существенном влиянии фактора температуры.

В практическом отношении это означает, что при концентрировании соков со значениями рН, близкими к 4, на начальной стадии процесса допустимы широкие диапазоны температуры и длительности пребывания сока в выпарной установке, в пределах которых реакция образования ОМФ не получит развития. Для более кислых соков реакция образования ОМФ в том же диапазоне температур развивается в процессе концентрирования значительно интенсивнее, поскольку длительность индукционного периода зависит от концентрации фруктозы значительно сильнее, а исходный «запас» ее существенно меньше. Это предполагает более жесткие требования к начальной температуре концентрирования сильноокислых соков и времени их пребывания в выпарной установке.

В процессе концентрирования влияние температурного фактора на длительность индукционного периода возрастает по мере увеличения содержания фруктозы в соке и его активной кислотности, что вызывает необходимость изменения параметров технологического процесса. При этом диапазон их допустимого варьирования еще более сужается по сравнению с исходными значениями и сдвигается в область более низких температур и короткого времени пребывания.

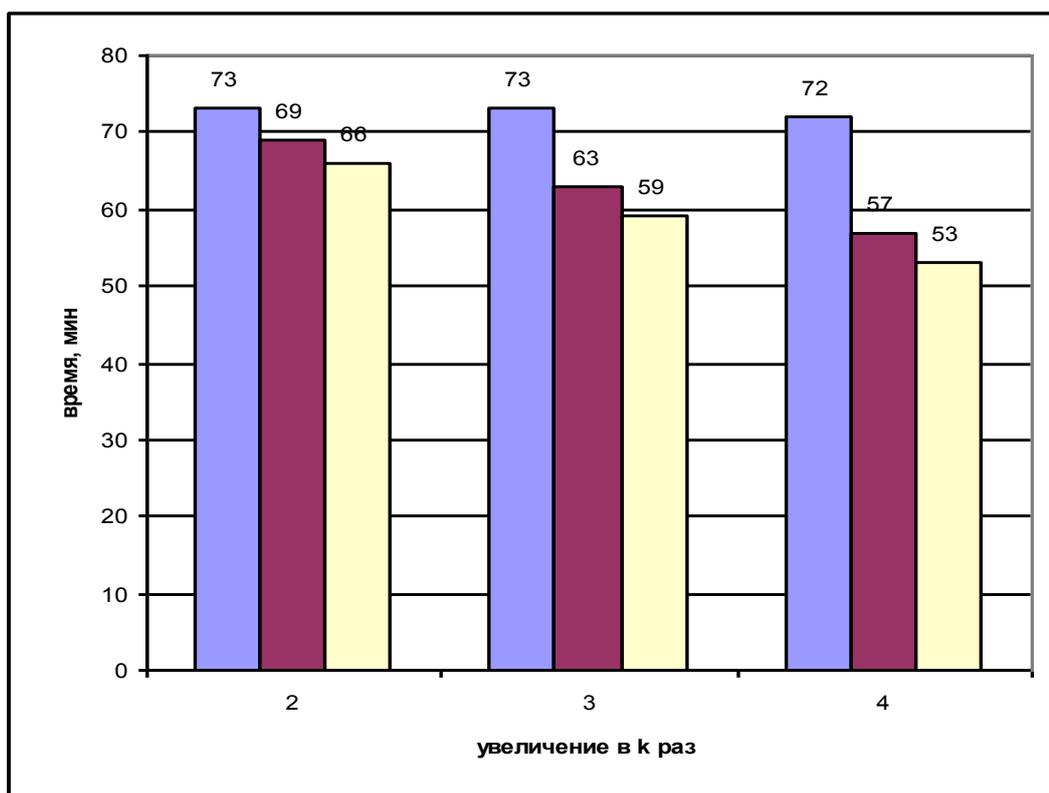
Увеличение концентрации ионов водорода в процессе концентрирования соков происходит непропорционально возрастанию концентрации органических кислот, поскольку степень их диссоциации снижается с увеличением их концентрации в растворе. В дополнительной степени этому способствуют присутствующие в соках соли органических кислот, частично придающие соку свойства буферного раствора. Отсюда следует, что при концентрировании соков будет расти влияние фактора концентрации органических кислот.

Для подтверждения данных теоретических посылок нами проведены эксперименты с модельными растворами, в которых массовая концентрация фруктозы составляла 200 г/л, а массовые концентрации яблочной кислоты и калия в 2, 3 и 4 раза превышали, таковые в прежних модельных растворах с рН 4,0 и 3,3.

Установлено, что при значительной разнице в концентрациях варьируемых компонентов концентрация ионов водорода в растворах различается гораздо менее существенно: четырехкратное увеличение концентрации яблочной кислоты и калия привело к снижению рН растворов до 3,90 и 3,05, соответственно, из чего следует, что концентрация ионов водорода возросла всего в 1,25 и 1,8 раза соответственно.

Результаты экспериментов по определению длительности индукционного периода в данных растворах при температуре 70 °С представлены на рис. 8.

Очевидно, что для всех растворов фактическая длительность индукционного периода оказалась меньше предсказанной по модели. Это свидетельствует о существенном влиянии концентрации недиссоциированных форм яблочной кислоты, не учитываемом моделью. Данный вывод подтверждается тем, что отклонения от модели, наблюдающиеся при повышении концентрации варьируемых компонентов в растворах, тем значительнее, чем больше концентрация яблочной кислоты по отношению к концентрации калия.



**Рис.8. Влияния увеличения в k раз концентрации яблочной кислоты и калия в модельных растворах на длительность индукционного периода. При k = 1, pH=4, концентрация яблочной кислоты = 4,4 г/л, концентрация калия = 1040 мг/л**

Полученные результаты позволяют заключить, что, ускорение развития реакции образования ОМФ за счет увеличения массовой доли компонентов при концентрировании соков происходит главным образом из-за возрастания концентрации фруктозы и недиссоциированных форм органических кислот и в меньшей степени - за счет увеличения концентрации ионов водорода. Влияние концентрации органических кислот на длительность индукционного периода обусловлен не как собственной каталитической активностью данных соединений, так и их способностью при повышении температуры продуцировать дополнительное количество ионов водорода, которое будет тем больше, чем выше концентрация недиссоциированных форм кислот.

Как видно из рис. 8, разница между фактической и прогнозируемой длительностью индукционного периода окажется гораздо меньше, если условно принять, что в модельных растворах концентрация ионов водорода

пропорциональна концентрациям варьируемых компонентов.

Таким образом, при известной зависимости температуры сока и массовой доли в нем растворимых сухих веществ от времени пребывания в концентрирующей установке имеющаяся модель длительности индукционного периода пригодна для приближенной характеристики процесса сточки зрения прогнозирования развития реакции образования ОМФ. Правомерность такого подхода подтверждается тем, что во фруктовых соках величина активной кислотности тесно коррелирует с концентрацией недиссоциированных форм органических кислот.

В связи с этим исходное значение рН соков можно рассматривать как комплексный показатель, характеризующий потенциальную возможность развития реакции образования ОМФ в продукте при концентрировании.

Таким образом, анализ полученных экспериментальных данных позволил создать математическую модель, адекватно описывающую влияние основных факторов и их взаимодействий на продолжительность начальной стадии реакции образования ОМФ в соках. Данная модель может быть использована для прогнозирования развития реакции образования ОМФ в соках при стерилизации и концентрировании.

Скорость накопления ОМФ в течение индукционного периода в 3,8 - 4,5 раза меньше, чем скорость накопления ОМФ в квазистационарной фазе реакции. Количество ОМФ, образовавшееся в исследованных растворах и соках к моменту окончания индукционного периода варьировало в диапазоне 0,4 - 1,2 мг/л.

### **3.3.2. Квазистационарная фаза**

Задача изучения квазистационарной фазы реакции образования ОМФ во фруктовых соках включала в себя исследование зависимости интенсивности накопления ОМФ от температуры, массовой доли сухих веществ и кислотности сока в условиях процесса концентрирования, а также от температуры и кислотности при консервировании натуральных соков и хранении

концентрированных соков.

### **Методика постановки экспериментов**

В качестве объекта исследования использовали модельные растворы с массовой долей сахаров (фруктозы вместе с глюкозой) 10, 20, 35, 50 и 70 % и различными величинами активной и титруемой кислотности. Соотношение массовых долей фруктозы и глюкозы во всех растворах было постоянным и составляло 7:3, что находится в рамках диапазонов его варьирования для многих натуральных соков. Кислотность растворов создавали яблочной кислотой и гидроксидом калия, при этом массовая доля этих компонентов была пропорциональна массовой доле углеводов. Модельные растворы с массовой долей углеводов 10 % имели рН 4,0, 3,5 и 3,3 и соответственно, титруемую кислотность в расчете на яблочную кислоту 0,3, 0,5 и 0,7 %. Концентрация калия в этих растворах была одинакова и составляла 1170 мг/л.

Дополнительным объектом исследований являлся концентрированный яблочный сок отечественного производства (70% растворимых сухих веществ). Концентрат разводили до таких же массовых долей сухих веществ, что и в модельных растворах. При массовой доле сухих веществ 10 % характеристики сока были следующими: содержание фруктозы - 7,3 %, рН - 3,8 и титруемая кислотность в расчете на яблочную кислоту - 0,4 %.

Для установления закономерностей квазистационарной фазы реакции образования ОМФ в условиях процессов стерилизации и концентрирования модельные растворы и яблочный сок прогревали в стеклянных ампулах способом, при температурах 70, 80, 90 и 100 °С. По результатам анализа ОМФ рассчитывали скорость его накопления способом.

Для установления закономерностей накопления ОМФ при хранении концентрированных соков был проведен ряд экспериментов с теми же модельными растворами с массовой долей растворимых сухих веществ 70 % и с тем же концентрированным яблочным соком. Исследуемыми средами заполняли стеклянные флаконы вместимостью 20 мл, снабженные плотно закрывающейся пробкой из термоустойчивой резины и, сверх того, винтовой

пробкой из термоустойчивой пластмассы. Флаконы прогревали в ультратермостате при температуре 80 в течение 30 мин. В результате специально поставленных предварительных экспериментов установлено, что время достижения растворами температуры греющей среды в этих условиях составляет 10 - 12 мин. После завершения прогревания флаконы с растворами охлаждали в воде с температурой 18 - 20 °С и помещали на хранение в воздушные термостаты, предварительно определив в каждом растворе содержание ОМФ. В процессе хранения растворов при температурах 30, 37 и 44 °С в них определяли содержание ОМФ с периодичностью 1 раз в неделю. Для соблюдения асептических условий хранения отбор проб из растворов производили с помощью стерильного шприца, прокалывая иглой резиновую пробку флакона.

#### **Решение задачи прогнозирования накопления ОМФ при концентрировании соков**

Результаты экспериментов по высокотемпературной обработке исследуемых сред представлены в табл. 7, из которой видно, что скорость образования ОМФ в исследуемых средах весьма существенно зависит от степени концентрирования (массовой доли сухих веществ). Как показано на рис. 9, при постоянных температурах эти зависимости носят нелинейный характер и с высокой достоверностью аппроксимации ( $R^2 > 0,97$ ) могут быть описаны полиномиальными функциями второй степени. Из данных табл. 7 следует, что при концентрировании соков при постоянной температуре скорость накопления ОМФ к моменту окончания процесса возрастет по сравнению с начальной тем больше, чем выше кислотность сока. Например, при температуре 80 °С отношение скоростей накопления ОМФ в растворах с 70 % и с 10 % сухих веществ при исходном значении рН 4,0 составляет 17, при исходном значении рН 3,5 - 40, при исходном значении рН 3,3 - 46, в яблочном соке при исходном значении рН 3,8 - 22. Эти наблюдения существенно расходятся с результатами, согласно которым отношение скоростей накопления ОМФ в яблочных соках с 70 % и с 15 % сухих веществ варьирует в диапазоне

от 3 до 5 в зависимости от первоначальной кислотности сока и температуры.

Объяснение обнаруженному нами характеру возрастания скорости накопления ОМФ при увеличении степени концентрирования соков можно найти в кинетических закономерностях реакции дегидратации фруктозы. Для простоты сделаем некоторые допущения. Примем, что в кинетическом уравнении (3) коэффициенты каталитической активности постоянны, не зависят от концентрации катализатора и равны единице, а соотношение концентраций каталитически активных форм кислот при концентрировании сока остается неизменным.

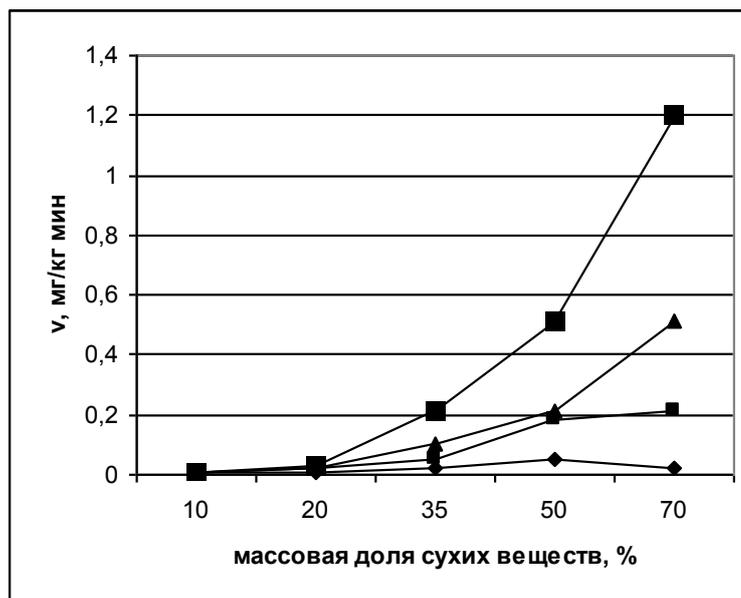
Таблица 7.

Результаты кинетических экспериментов с модельными растворами и яблочным соком при варьировании степени концентрирования

рН / титруемая кислотность, % (при массовой доле сухих веществ 10 %)	Массовая доля растворимых сухих веществ, %	Скорость образования ОМФ, мг/кг-мин, при температуре, °С			
		70	80	90	100
	Модельные растворы				
	10	0,00076	0,0038	0,018	0,071
	20	-	0,0080	-	-
4,0 / 0,3	35	0,0043	0,019	0,085	-
	50	-	0,036	-	-
	70	0,012	0,064	0,26	-
	10	0,0034	0,013	0,049	0,17
	20	-	0,041	-	-
3,5 / 0,5	35	0,028	0,11	0,41	-
	50	-	0,25	-	-
	70	0,14	0,52	1,9	-
	10	0,0066	0,026	0,087	0,30
	20	-	0,078	-	-
3,3 / 0,7	35	0,060	0,25	0,77	-
	50	-	0,52	-	-
	70	0,27	0,2	4,1	-
	Сок яблочный				
	10	0,0027	0,011	0,047	0,17
	20	-	0,027	-	-
3,8 / 0,40	35	0,014	0,064	0,28	-

	50	-	0,14	-	-
	70	0,054	0,24	0,96	

Скорость образования ОМФ можно выразить в *мг/кг мин*, а массовые концентрации реагентов - как процентные массовые доли. Массовую долю фруктозы можно заменить массовой долей растворимых сухих веществ, поскольку для отдельно взятого сока соотношение между этими величинами неизменно при любой степени концентрирования.



**Рис. 9. Влияния степени концентрирования фруктовых соков на скорость накопления ОМФ  $v$  ( $80^0$ ). Модельные растворы: pH=3,3; pH=3,5; pH=4; Яблочный сок: pH=3,8**

Учитывая все это, кинетическое уравнение (3) преобразуется в следующую зависимость:

$$V = \frac{D_i \cdot A_i}{W_i} \cdot k \quad (9)$$

где  $D_i$  - массовая доля сухих веществ, %;

$A_i$  - массовая доля каталитически активных кислотных форм, %;

$W_i$  - массовая доля воды, %.

Массовая доля кислот в концентрированном соке  $A_i$  равна массовой доле

кислот в исходном соке  $A_0$  помноженной на фактор концентрирования определяемый как отношение массовых долей сухих веществ в концентрированном и в исходном соке. Массовую долю воды в концентрированном соке можно выразить через массовую долю сухих веществ. Тогда уравнение (9) принимает вид

$$V = \frac{D_i^2 \cdot A_0}{D_0(100 - D_i)} \cdot k \quad (10)$$

где  $D_i$  -массовая доля сухих веществ в концентрированном соке, %;

$D_0$  - массовая доля сухих веществ в исходном соке, %;

$A_0$  - массовая доля кислот в исходном соке, %.

Согласно формуле (10), отношение скоростей образования ОМФ при различных степенях концентрирования не зависит от кислотности сока. В условиях постоянной температуры скорость накопления ОМФ при 70 % сухих веществ должна превосходить скорость накопления ОМФ при 10 % сухих веществ в 147 раз. По результатам наших экспериментов отношение этих скоростей во всех случаях существенно отклоняется от указанной величины в меньшую сторону. С нашей точки зрения это является следствием изменения соотношения концентраций различных форм кислот и уменьшения коэффициентов их каталитической активности, происходящих при концентрировании соков и описанных в предыдущих разделах. В подтверждение этого следует обратить внимание на тот факт, что относительная разница между фактической и рассчитанной по формуле (10) скоростью накопления ОМФ возрастает по мере увеличения степени концентрирования сока.

Покажем это на примере модельного раствора с рН =3,5. Константу  $k$  в уравнении (10) для любой температуры можно рассчитать из фактической скорости накопления ОМФ при массовой доле сухих веществ 10 %, приняв 10 % и - 0,5 %. Тогда при температуре 80 °С расчетная скорость накопления ОМФ будет превышать фактическую при массовой доле сухих веществ 20 % в 1,4 раза, 35 % - в 2,0 раза, 50 % - в 2,3 раза и 70 % - в 3,5 раз.

Обнаруженная нами зависимость интенсивности возрастания скорости образования ОМФ при концентрировании соков от их исходной активной кислотности вероятнее всего связана с различиями в буферных свойствах исследуемых сред. Свойство буферных растворов сохранять постоянное значение рН при изменении общей концентрации компонентов проявляется тем сильнее, чем меньше отношение концентрации кислоты к концентрации ее соли, или в данном случае, чем выше рН.

Таким образом, обнаруженный нами характер возрастания скорости накопления ОМФ при увеличении степени концентрирования соков вполне согласуется с выявленными нами кинетическими закономерностями реакции дегидратации фруктозы и с общими закономерностями поведения кислотных компонентов соков при их концентрировании.

Для решения задачи прогнозирования накопления ОМФ при концентрировании соков нами была предпринята попытка сведения в единую формулу всех факторов, влияющих на скорость накопления ОМФ - кислотности исходного сока, степени концентрирования (массовой доли сухих веществ) и температуры.

Основываясь на уравнении Аррениуса для температурной зависимости константы скорости реакции, искомая формула для скорости накопления ОМФ в общем виде должна выглядеть следующим образом:

$$v = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (11)$$

где  $A$  - параметр, учитывающий влияние кислотности и степени концентрирования, его размерность совпадает с размерностью  $V$ ;

$E_a$  - энергия активации, Дж/моль

$R$  - универсальная газовая постоянная,  $R = 8,31$  Дж/(моль\*К),

$T$  - абсолютная температура, К.

Значения энергии активации находили методом наименьших квадратов для массивов экспериментальных данных, однородных по массовой доле сухих веществ и значению рН. В результате этого установлено, что значения искомого параметра подвержены колебаниям в диапазоне от 128640 до 168450

Дж/(моль\*К) в зависимости от массовой доли сухих веществ и кислотности среды, а также от значений температур, используемых для расчета. Характер этих флуктуаций не поддается единой математической формулировке. В наибольшей степени на различия в значениях энергии активации влияют различия в исходной кислотности растворов. В связи с этим целям прогнозирования скорости накопления ОМФ в зависимости от температуры вполне отвечает разделение всей совокупности значений энергии активации на группы, различающиеся по исходной кислотности сред, и нахождение внутри каждой группы усредненных значений данного параметра. Эта данные представлены в табл. 8.

Таблица 8

Характеристика параметра энергии активации в формуле (11) для сред с различной исходной кислотностью

рН среды при массовой доле растворимых сухих веществ 10 %	Значения энергии активации, Дж/(моль-К)		
	Диапазон	Среднее арифметическое значение	Среднее квадратическое отклонение
3,3	128640- 141350	135100	3820
3,5	132050-141270	138000	3320
3,8 (сок)	145100-157140	151200	3410
4,0	149250- 168440	159100	5570

Основываясь на вышеизложенном, эмпирическую зависимость скорости накопления ОМФ в соках от температуры и массовой доли сухих веществ в общем виде можно выразить формулой

$$v = (ax^2 + bx)e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (12)$$

где  $x$  - массовая доля растворимых сухих веществ в соке; значения коэффициентов  $a$ ,  $b$  и энергии активации  $E_a$  зависят от исходной кислотности сока.

Значения коэффициентов  $a$  и  $b$  формуле (12) для сред с различной исходной кислотностью искали методом наименьших квадратов, используя усредненные для каждой группы растворов значения энергии активации. В

результате получены уравнения, приведенные в табл. 9.

Таблица 9

Зависимость скорости накопления ОМФ от температуры и массовой доли растворимых сухих веществ

рН среды при массовой доле сухих веществ, 10 %	Коэффициент расхождения
3,3	0,096
3,5	0,040
3,8 (сок)	0,030
4,0	0,038

Уравнения для растворов с рН 3,3 и 3,5 получены путем повторного статистического моделирования после исключения из формулы (12) члена, значения коэффициента регрессии при котором для данных случаев оказались статистически незначимыми. Все полученные уравнения характеризуются достаточно высокой достоверностью аппроксимации ( $R^2 = 0,97 \pm 0,01$ ). Максимальное относительное отклонение расчетных значений скорости накопления ОМФ от фактических составляет 22 %. Характеристикой величины расхождений между фактическими и рассчитанными значениями может служить коэффициент расхождения.

В нашем случае максимальное значение коэффициента расхождения составило 0,096 для модельного раствора с рН 3,3. Это означает, что полученные эмпирические уравнения вполне адекватно описывают зависимость скорости накопления ОМФ от массовой доли сухих веществ и температуры. Таким образом, допустима экстраполяция и интерполяция найденных зависимостей для прогнозирования скорости накопления ОМФ при других температурах и в более широком их интервале, а также при других величинах массовой доли сухих веществ внутри исследованного диапазона.

**Решение задачи прогнозирования накопления ОМФ при стерилизации соков**

Для решения данной задачи найдены эмпирические зависимости скорости

образования ОМФ от температуры для сред с различной кислотностью и с массовой долей растворимых сухих веществ 10 %, условно соответствующей содержанию сухих веществ в натуральном соке.

Найденные эмпирические зависимости характеризуются весьма высокой достоверностью аппроксимации ( $0,98 \pm 0,01$ ). Максимальное относительное отклонение расчетных значений скорости накопления ОМФ от фактических составляет 4 %. Это доказывает пригодность данных уравнений для прогнозирования накопления ОМФ при стерилизации фруктовых соков.

### **Решение задачи прогнозирования накопления ОМФ при хранении концентрированных соков**

Установленные нами закономерности накопления ОМФ при тепловой обработке соков показывают, что концентрированные соки являются во много раз более реакционноспособной средой для образования ОМФ, чем натуральные соки. Это обуславливает особый интерес к процессу длительного хранения концентрированных соков, как к возможному источнику накопления в них чрезмерных количеств ОМФ.

Достоверность измерений pH растворов и соков с массовой долей растворимых сухих веществ 70 % довольно низкая. Поэтому в качестве характеристики кислотности исследуемых сред взяты значения pH при разведении сред до массовой доли сухих веществ 10 %.

Интенсивность накопления ОМФ в процессе хранения существенно зависит от кислотности среды. Почти во всех случаях просматривается постоянная скорость накопления ОМФ в течение всего периода наблюдения. Исключение составил модельный раствор с pH 3,3 (при восстановлении до 10 % углеводов). Накопление ОМФ в этом растворе при температуре 44 °С, с постоянной скоростью в течение первых шести недель хранения, в последующий период отмечено некоторое его замедление. Видимое торможение накопления ОМФ наблюдалось при превышении содержания ОМФ в растворе 300 мг/кг, что намного превосходит предельно допустимое содержание ОМФ в соках. Закономерности накопления столь высоких

концентраций ОМФ не представляют практического интереса, поэтому при дальнейшем рассмотрении учитывался только отрезок периода наблюдений с линейной зависимостью содержания ОМФ от продолжительности хранения.

Для каждой среды на основании полученных экспериментальных данных с помощью метода наименьших квадратов нами выведены эмпирические уравнения зависимости скорости накопления ОМФ от температуры хранения. Полученные уравнения характеризуются весьма высокой достоверностью аппроксимации ( $R^2 > 0,99$ ). Максимальное отклонено расчетных данных от фактических составляет 4%. В связи с этим допустимо использовать эти уравнения для оценки накопления ОМФ в концентрированных соках с данными значениями рН (для восстановленных соков) в процессе их хранения как при температурах внутри исследованного диапазона, так и при более низких температурах.

### **3.4. Оценка технологий, применяемых для производства натуральных и концентрированных фруктовых соков**

Полученные нами эмпирические закономерности накопления ОМФ во фруктовых соках были использованы для математического моделирования накопления ОМФ при концентрировании и стерилизации соков, а также для оценки накопления ОМФ при хранении концентрированных соков.

#### **Концентрирование**

Наиболее распространенным способом концентрирования фруктовых соков является их упаривание в непрерывно-действующих тонкопленочных вакуум-выпарных установках. Для математического моделирования концентрирования соков в такой установке нами использовались следующие исходные данные:

- количество корпусов концентрирования - 4;
- температура в корпусах концентрирования, массовая доля сухих веществ в соке на входе и на выходе:
  1. 90<sup>0</sup>С; 10 % - 20 %

2. 80<sup>0</sup>С; 20 % - 35 %
3. 65<sup>0</sup>С; 35%-50%
4. 50<sup>0</sup>С; 50%-70%
5. Время пребывания сока в каждом корпусе - 5 мин.

Данные параметры концентрирующей установки и режим концентрирования приближены к параметрам и режимам концентрирования для большинства промышленных установок средней производительности [5,13].

Динамику содержания ОМФ в соках в процессе концентрирования определяли методом численного интегрирования уравнений, приведенных в табл. 9 с учетом фактора концентрирования. При этом были сделаны следующие допущения: во-первых, индукционный период реакции отсутствовал, во-вторых, переход реакции из одного квазистационарного состояния в другое при изменении массовой доли сухих веществ и температуры происходил мгновенно. Шаг интегрирования составлял 0,5 мин. Массовую долю сухих веществ на каждом шаге интегрирования находили методом линейной интерполяции.

Проведенные таким образом численные эксперименты показали, что тепловое воздействие в процессе концентрирования в описанном режиме приводит к образованию в конечном продукте с массовой долей сухих веществ 70 % следующих количеств ОМФ: при исходном рН сока 3,3 - 6,7 мг/кг, при исходном рН 3,5 - 3,4 мг/кг, при исходном рН 4,0 - 0,8 мг/кг. Такие количества ОМФ следует рассматривать как несущественные, поскольку предельно допустимое содержание ОМФ в концентрированном соке, соответствующее 20 мг/л ОМФ в восстановленном соке, составляет 120-140 мг/кг.

Если повысить температуру в каждом корпусе выпарной установки на 3 градуса, то это приведет к образованию в конечном продукте с исходным рН =3,3-9,6 мг/кг ОМФ. Если увеличить длительность пребывания сока в каждом корпусе выпарной установки до 7,5 мин, то при прежних температурах в том же соке образуется 9,8 мг/кг, а при повышенных на 3 градуса температурах - 15 мг/кг ОМФ. Эти количества ОМФ также несущественны по сравнению с

предельно допустимым содержанием ОМФ в концентрированном соке. Следовательно, отклонения параметров процесса концентрирования соков от заданных значений в этих пределах не являются критичными в аспекте их влияния на накопление ОМФ.

Необходимо отметить, что в реальных условиях при концентрировании соков следует ожидать накопления еще меньших количеств ОМФ. На это существуют следующие причины. Во первых, проведенные численные эксперименты представляют собой упрощенное моделирование без учета длительности индукционного периода. В соответствующем разделе данной работы нами было показано, что длительность индукционного периода варьирует в широком интервале и во многих случаях достигает существенных значений в сравнении с малой длительностью пребывания сока в выпарной установке. Во вторых, температура сока в выпарной установке равна его температуре кипения и, благодаря создаваемому вакууму, всегда ниже температуры греющей среды, что призвано обеспечивать должную интенсивность обезвоживания.

Таким образом, нами установлено, что тепловое концентрирование соков современными способами приводит к весьма незначительному, по сравнению с действующим нормативом, накоплению ОМФ.

### **Консервирование натуральных соков**

Для обеспечения сохранности натуральных соков применяют стерилизацию или горячий розлив.

Для стерилизации соков используют автоклавы или непрерывно-действующие пастеризаторы.

Накопление ОМФ при стерилизации соков рассчитывали методом численного интегрирования уравнений. Шаг интегрирования составлял 0,5 мин. В качестве исходных данных использовали наиболее жесткие по температуре и времени экспозиции режимы стерилизации, результаты проведенных численных экспериментов представлены в табл. 12 и 13.

## Накопление ОМФ при стерилизации соков в автоклавах

Вид тары, вместимость	Время стерилизации	Продолжительность, мин			Расчетное содержание ОМФ, мг/л, при рН среды		
		нагрева	собственно стерилизации	охлаждения	3,3	3,5	4,0
Стеклянные бутылки и банки I типа, 0,65 и 1,0 л	85	10	20	20	3,1	0,6	0,3
Стеклянные банки II типа, 2,0 и 3,0 л	85	20	60	30	3,3	0,7	0,6
Стеклянные банки П-82 и 0,35	90	10	15	20	1,5	0,8	0,3
Банки П-82, 0,8 л	300	10	5	20	1,7	1,0	0,4

Таблица 13

## Накопление ОМФ при стерилизации в непрерывно-действующих пастеризаторах

№	Температура, °C по зонам пастеризатора				Время выдержки, мин, по зонам пастеризатора				Расчетное содержание ОМФ, мг/л, при рН среды		
	1	2	3	4	1	2	3	4	3,3	3,5	4,0
1	92	75	45	20	25	5	5	5	3,0	1,6	0,6
2	98	50	25	-	20	20	20	-	4,7	2,6	1,0
3	90	97	80	-	4	17	4	-	4,0	2,2	0,9

При консервировании соков горячим розливом технологической линии осуществляют следующие операции:

- подогрев сока перед розливом до температуры 96 - 98 °C;

- розлив сока на горячие бутылки и банки, укупорка тары;
- выдержку перед охлаждением бутылок с соком - не менее 5 мин, банок с соком - не менее 20 мин при температуре воздуха не ниже 20 °С;
- принудительное охлаждение после выдержки бутылок и банок до температуры 35 - 40 °С.

Для оценки накопления ОМФ при горячем розливе мы сочли допустимым принять температуру сока постоянной в течение всего периода выдержки и равной температуре сока в момент заполнения тары. В этом случае накопление ОМФ при 20-минутной выдержке составит 4,7 мг/л при рН 3,3; 2,6 мг/л при рН 3,5 и 1,0 мг/л при рН 4,0,

Еще один способ консервирования фруктовых соков - фасование в асептических условиях в пакеты из комбинированных пленочных материалов на основе бумаги, алюминиевой фольги и полимерной пленки типа «Тетра-Брик». Перед фасованием продукт подвергают подогреву, стерилизации и охлаждению в пластинчатом или трубчатом теплообменнике.

Поскольку подогрев и охлаждение сока производится в потоке, то есть практически мгновенно, на накопление ОМФ влияет только продолжительность собственно стерилизации - выдержки продукта при высокой температуре. Наиболее жесткий режим стерилизации применяется в отношении нектаров - подогрев в потоке до температуры 108 °С с последующей стерилизацией при этой же температуре и двухминутной экспозиции, В этом случае накопление ОМФ составит 1,5 мг/л при рН 3,3, 0,9 мг/л при рН 3,5 и 0,4 мг/л при рН 4,0.

Приведенные расчетные данные накопления ОМФ при стерилизации, горячем розливе и асептическом консервировании следует рассматривать как оценочные, поскольку все расчеты проводились без учета длительности индукционного периода. В данном случае мы исходили из того, что в реальных условиях при производстве натуральных соков часть индукционного периода реакции образования ОМФ истекает еще до стадии консервирования (при бланшировании плодов или подогреве мякоти перед прессованием, при

кратковременном подогреве яблочного сока с целью инактивации ферментов, при деаэрации сока). Следует отметить, что продолжительность теплового воздействия на стадиях, предшествующих консервированию, существенно короче, чем длительность индукционного периода при тех же температурах. В связи с этим индукционный период должен играть определенную роль в накоплении ОМФ при стерилизации и горячем розливе. Поэтому в реальных условиях при консервировании натуральных соков следует ожидать накопления еще меньших количеств ОМФ.

Таким образом, нами установлено, что накопление ОМФ в натуральных фруктовых соках при их консервировании весьма незначительно по сравнению с действующим нормативом.

### **Хранение концентрированных соков**

Согласно действующей «Технологической инструкции по производству плодовых и ягодных соков» (1990 г.) [21] концентрированный сок с массовой долей сухих веществ 70 % фасуют в асептических условиях в предварительно подготовленную тару сразу после уваривания при температуре 45 - 50 °С. В качестве тары используются бочки вместимостью до 200 л, автоцистерны, контейнеры-цистерны и резервуары вместимостью до 30 м. Концентрированный сок асептического фасования хранят в складских помещениях с нерегулируемой температурой.

При этих условиях температура концентрированного сока в процессе хранения понижается крайне медленно - в течение нескольких месяцев, а в толще продукта сохраняется практически постоянной в течение всего допустимого срока хранения (1 год). В значительной степени это вызвано практически полным отсутствием конвективного массообмена ввиду высокой вязкости концентрированного сока.

Полученные нами эмпирические уравнения зависимости скорости накопления ОМФ в процессе хранения от температуры были использованы для расчета взаимосвязи температуры хранения и времени достижения предельно допустимого содержания ОМФ в продукте.

Содержание ОМФ в концентрированном соке с рН 3,3 (измеренном в продукте, восстановленном до 10 % сухих веществ) к моменту окончания допустимого срока его хранения не превзойдет разрешенного уровня, если температура продукта в момент закладки на хранение не будет превышать 25 °С. При рН восстановленного сока 3,5 критическая температура закладываемого на хранение продукта - 30 °С. При рН восстановленных соков 3,8 и 4,0 эти температуры равны 37 °С и 46 °С. Даже незначительное (на 3-4 градуса) превышение этих температур приведет к сокращению допустимой продолжительности хранения в два раза.

Разумеется, данные выводы следует рассматривать как оценочные, поскольку интенсивность накопления ОМФ при хранении разных соков с одинаковыми значениями рН может несколько различаться в зависимости от содержания фруктозы и соотношения концентраций в продукте органических кислот и их солей. Кроме того, данная оценка справедлива при условии низкого содержания ОМФ в продукте к моменту закладки его на хранение.

Проведенная оценка позволяет сделать вывод о принципиальной недопустимости закладки на хранение концентрированных соков с высокой кислотностью, имеющих температуру выше 30 °С. Гарантией медленного накопления ОМФ в процессе хранения большинства фруктовых и ягодных концентрированных соков является их охлаждение на выходе из вакуум-выпарного аппарата до температуры не выше 25 °С. Черносмородиновый, клюквенный и другие соки, имеющие рН ниже 3,3 перед закладкой на хранение следует охлаждать до температуры не выше 20 °С,

#### **Оценка качества соков.**

В течение ряда лет нами проводилось выборочное обследование на содержание ОМФ соков, поступающих на потребительский рынок. Часть исследованных образцов поступала во ВНИИКОП на сертификационные испытания, другая часть образцов была испытана по просьбе производителей и поставщиков соковой продукции, остальные образцы были взяты из торговой сети в неофициальном порядке. Всего за период с 2015 г. по 2016 г. испытано

128 образцов соков отечественного производства и 157 из импортных концентратов.

Ассортимент испытанных соков отечественного производства был представлен на 65 % яблочным (осветленным, неосветленным, с мякотью), на 15 % купажируемыми соками (яблочно- смородиновым, яблочно-черноплоднорябиновым, яблочно-сливовым, яблочно-абрикосовым, яблочно-вишневым, яблочно-морковным), сливовым (10 %) и виноградным (около 5 %), а также нектарами вишневым, черносмородиновым и абрикосовым (около 5 %).

Из общего числа исследованных образцов соков отечественного производства 47 образцов являлись натуральными соками, то есть соками, полученными прямым отжимом.

Ассортимент испытанных соков импортного производства был представлен на 50 % - цитрусовыми и ананасовым соками, на 20 % яблочным, на 10 % - виноградным, а также персиковым, абрикосовым, грушевым и гранатовым нектарами (около 10 %) и в остальной части купажируемыми соками.

В имеющемся объеме фактических данных нами не обнаружено устойчивой связи содержания ОМФ с видом плодового сырья. Однако при этом просматривается некоторая взаимосвязь содержания ОМФ и кислотности соков. Значения рН соков с превышением норматива содержания ОМФ находятся в интервале 3,2 - 3,6, а с содержанием ОМФ менее 5 мг/л - 3,8 - 4,2.

Учитывая вышеизложенное, можно сделать вывод, что основная масса фруктовых соков удовлетворяет отечественным и международным требованиям по содержанию ОМФ. При этом около половины отечественной соковой продукции характеризуется в 2 и более раза низким содержанием ОМФ по сравнению с его предельно допустимым уровнем. Характерно, что такое содержание ОМФ обнаружено более чем в 80 % исследованных образцов натуральных соков, (т. е. соков, полученных прямым отжимом).

Однако случаи превышения норматива содержания ОМФ также нередки.

В основном это соки, восстановленные из концентратов. Только в двух образцах натуральных соков обнаружено некоторое превышение данного норматива: неосветленном яблочном (23 мг/л) и виноградном (21 мг/л) соках.

В основной массе образцов со сверхнормативным содержанием ОМФ его уровень не превосходит 30 мг/л. Из этого можно заключить, что проблема выпуска соков, удовлетворяющих требованиям по содержанию в них ОМФ, не стоит слишком остро, а решается путем точного соблюдения технологических регламентов при производстве, а также путем внедрения указанных выше мероприятий по совершенствованию технологии хранения концентрированных соков.

### **Выводы по главе III**

1. Приведены методы исследования.
2. Изучена кинетика реакции дегидратации фруктозы с образованием оксиметилфурфузола.
3. Определено влияние температурно-временных факторов и химического состава фруктовых соков на образование оксиметилфурфузола.
4. Осуществлена оценка технологий, применяемых для производства натуральных и концентрированных фруктовых соков.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведено сравнительное исследование методов определения ОМФ, в результате чего найдены методы, пригодные для исследования образования ОМФ во фруктовых соках. Разработано несколько модификаций метода определения ОМФ с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

2. Исследована кинетика реакции дегидратации фруктозы с образованием ОМФ.

3. Получены эмпирические уравнения, позволяющие прогнозировать накопление ОМФ в концентрированных соках различной кислотности в процессе их длительного хранения при различных температурах. С помощью этих уравнений показано, что при закладке на длительное хранение концентрированных соков с высокой кислотностью без предварительного охлаждения, то есть непосредственно после уваривания с температурой 40 - 50<sup>0</sup>С или с охлаждением до 30<sup>0</sup>С следует ожидать накопления в процессе хранения сверхнормативных количеств ОМФ.

4. Обоснован дифференцированный подход к нормированию предельно допустимого содержания ОМФ в натуральных и восстановленных плодово-ягодных соках. Таковыми нормативами предложено считать 10 мг/л для натуральных соков и 20 мг/л для восстановленных соков.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бондарева Э.С, Датиашвили Д.О., Левинский М.Б., Ермолаева Г.А. Технология получения высоко инвертированного сахарного сиропа для безалкогольных напитков //Экспресс-информация. Серия «Пивобезалкогольная промышленность». М. ЦБТЭИ, 1987. № 3. - 12 с,
2. Боресков Г.К. Катализ. Новосибирск: Наука, 1971,265 с,
3. Гельфанд С.Ю., Абрамов В. С., Левинский МБ., Ермакова Л.Я. Оценка качества томатной пасты при стерилизации // Пищ. пром- сть, 1988, № 9. с. 57 - 58
4. Гельфанд С.Ю., Дьяконова Э.В., Медведева Т.Н. Основы управления качеством продукции и технохимический контроль консервного производства. М.: Агропромиздат, 1987, 208 с.
5. Гореньков Э.С, Горенькова А.И., Усачева Г.Г. Технология консервирования. М.: Агропромиздат, 1987, 351 с.
6. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1988, 391 с.
7. Епифанов П.В., Соболева И.М. Корреляция между органолептическими и химическими показателями натурального яблочного сока // Консерв. и овощесуш. пром-сть, 1982, №3, с. 31- 33
8. Епифанов П.В., Брега В. Д., Соболева И.М. и др. Влияние технологических параметров па содержание свободных аминокислот в яблочных соках // В сб. «Новое в технологии переработки фруктов и винограда», Кишинев, «Штинца», 1988, с. 52 - 60
9. Зайцев А.Н., Симоюн Т.А., Поздняков А.Л. О гигиеническом нормировании оксиметилфурфурола в пищевых продуктах// Вопросы питания, 1975, № I, с. 52 - 54
10. Ивасюк Н.Т., Либерман Л.Ш. и др. Разработка критериев оценки качества соков с мякотью сублимационной сушки // В сб. «Качество

консервированной продукции и методы его определения», Кишинев, «Штинца», 1989, с.46-48

11. Ленинджер А. Биохимия. М.: Мир, 1976, 957 с.

12. Нечаев А.П., Траубенберг. С.Е., Кочеткова А.А. Пищевая химия. С-Г16.: Гиорд, 2001, 592 с.

13. Самсонова А.П., Ушева В.Б. Фруктовые и овощные соки. М.: Легкопромиздат, 1990,287 с,

14. *СанПиН 2.3.2.1078-01* Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. М., 2002

15. Симоняна М.Р. Меланоидинообразование при хранении виноградного сока //Пищ. промышл., 1988, № 3, с. 21

16. Симонян Т.А. Гигиеническая оценка содержания оксиметилфурфура в суточном рационе человека // Вопросы питания, 1971, №6, с. 50 - 53

17. *Система сертификации ГОСТ Р*. Правила проведения сертификации пищевых продуктов и продовольственного сырья. Госстандарт РФ: 1999,286 с.

18. Скурихина И.М. Таблицы химического состава пищевых продуктов. Т. 2. М.: Лгропромиздат, 1987,317 с.

19. Соболева И. М., Епифанов И.В., Бырсану Г.М. Корреляция между органолептическими и химическими показателями качества виноградного сока // В сб. «Качество консервированной продукции и методы его определения», Кишинев, «Штинца», 1989, с. 13 - 17

20. Соболева И.М., Некрылова Л.К., Йорга Е.В. Спектрофотометрический метод определения 5-оксиметилфурфура в натуральных и концентрированных соках // В сб. «Качество консервированной продукции и методы его определения», Кишинев, «Штинца», 1989, с. 38-43

21. *ТИ 10.244.001-90* Технологическая инструкция по производству плодовых и ягодных соков.

22. Устинников Б.Л., Макеев Д.М., Гришкова Н.С., Страхова С.А. /Динамика образования инвертного сахара в зависимости от режима инверсии сахарозы // Ферм, и спирт, пром-сть, 1986, № 6, с. 20-24

23. Чепурной И.П., Кунижев СМ. Образование оксиметилфурфурола в процессе хранения и обработки некоторых пищевых продуктов // Вопросы питания, 1987, № 6. с. 67 - 68

24. Четыркин Е.М. Статистические методы прогнозирования. М.: 1977. 200 с.

25. Эллер К.И., Пименова В.В., Конь Я.Я. Оксиметилфурфурол как показатель качества соков для детского питания // Вопросы питания, 2001, № 3, с. 37 – 39.

24.Брухман Э.-Э. Прикладная биохимия: перевод с нем./ предисл. чл. - корр. АП СССР проф. В.Л. Кретовича. - М,: Легкая и пищевая пром-сть, 1981. - 296 с.

25.Василаки А.Ф. Растения в рациональном и лечебном питании. :Справочник. - К. Universitas, 1993.- 320 с.

26.Василенко З.В. Плодоовощные пюре в производстве продуктов/ З.В. Василенко, В.С. Баранов. - М.: Агропромиздат, 1987. - 125 с.

27.Васильева Р.А. Напитки из творожной сыворотки / Р.А. Васильева, Г.Б. Лев // Изв. вузов. Пищевая технология. - 1998. - №2-3. - С. 41-43.

28.Васильева Р.А. О производстве напитков из творожной сыворотки / Р.А. Васильева, Г.Б. Лев // Рациональные пути использования вторичных ресурсов АПК.: Междунар. науч. конф., Краснодар, 23-26 сент., 1997: Тез. докл. - Краснолар, 1997. - С. 46-47.

29.Васькина В.А. Пюре из овощей и молочной сыворотки / В.А. Васькина, Л.В. Кузнецова, ФХ. Новожилова// Пищевая пром-сть. - 1997. - №12. - С. 12-14.

30.Витавская А.В. «Живая» пища спасет население планеты// Пища, вкус, аромат. - 1999. -№1.-С. 2-4.

31.Волгарев М.Я. Питание и здоровье населения России /М.Я. Волгарев, В. А. Тутельян, А.К. Батурич// 3 Международный симпозиум «Биологически активные добавки - нутрицевтики и их использование с профилактической и лечебной целью при наиболее распространенных заболеваниях», Тюмень, 25-26

нояб., 1997: Матер. - Тюмень, 1997.-С. 8-9.

32.Волгарев М.Я. Медико-биологические требования и санитарные нормы качества продовольственного сырья и пищевых продуктов/ М.Я. Волгарев, В.А. Тутельян. - М.: Изд-во стандартов, 1990. - 185 с.

33.Волгарев М.Я. О нормах физиологической потребности человека в пищевых веществах и энергии: ретроспективный анализ и перспективы развития// Вопросы питания. - 2000. - №4. - С. 3-7.

34.Волкова Т.А. Новые напитки на основе сыворотки / Т.А. Волкова, Э.Ф. Кравченко// Сыроделие. - 2000. - №3. - С.41.

35.Всеволодова О.И. Разработка технологии сброженных овощных соков /Автореф. дис. Одесский технологический институт пищевой промышленности, 1990. - 24 с.

36.Гаврилова Н.Н. Исследование способности молочнокислых бактерий снижать содержание нитратов при сбраживании овощных соков/ Н.Н. Гаврилова, Л.И. Захаренко // Биотехнология. - 1999. - №5, - С. 67-70,

37.Гаппаров М.М. Натуральные продукты - пища XXI века/ М.М. Гаппаров, С.Н. Папченко, В.Г. Угренинов// Пищевая пром-сть. -1999. - № 9. - С. 58.

38.Гаппаров М.М. Перспективность безалкогольных напитков как носителей биологически активных веществ //Сб. материалов Международной конференции «Питание и здоровье: биологически активные добавки к пище». - М., 1996. - С. 29.

39.Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. СанПиН 2.3.2.1087-01. - Москва: ФГУП «ИнтерСЭП», 2002. - 168 с.

40.Голубев В.Н. Мембранная биотехнология - перспективное направление для перерабатывающих отраслей АПК// Изв. вузов. Пищевая технология. - 1990. - № 2-3. -С. 7-9.

41.Гореньков Э.С. Новые напитки профилактического назначения // Пищевая пром-сть. - 1996. - №1. - С. 30-31.

42. Гореньков Э.С. Овощные соки и напитки «Здоровье», полученные с использованием биотехнологии /Э.С. Гореньков, Е.Н. Кузнецова, В.С. Афанасьева // Пищевая пром-сть. — 1998. -№.1 — С. 6-7.

43. Гореньков Э.С. Проблемы обеспечения безопасности продуктов переработки плодов и овощей/ Э.С. Гореньков, С.Ю. Гельфанд// Индустрия продуктов здорового питания - 3 тысячелетие: человек, наука, технология, экономика.: Междунар. науч.-практ. конф., Москва, 24-25 февр., 1999: Тез. докл. Ч.2.-М., 1999. - С. 38-39.

44. Гореньков Э.С. Производство плодоовощных консервов повышенной биологической ценности (По материалам докладов ВИИИКОП на второй Всероссийской научно - практической конференции, г. Углич, 1996 г.)// Пищевая пром-сть. - 1997. - №3. - С. 2-3.

45. Гореньков Э.С. Создание ресурсо - и энергосберегающих технологий производства плодоовощных консервов /Пищевая пром-сть. -2001. - №3.-С. 36-37.

46. Горлов И. Ф. Использование растительных добавок при производстве молочных продуктов / И.Ф. Горлов, О.Х. Манджиев, Т.Б. Чепрасова// 2 Всерос. научно-техническая конференция "Прогресс экол. бзопас. технол. хранения и комплекс перераб. сельхозпродукции для создания продуктов питания повышенной пищевой и биологической ценности", Углич, 1-4 окт., 1996: Тез. докл. Ч. 1.-Углич, 1996.-С. 126- 127.

47. ГОСТ «Соки. Технические условия. Методы анализа» Издание официальное. - М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. - 240 с.

48. ГОСТ Р 51434-99 «Продукты переработки плодов и овощей. Методы определения титруемой кислотности». - М.: Из-во стандартов, 2001.-с. 276.

49. ГОСТ 26188-84 «Продукты переработки плодов и овощей, консервы мясные и мясорастительные. Метод определения рН». - М.: Из-во стандартов, 2001. - с. 267.

50. ГОСТ 26927-86 «Сырье и продукты пищевые. Методы определения ртути». - М.: Из-во стандартов, 1994. - с. 3-23.

51. ГОСТ 26929-86 «Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения токсичных элементов». — М.: Из-во стандартов, 1994. - с. 29-40.
52. ГОСТ 26930-86 «Сырье и продукты пищевые. Методы определения мышьяка». - М.: Из-во стандартов, 1994. - с. 40-49.
53. ГОСТ 26932-86 «Сырье и продукты пищевые. Методы определения свинца». - М.: Из-во стандартов, 1994. - с. 72-90.
54. ГОСТ 26933-86 «Сырье и продукты пищевые. Методы определения кадмия». - М.: Из-во стандартов, 1994.-е. 91-107.
55. ГОСТ Р 51433-99 «Продукты переработки плодов и овощей. Рефрактометрический метод определения растворимых сухих веществ». - М.: Из-во стандартов, 2001. - с. 276.
56. ГОСТ 4710-84 «Пищевые и вкусовые продукты. Общие условия проведения органолептической оценки». - М.: Из-во стандартов, 2001. - с. 266
57. ГОСТ Р 51442-99 «Продукты переработки плодов и овощей. Метод определения содержания мякоти». - М.: Из-во стандартов, 2001. - с. 276.
58. ГОСТ 8756.22-80 «Продукты переработки плодов и овощей. Метод определения каротина». - М.: Из-во стандартов, 2001. - с. 276.
59. ГОСТ Р 51398-99 Консервы. Соки, нектары и сокосодержащие напитки. Термины и определения.
60. Грачева И.М. Технология ферментных препаратов / И.М. Грачева, А.Ю. Кривова. - 3-е изд., перераб. и доп.: М: Изд-во «Элевар», 2000. - 512 е.: ил.
61. Донченко Л.В. Безопасность пищевой продукции / Л.В. Донченко, В.Д. Надыкта. - М.: Пищепромиздат, 2001. - 528 с.
62. Донченко Л.В. Технология пектина и пектинопродуктов. - М.: ДеЛи, 2000.-256 с.: ил.
63. Дополнения к медико-биологическим требованиям и санитарным нормам качества продовольственного сырья и пищевых продуктов // Вопросы питания. - 1994. - №5. - С. 38-43.

64.Доронин А.Ф. Функциональное питание / А.Ф. Доронин, Б.А. Шендеров. -М.: Грантъ, 2002. - 296 с.

65.Доценко В.А. Организация лечебно-профилактического питания/ В.А. Доценко, Г.Н. Бондарев, А.Н. Мартинчик. -М: Медицина, 1987. -216 с.

66.Драганова Е.И. Применение ферментативного катализа в производстве пюреобразной продукции из растительного сырья / Е.И. Драганова, А.И. Колесниченко, Ю.А. Левинца //Пищ. пром-сть. - 1997. - №12. - С. 15.

67.Драчева Л.В. Здоровое питание для здоровья нации / Пища, вкус и аромат. - 1999.-№3.-С. 18-19.

68.Драчева Л.В. Питание как лекарство// Пища, вкус и аромат. - 1999. - №4. - С. 2-3.

69.Дудкин М.С. Введение в химию углеводов. - Киев.: Вища школа, 1976. -176 с.: ил.

70.Дьяченко В.С. Овощи и их пищевая ценность. - М.: Пищевая промышленность, 1979. - 69 с.