

**УДК 641.51:637.48:66.022.36:547.458**

**П. П. ПИВОВАРОВ**, доктор технических наук, профессор кафедры технологии питания, Харьковский государственный университет питания и торговли, ул. Клочковская 333, г. Харьков, Украина, 61051

**Е. П. ПИВОВАРОВ**, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии питания, Харьковский государственный университет питания и торговли, ул. Клочковская 333, г. Харьков, Украина, 61051

**Н. В. КОНДРАТЮК**, кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры пищевых технологий, Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара, пр. Гагарина 72, г. Днепропетровск, Украина, 49050

**Т. М. СТЕПАНОВА**, старший преподаватель кафедры технологии питания, Сумский национальный аграрный университет, ул. Г. Кондратьева 160, г. Сумы, Украина, 40021

## **ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЯИЧНОЙ СКОРЛУПЫ В ТЕХНОЛОГИИ СЛАДКИХ БЛЮД НА ОСНОВЕ ПЕКТИНА**

Рассмотрена реакция комплексообразования между  $\text{Ca}^{2+}$  и остатками галактуроновых кислот низкоэтерифицированного пектина с последующим образованием термообратимого геля. Разработаны схемы получения полуфабрикатов «Порошок яичной скорлупы» и «Пектиновый гель с порошком яичной скорлупы». Проведен сравнительный органолептический анализ систем на основе желатина и кальцийсодержащего пектина. Ил.: 2. Библиогр.: 12

**Ключевые слова:** органический кальций, яичная скорлупа, низкоэтерифицированный пектин, дисмембратор, гелеобразование.

## **Введение**

В основу современного рационального питания положен принцип потребления минимального количества калорий и максимального количества витаминов и минеральных веществ. Важно отметить, что на сегодняшний день в новых технологических разработках, реализация данного принципа происходит только в одном направлении. При попытках совмещения, полученный продукт по органолептическим признакам становится мало узнаваемым для потребителя, что влечёт за собой значительное снижение спроса на него и делает технологию неэффективной. Поэтому работы в направлении создания органолептических аналогов хорошо знакомых пищевых систем из низкокалорийных сырьевых компонентов с возможностью обогащения на жизненноважные микронутриенты являются особо актуальными и прогнозировано востребованными.

Сладкие блюда занимают особую позицию в питании человека, поскольку включают необходимые для здоровья компоненты: молокосодержащие продукты, фрукты, орехи, что позволяет не только дополнить приём пищи, но и заменить его полностью. Поэтому изменение классических технологий сладких блюд в направлении пересмотра ингредиентов и обогащения полезными веществами – путь совершенно оправданный.

Кальций – один из самых полезных элементов для организма человека, потребление которого необходимо осуществлять в течение всей жизни. К сожалению, ассортимент пищевых продуктов с повышенным содержанием кальция, основывается только на продуктах переработки молока. Другой путь – пополнение организма кальцием посредством

потребления соответствующих пищевых добавок – считается малоэффективным, поскольку известно, что кальций, содержащийся в неорганических соединениях (кальций хлористый, кальций карбонат, кальций сульфат и др.) или в виде солей с остатками органических кислот (лактат, глюконат, цитрат и т.д.), полученных синтетическим путем, имеет минимальный уровень усвоения в организме [1].

Наибольшую пользу могут оказать только те системы, в которых кальций находится в биологически активном состоянии. Одной из таких систем является яичная скорлупа, основная часть кальцифицированной зоны которой примерно на 95 % состоит из кальцита – наиболее стабильной полиморфной формы карбоната кальция. Известно [2], что в 5,5 г яичной скорлупы содержится 2,2 г кальция, способного при соответствующих условиях перейти в ионную форму и на 90-95% быть усвоенным в организме человека [3].

Пектины – водорастворимые вещества, состоящие из частично или полностью метоксилированных остатков полигалактуроновой кислоты. В зависимости от количества метоксильных групп и степени полимеризации пектины различаются на Н-пектины – высокоэтерифицированные (степень этерификации 50% и более) и L-пектины – низкоэтерифицированные (степень этерификации менее 50%) [6].

В L-пектинах присутствие ионов кальция провоцирует образование координационных центров - «гель-точек», - количество которых зависит от наличия и расположения в пространстве карбоксильных групп, содержащихся в цепях полигалактуроновой кислоты [7, 8].

### **Целью работы.**

Целью работы является разработка технологии пищевой гелеобразной композиции на основе низкоэтерифицированного

амидованного пектина и биологически активного кальция с последующей перспективой использования в составе сладких блюд.

### **Методика экспериментов.**

Изучение физико-химических показателей гелеобразных систем осуществлялось согласно стандартных методик, сравнительный органолептический анализ был проведен методом органолептической оценки, микробиологические показатели качества были установлены согласно общепринятых методик микробиологического анализа. Подтверждение комплексообразующей способности кальция, содержащегося в полуфабрикате «Порошок яичной скорлупы», по отношению к остаткам галактуроновых кислот пектинсодержащего сырья, было получено путём трилометрического титрования с индикатором мурексидом.

### **Обсуждение результатов**

Комплексообразующая способность иона кальция реализуется в системе «Ca<sup>2+</sup>-L-пектин» посредством образования четырехлигандного комплекса с остатками галактуроновых кислот. В создании химически активных центров комплексообразования немаловажную роль играет пространственное расположение кислотных остатков в полимерной цепи. Очевидным также является то, что полнота протекания процесса комплексообразования зависит от степени дисперсности кальцийсодержащей составляющей, что и было положено в основу разработки технологии получения полуфабриката «Порошок яичной скорлупы» для последующего использования его в системе пектинового геля. Кроме того, немаловажным условием есть безопасность и органолептическая привлекательность полуфабриката в готовом продукте.

Технологическая схема получения полуфабриката «Порошок яичной скорлупы» представлена на рис. 1., из которого видно, что процесс изготовления начинается с полной санитарной обработки сырья, согласно СанПиН 42-123-5774-91.

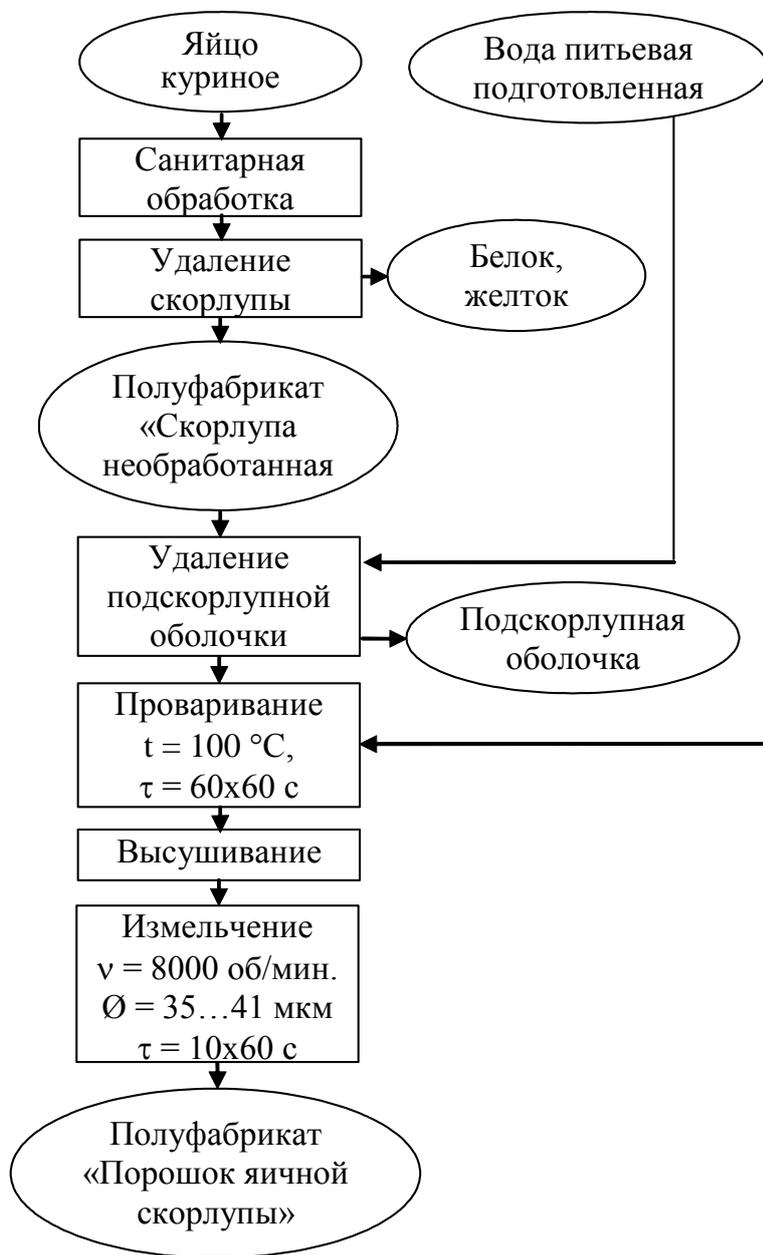


Рис. – 1 Технологическая схема получения полуфабриката «Порошок яичной скорлупы»

Далее, под струей воды скорлупа была освобождена от подскорлупной оболочки, проварена при слабом нагреве и, после извлечения из варочной среды, обсушена на воздухе. Подготовленное таким образом сырьё было измельчено на дисмембраторе [10] до размера частиц 35...41 мкм, что являлось достаточным для того, чтобы не быть распознанными чувствительными зонами языка.

Для проверки степени безопасности, полученный полуфабрикат был исследован на микробиологическую чистоту (табл. 1).

Таблица 1 – микробиологические показатели безопасности полуфабриката «Порошок яичной скорлупы»

Наименование показателей	Значение	Метод контроля
Количество МАФАМ, КОЕ в 1 г, не более	$5 \times 10^4$	ГОСТ 10444.15
БГКП (колиформы), в 0,1 г	не допускается	ГОСТ 30518
Патогенные микроорганизмы, в т. ч. бактерии рода <i>Salmonella</i> , в 25 г	не допускается	ИН№ 1135(4) ДСТУ EN 12824
Плесневые грибы, КОЕ в 1 г, не более	$1 \times 10^2$	ГОСТ 10444.12
Дрожжи, КОЕ в 1 г, не более	$1 \times 10^2$	ГОСТ 10444.12
Плесени, КОЕ/г	$1 \times 10^2$	ГОСТ 4.24.3.5 ГОСТ 11293

Результаты, приведенные в табл. 1., позволяют судить о безопасном применении данного полуфабриката в питании.

Следующим этапом разработки технологии стало получение кальцийсодержащего пектинового геля. Количество кальция, способного перейти в ионную форму, было определено путём трилометрического титрования с мурексидом [11], с помощью которого также было установлено, что количество центров связывания ионов кальция уменьшается при использовании низкоэтерифицированных пектинов, прошедших амидирование, при котором происходит частичная замена гидроксильных групп ( $\text{OH}^-$ ) на амидные ( $\text{NH}_2^-$ ) [8]. Данные, полученные в ходе титрования, подтверждают образование комплексных соединений кальция с остатками галактуроновой кислоты в соотношении 1 : 4. При этом количество галактуроновой кислоты должно быть не менее 65%. Результаты комплексометрического титрования и измерения прочности геля (по Валенту) подтверждают зависимость упрочнения структуры геля от роста координационных центров и степени их локализации в растворе полисахарида, что позволяет судить об управляемости и технологическом контроле над системой « $\text{Ca}^{2+}$ -L-пектин».

С учётом вышеизложенной информации, в качестве пектиновой составляющей был использован низкоэтерифицированный амидованный

цитрусово-яблочный пектин «NECJ-A1» (производитель: «PEKTOWIN» Sp.z o.o.,  $w_{\text{сух.в-в}} \geq 90 \%$ ). В результате его взаимодействия с порошком яичной скорлупы были получены термообратимые гелеобразные системы. Для придания органолептической привлекательности были добавлены вкусорегулирующие компоненты – лимонная кислота и сахар – в количестве, указанном в Сборнике рецептур блюд и кулинарных изделий для сладких блюд [12].

Технологическая схема приготовления полуфабриката «Пектиновый гель с порошком яичной скорлупы» приведена на рис. 2.

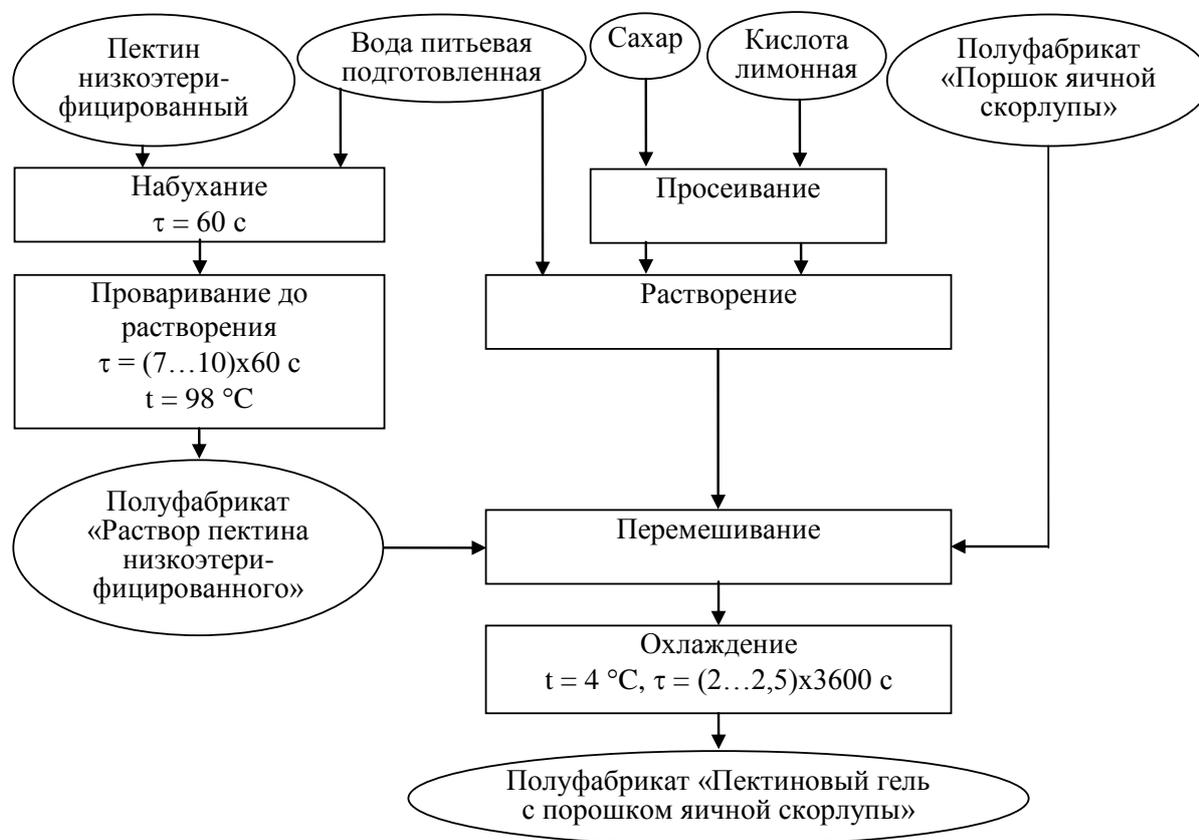


Рис. 2 – Технологическая схема получения полуфабриката «Пектиновый гель с порошком яичной скорлупы»

На следующем этапе исследования был проведен сравнительный анализ органолептических и физико-химических показателей полуфабриката и 3%-го раствора желатина, который используется в

ресторанном хозяйстве для приготовления желированных сладких блюд. Результаты сравнительного анализа представлены в табл. 2.

Таблица 2 – сравнительный анализ полуфабриката «Пектиновый гель с порошком яичной скорлупы» и раствора желатина (3%)

Наименование показателя	Полуфабрикат «Пектиновый гель с порошком яичной скорлупы»	Раствор желатина	Метод контроля
<b>Органолептические</b>			
Внешний вид	Матовый	Полупрозрачный	ГОСТ 11293-89
Консистенция	Мягкая, прочная	Упругая, прочная	
Вкус, запах	Приятный, без посторонних привкусов и запахов	Имеет посторонние привкусы и запахи	
<b>Физико-химические</b>			
Влагоудерживающая способность, г/г	7,5...8,0	6,0...8,0	ГОСТ 7836-85
Прочность студня (по Валенту), г	250	260	ГОСТ 26185-84
Температура садки, °С	95	22	ГОСТ 29186-91
Температура плавления, °С	35...40	30...35	ГОСТ 26185-84

Согласно данным табл. 2 можно рекомендовать полученный полуфабрикат в качестве аналога раствора желатина (3%) для приготовления желированных сладких блюд. Согласно расчетных данных, при осуществлении замены также происходит уменьшение энергетической ценности на 8,2% в перерасчёте на 100 г продукта.

### **Выводы**

Результаты проведенных исследований позволяют научно объяснить условия и параметры образования системы «Ca<sup>2+</sup>-L-пектин» и формирование геля на её основе. Путём трилонометрического титрования

доказано, що комплексообразуючий іон кальція зв'язує рештки галактуронових кислот в лінійних полімерних ланцюжках L-пектина в співвідношенні 1:4. Дані порівняльного аналізу органолептичних і фізико-хімічних показувачів, дозволяють рекомендувати напівфабрикат «Пектиновий гель з порошком яєчної скорлупи» як аналог 3%-му розчину желатину в складі желеобразних солодких страв. Перевага такої заміни полягає в тому, що відбувається збагачення готових страв біологічно активним кальцієм в кількості 0,6 г/ на 100 г готового виробу, що відповідає 50 % від добової норми для дорослого людини, і зменшення енергетичної цінності на 8,2%.

#### **Список літератури:**

1. Романенко, В.Д. Физиология кальциевого обмена [Текст] / В.Д. Романенко. – Киев: Изд-во Наукова думка, 1975. - С. 66-77.

2. Величко О. Формирование яйца и качество скорлупы [Текст] / О. Величко, С. Мельничук, Т. Фотина, П. Сурай // Животноводство России. – 2010. - №5. – С. 21-23.

3. Schaafsma, A. Short-term effects of a chicken egg shell powder enriched dairy-based products on bone mineral density in persons with osteoporosis or osteopenia [Text] / A. Schaafsma, I. Pakan // Bratisl lek listy, 1999; 100 (12), pp. 651–656.

4. Пивоваров, П. П. Прогнозування умов досягнення конформаційної рівноваги і термодинамічної стійкості в системах «AlgNa-Ca<sup>2+</sup>» [Текст] / П.П. Пивоваров, С. І. Оковитий, Є. П. Пивоваров, Н. В. Кондратюк та ін. // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій : зб. наук. пр. / ОНАХТ. – Сер. Технічні науки. – Одеса : ОНАХТ, 2010. – Вип. 38. – Т. 2. – С. 148–152.

5. Кондратюк, Н.В. Технологія солодких страв з використанням капсульованих продуктів з пробіотичними мікроорганізмами [Текст] :

автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.18.16 / Харк. держ. ун-т харчув. та торг. – Харків, 2012 – 21 с.

6. *Донченко, Л.В.* Пектин: основные свойства, производство и применение [Текст] / *Л.В. Донченко, Г.Г. Фирсов.* – М.: ДеЛи принт, 2007. – С. 17-21.

7. *Карпович, Н.С.* Пектин. Производство и применение [Текст] / *Н.С. Карпович.* – Киев: Урожай, 1989. – С. 43-45.

8. Низкоэтерифицированные пектины [Электронный ресурс]: Режим доступа: [www.rektowin.polifirms.eu](http://www.rektowin.polifirms.eu).

9. *Минзанова, С.Т.* Пектины из нетрадиционных источников: технология, структура, свойства и биологическая активность [Текст] / *С.Т. Минзанова, В.Ф. Миронов, А.И. Коновалов, А.Б. Выштакалюк, О.В. Цепяева, А.З. Миндубаев и др.* – Казань: Изд-во «Печать-Сервис-XXI век», 2011. – С. 43-47.

10. А/с №1126321, кл. В 02 С 13/22 Дисмембратор / *А.В. Браславский, Ф.Е. Максимов, Н.И. Рассказов, А.И. Рыбалка, А.И. Макаров, А.Д. Агеев* (СССР) – заявл. 18.03.83; опубл. 30.11.84, Бюл. №44 – 1984.

11. Фрумина, Н.С. Аналитическая химия кальция [Текст] / *Н.С. Фрумина, Е.С. Кручкова, С.П. Муштакова* – М. Наука, 1974. С. 51-53.

12. Сборник рецептов блюда и кулинарных изделий для предприятий общественного питания. М.: Экономика, 1982. С. 430-432.

## References

1. *Romanenko, V.D.* (1975). Physiology of calcium metabolism. Kyiv: Naukova dumka, pp. 66-77.

2. *Velichko O., Melnichuk S., Fotina T., Surai P.* (2010) Formation of eggs and shell quality. Animal husbandry of Russia. Moscow. № 5, 21-23.

**3.** *Schaafsma A., Pakan I.* (1999) Short-term effects of a chicken egg shell powder enriched dairy-based products on bone mineral density in persons with osteoporosis or osteopenia. *Bratisl lek listy*, № 100, 12, 651–656.

**4.** *Pivovarov P.P., Okovytyi S.I., Pivovarov Y.P., Kondratiuk N.V.* (2010). Prediction for achieving a conformational equilibria and thermodynamic stability in systems «AlgNa-Ca<sup>2+</sup>». *Proceedings of the Odessa National Academy of Food Technologies*, Vol. 2, № 38, 148-152.

**5.** *Kondratiuk N.V.* (2012) Technology of desserts with the use of the probiotic encapsulated microorganisms. *Kharkiv: HDUHT*, 2012, 5-7.

**6.** *Donchenko L.V., Firsov G.G.* (2007) Pectin: basic properties, production and use. *Moscow: DeLi print*, 17-21.

**7.** *Karpovich N.S.* (1989) Pectin: production and use. *Kiev: Urozhaj*, 43-45.

**8.** Low esterificated pectin, <http://www.pektowin.polfirms.eu>

**9.** *Minzanova S.T., Mironov V.F., Konovalov A.I., Vyshtakaljuk A.B., Cepaeva O.V., Mindubaev A.Z., Mironova L.G., Zobov V.V.* (2011) Pectins from unconventional sources: technology, structure, properties and biological activity. *Kazan: Pechat Servis XXI vek*, 43-47.

**10.** *Braslavskij A.V., Maksimov F.E., Rasskazov N.I., Ribalka A.I., Makarov A.I., Ageenkov A.D.* (1984) Dismembrator. Certificate of authorship o USSR №1126321, kl. B 02 C 13/22, st. 18.03.83, publ. 30.11.84.

**11.** *Frumina N.S., Kruchkova E.S., Mushtakova S.P.* (1974) Analytical chemistry of calcium. *Moskva: Nauka*. 51-53.

**12.** Directory recipes of dishes and food products for catering (1982) *Moscow: Jekonomika*, 430-433.

**УДК 641.51/54**

# ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЯИЧНОЙ СКОРЛУПЫ В ТЕХНОЛОГИИ СЛАДКИХ БЛЮД НА ОСНОВЕ ПЕКТИНА

Пивоваров П.П., Пивоваров Е.П., Кондратюк Н.В., Степанова Т.М.

Розглянуто реакцію комплексоутворення між  $\text{Ca}^{2+}$  та залишками галактуранових кислот низькоетерифікованого пектину. Описано механізм утворення термооберненого гелю. Розроблено схеми отримання напівфабрикатів «Порошок яєчної шкаралупи» та «Пектиновий гель із порошком яєчної шкаралупи». Проведено порівняльний органолептичний аналіз систем на основі желатину та кальцієвмісного пектину. Іл.: 2. Бібліогр.: 12 назв.

**Ключові слова:** органічний кальцій, яєчна шкаралупа, низькоетерифікований пектин, дисмембратор, гелеутворення.

UDC 641.51/54

# THE PROSPECTS OF EGGSHELLS USING IN TECHNOLOGY OF THE DESSERTS WITH PECTIN BASED

Pivovarov P.P., Pivovarov E.P., Kondratjuk N.V., Stepanova T.M.

Consider the reaction of complex formation between  $\text{Ca}^{2+}$  and galacturonic acid residues of low-esterified pectin. A mechanism of the formation of thermoreversible gels. Developed schemes of semi-finished "eggshell powder" and "pectin gel powder eggshells". A comparative organoleptic analysis of the gel systems based on gelatin and calcium-pectin. Im.: 2 : Bibliogr.: 12.

**Keywords:** organic calcium, egg shells, low-esterified pectin, dismembrator gelation.