

УДК 664.851.8

UDC 664.851.8

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР НА ИЗМЕНЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗВЛЕЧЕННЫХ ИЗ АЛЬБЕДО ЦИТРУСОВЫХ ПЛОДОВ**

**COMPARISON ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF LOW TEMPERATURE ON THE CHANGE OF THE ANALYTICAL CHARACTERISTICS OF PECTIN EXTRACTED FROM THE ALBEDO OF CITRUS FRUITS**

Кварацхелия Виктория Николаевна  
аспирант

Kvaratskheliya Victoriya Nikolaevna  
postgraduate student

Родионова Людмила Яковлевна  
д.т.н., профессор  
*Кубанский государственный аграрный университет, Краснодар, Россия*

Rodionova Lyudmila Yakovlevna  
Dr.Sci.Tech., professor  
*Kuban state agrarian university, Krasnodar, Russia*

В статье приведены результаты исследований влияния низких температур на качественные характеристики цитрусового пектина. Сравнив данные до и после замораживания видно, что качественные показатели снижаются, но незначительно

In the article we present the results of the researches of the influence of low temperatures on the quality of citrus pectin. Comparing the information before and after freezing shows that qualitative indicators are decreasing, but only slightly

Ключевые слова: ПЕКТИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА, АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, СТЕПЕНЬ ЭТЕРИФИКАЦИИ, АЛЬБЕДО, ЗАМОРАЖИВАНИЕ ПЛОДОВ, ЦИТРУСОВЫЕ ПЛОДЫ

Keywords: PECTINACEOUS SUBSTANCES, ANALYTICAL CHARACTERISTICS, ETERIFIKATION'S DEGREE, FREEZING OF FRUITS, CITRUS FRUITS

Пектиновые вещества – высокомолекулярные производные углеводов – входят в состав клеточных стенок и срединных пластинок растительных тканей. Протопектин клеточных стенок и растворимый пектин клеточного сока, находясь в подвижном равновесии, оказывают влияние на физико – химическое состояние клетки. Превращение пектиновых веществ при созревании и хранении плодов – переход из нерастворимой формы в растворимую и обратно – определяет консистенцию плодовой мякоти. В связи с этим и скорость созревания плодов, их лежкоспособность зависят наряду с другими факторами, и от характера превращения пектиновых веществ.

Пектиновые вещества, обладающие свойствами лиофильных коллоидов, являются высокомолекулярными соединениями углеводной природы. Из пектиновых веществ в растениях находятся: растворимый пектин, пектиновая кислота и протопектин [6].

Пектин – природный полисахарид, который благодаря особенностям химического строения своих молекул обладает рядом ценных свойств. Во – первых, комплексообразующей способностью, т.е. способностью выводить из организма соли тяжелых металлов, радионуклидов и других токсичных элементов. Именно на этом свойстве пектина основано его использование в качестве биологически активной добавки для создания функциональных продуктов питания. Во – вторых, пектин обладает студнеобразующей способностью. На этом свойстве пектина основано его применение в качестве пищевого структурообразователя [3].

Одним из важнейших свойств пектиновых веществ является их комплексообразующая способность, основанная на взаимодействии молекулы пектина с ионами тяжелых и радиоактивных металлов. Это свойство дает основание рекомендовать пектин для включения в рацион питания лиц, находящихся в среде, загрязненной радионуклидами и имеющих контакт с тяжелыми металлами. Для организма человека особенно опасны долгоживущие изотопы цезия ( $Cs^{137}$ ), стронция ( $Sr^{90}$ ), иттрия ( $Y^{91}$ ) и др. [2].

Комплексообразующие свойства пектиновых веществ зависят от содержания свободных карбоксильных групп, т.е. степени этерификации карбоксильных групп метанолом. Степень этерификации определяет линейную плотность заряда макромолекулы, а, следовательно, силу и способ связи катионов.

При высокой степени этерификации пектина (свыше 90%) свободные карбоксильные группы, в которые включены атомы Сб, в значительной степени удалены друг от друга. При этом кальциевые или стронциевые соли пектовой кислоты практически полностью диссоциируют. С уменьшением степени этерификации, то есть при увеличении заряда макромолекулы, связь пектиновых веществ с катионами возрастает, а

константа стабильности пектатов увеличивается в функции, близкой к логарифмической зависимости.

Благодаря комплексообразующему свойству по отношению к металлам пектин является незаменимым веществом в производстве пищевой продукции профилактического и лечебного питания. Оптимальная профилактическая доза пектина составляет не более 2 - 4 г в сутки для контактирующих с тяжелыми металлами, а в условиях радиоактивного загрязнения – не менее 15 - 16 г [1].

Содержание метоксильных групп является важным показателем пектиновых веществ. Степень этерификации полигалактуроновой кислоты меняется в широких пределах в зависимости от источника получения и способа извлечения – от полностью лишенной метоксильных групп (пектовой кислоты) до полностью замещенных всех карбоксильных остатков полигалактуроновой кислоты. Содержание метоксильных групп определяет механизм студнеобразования. Метоксильная составляющая (процент метоксиэфирных групп от общей массы полигалактуроновой кислоты) полностью этерифицированной полигалактуроновой кислоты при степени этерификации 100 % равна 16,32 %. Промышленное содержание метоксильной составляющей у высокометоксилированного пектина колеблется в пределах 8,84 – 14,30 % [2, 5].

Значительно в меньшем количестве содержатся в пектине ацетильные группы. Ацетильное число колеблется в широких пределах: от сотых долей процента до 2,5 %. Ацетильные группы оказывают отрицательное влияние на желирование. Для образования оптимальных условий студнеобразования массовая доля ацетильной составляющей не должна превышать 0,8 % [3].

Основным видом промышленного сырья для производства пектина в промышленно развитых странах являются выжимки крупноплодных

цитрусовых. Примерно 60% мирового объема пектина составляет цитрусовый пектин.

Цитрусовые плоды состоят из кожицы (18 – 38 % от массы плода у мандарин и 27 – 28 % - у лимонов) и мякоти (соответственно 62 – 79 % и 49 – 72 %). В составе свежих выжимок на долю кожицы приходится 70 – 80 % массы. Анатомическое строение кожицы различных цитрусовых отличается незначительно. Наружная часть кожицы (флаведо) состоит из эпидермиса и многорядного слоя тангенциально вытянутых клеток флаведо. В клетках флаведо и эпидермиса содержатся желтые или оранжевые хромопласты округлой формы, придающие окраску плоду. В толще флаведо на разной глубине располагаются эфирномасличные железки, вследствие чего поверхность плода мелкоямчатая. Флаведо постепенно переходит в альбедо (белый, рыхлый слой кожицы), состоящее из звездчатых или рогатых клеток, между которыми имеются крупные воздухоносные полости межклетники. Оболочка плода пронизана во внутренней части ветвящимися проводящими пучками.

Содержание пектина – наибольшее в альбедо. Поэтому крупноплодные цитрусовые как промышленный сырьевой источник пектина оцениваются по массе альбедо. Так, содержание пектиновых веществ составляет в альбедо и флаведо соответственно у апельсинов: 20,5 % и 11,5 %; у лимонов – 29,9 % и 24,6 %; у мандаринов – 9,3 % и 6,8 %. При этом в мякоти зрелых плодов примерно 2/3 общего количества пектиновых веществ находится в форме протопектина [2].

На территории нашей страны незначительные насаждения цитрусовых имеются в Краснодарском крае – Адлерский и Сочинский районы. Кроме отечественных, в продажу поступают импортные сорта цитрусовых плодов из Турции, Абхазии, Греции, Испании, Марокко, Аргентина и Израиля. В ассортименте продукции, которую вырабатывают

из таких фруктов, первое место занимают соки, затем фруктовое пюре, джемы, варенья, мармелады, повидло, желе, сиропы и цукаты.

В России рынок такой продукции, как замороженные фрукты и овощи, постоянно развивается и растет. Однако, замораживание цитрусовых в этом сегменте не представлено. Так как, цитрусовые плоды являются первостепенным источником витамина С, пектиновых веществ и фолиевой кислоты, то существует необходимость создания замороженных продуктов функционального назначения, рекомендованных к употреблению жителям северной части нашей страны. В связи с этим, целесообразно провести исследование воздействия низких температур на качественные показатели цитрусовых плодов.

Современные исследования в области химии и технологии пектина направлены, преимущественно, на создание различных технологий его получения из растительного сырья. При этом сравнительно мало внимания уделяется вопросу изучения структуры молекул пектина определяет его физико – химические и соответственно технологические свойства. Одной из физико – химических характеристик пектина, которая определяет его применение, является устойчивость к влиянию различных температур [3].

Структура и состав пектиновых веществ в значительной степени определяют криорезистентность и влагоудерживающую способность растительных тканей. При быстром замораживании в растительных тканях не успевают произойти значительные гидролитические деструктивные повреждения гидрофильных полимеров, таких как крахмал, пектиновые вещества и гемицеллюлозы, поэтому лучше сохраняется структура клеток и выше влагоудерживающая способность растительных тканей. Плоды и овощи, содержащие большое количество этих соединений, хорошо, без заметных изменений структуры выдерживают быстрое замораживание и оттаивание. При гидролизе протопектина образуется пектин, который обладает высокими гидрофильными свойствами: он связывает большие

количества воды и способствует образованию гелеобразной структуры, что положительно сказывается на обратимости процесса замораживания [4, 7].

При прохождении процесса дефростации в плодах и овощах наблюдаются потери сока, связанные с нарушением клеточной структуры, основным процессом при этом, вероятно, является разрушение двойных связей между протопектином и целлюлозой, а следствием, возможно некоторое изменение качества пектиновых веществ.

В литературе отсутствуют сведения по изменению показателей качества пектиновых веществ при действии отрицательной температуры. Поэтому в данной работе приведено исследование аналитических характеристик пектиновых веществ цитрусовых плодов при длительном влиянии низких температур.

В качестве объектов исследования были выбраны цитрусовые плоды – апельсины, грейпфруты, лимоны и мандарины. С помощью гидролиза – экстрагирования, из внутренней оболочки кожуры – альbedo, был извлечен пектин. Кондуктометрическим титрованием были определены качественные показатели полученного пектина. После проведенных исследований плоды были заморожены в целом виде и хранились в морозильной камере при температуре - 20 °С, в течение 6 месяцев. После, плоды размораживали в естественных условиях при комнатной температуре 24 - 25 °С. В соответствии с выбранными методиками, в размороженных плодах были повторно определены качественные показатели пектина.

Измерения проводили в трехкратной повторности, данные обрабатывали методами математической статистики с нахождением доверительного интервала 0,95 с использованием компьютерных программ.

В таблице 1 представлены результаты исследований аналитических характеристик пектина, выделенного из цитрусовых плодов, до замораживания и дефростации

Таблица 1 – Аналитические характеристики цитрусового пектина до и после замораживания

Показатель	Пектин:											
	Апельсин			Мандарин			Грейпфрут			Лимон		
	I*	II*	III*	I*	II*	III*	I*	II*	III*	I*	II*	III*
Содержание свободных карбоксильных групп, %	5,34	6,81	+ 27,5	4,41	4,48	+ 1,6	3,31	3,38	+ 2,1	6,35	8,05	+ 26,7
Содержание этерифицированных карбоксильных групп, %	13,20	15,73	+ 18,7	9,43	9,51	+ 0,9	10,85	11,03	+ 1,7	14,42	16,34	+ 13,3
Общее содержание карбоксильных групп, %	18,54	22,53	+ 21,5	13,91	13,99	+ 0,6	14,16	14,40	+ 1,7	20,76	24,39	+ 17,5
Степень этерификации, %	71,2	69,8	- 1,9	69,6	68,0	- 2,3	76,6	67,0	- 12,5	69,5	67,0	- 3,6
Содержание ацетильных групп, %	0,07	0,06	- 14,2	0,10	0,08	- 20,0	0,11	0,09	- 18,2	0,14	0,1	- 28,6
Содержание метоксилированных групп, %	13,13	15,67	+ 16,2	9,33	9,43	+ 1,0	10,74	10,94	+ 1,8	14,28	16,24	+ 12,0
Содержание метоксильной составляющей, %	10,2	10,0	- 2,0	10,0	9,7	- 3,0	11,0	9,6	- 14,6	9,9	9,6	- 3,0
Степень метаксилеранности пектина, %	71,0	69,7	- 1,9	67,9	67,8	- 0,1	76,4	76,4	-	69,2	66,9	- 3,4

\*I – показатели качества пектина до замораживания

\*II – показатели качества пектина после дефростации

\*III - % изменения показателей пектина после дефростации

Результаты исследований, приведенных в таблице 1, свидетельствуют о том, что выделенный пектин характеризуется высокой степенью этерификации, выше 60 %. Высокое содержание метоксильной составляющей свидетельствует о высокой студнеобразующей способности выделенного пектина. Следовательно, данный пектин в большей степени может использоваться как студнеобразователь. Это подтверждается и невысокой ацетильной составляющей, которая колеблется в пределах 0,07 - 0,14 % . Содержание свободных карбоксильных групп, в исследуемых образцах пектина, колеблется в пределах 3,31 – 8,05 %. Наличие в пектине количества свободных карбоксильных групп определяет величину комплексообразующей способности.

Согласно полученным данным после замораживания, хранения и дефростации цитрусовых плодов, в полученных образцах пектина наблюдается увеличение содержания свободных и этерифицированных карбоксильных групп. Содержание свободных карбоксильных групп в исследуемых образцах цитрусового пектина, в среднем увеличилось на 14,5 %.

При этом следует отметить, что содержание свободных карбоксильных групп у пектина из апельсина увеличилось на 27,5 %, из мандарина на 1,6 %, у лимона на 26,7 %, у грейпфрута на 2,1 % по сравнению с содержанием свободных карбоксильных групп, в пектине, извлеченного из свежих цитрусовых плодов.

Наибольшим увеличением содержания этерифицированных карбоксильных групп обладает пектин, извлеченный из альbedo апельсина (15,73 %), наименьшим – из альbedo мандарина (9,43 %). Процент изменения составил от 0,9 до 18,7 %. На фоне этих изменений общее содержание карбоксильных групп увеличилось, и как следствие этого произошло уменьшение степени этерификации выделенных образцов пектина.

При замораживании наименьшим снижением степени этерификации обладает пектин, полученный из альбедо апельсина (-1,9 %) и мандарина (-2,3 %). Процент изменения степени этерификации пектина из альбедо лимона и грейпфрута уменьшился на 3,6 % и 12,5 % соответственно. Но показатели степени этерификации пектина, полученного после дефростации, находятся на одном уровне, т.е колебания данного показателя не велико. Разброс данных находится от 67,0 % (грейпфрут) до 69,8 % (апельсин).

На рисунке 1 представлены средние значения изменения показателей качества цитрусовых пектинов при воздействии отрицательных температур.

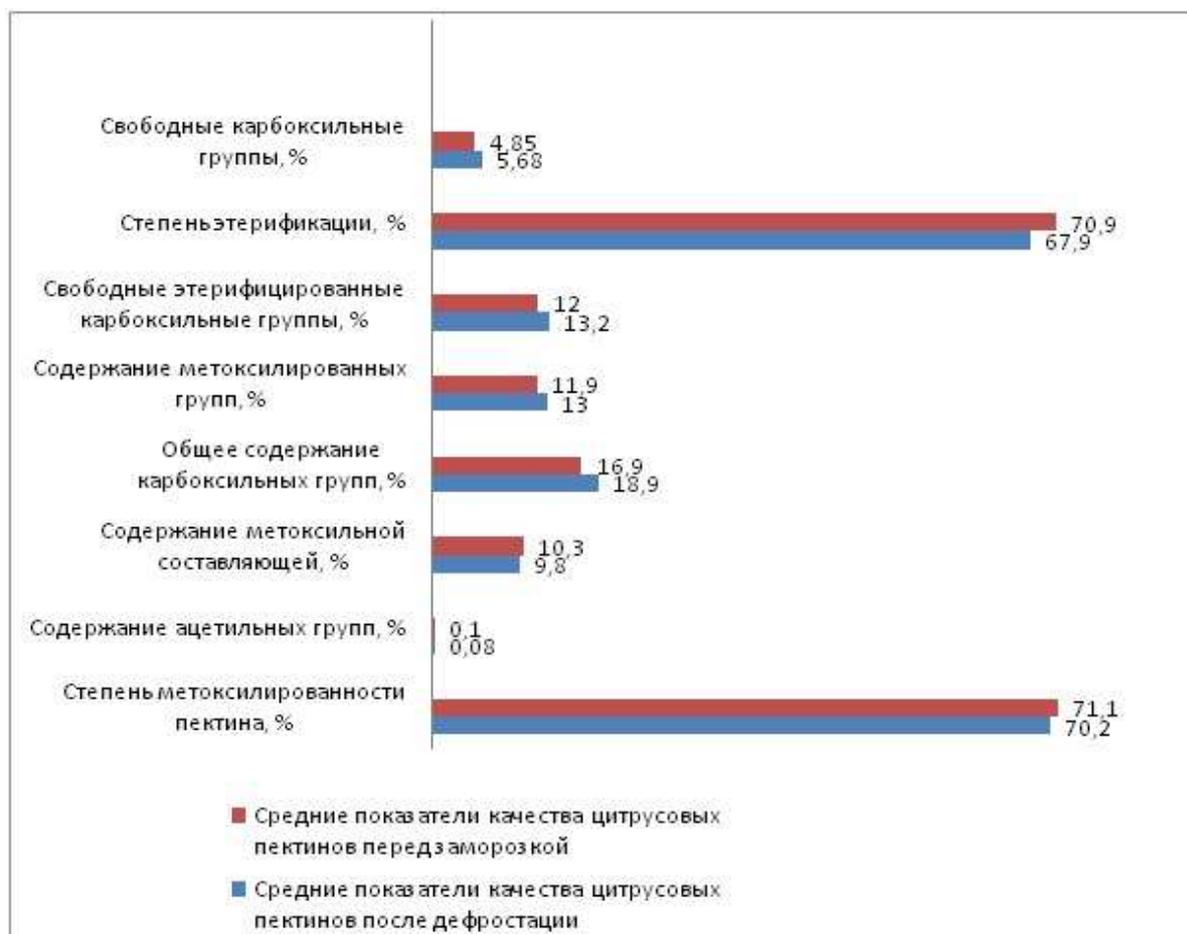


Рисунок 1 - Средние значения изменения показателей качества цитрусовых пектинов при воздействии отрицательных температур

Проведенные исследования показали, что при анализе аналитических характеристик, до замораживания и после дефростации некоторое снижение отмечено у следующих показателей: степень этерификации, степень метоксилированности пектина, метоксильной и ацетильной составляющих.

На фоне этих изменений во всех образцах пектина происходит увеличение числа свободных карбоксильных и свободных этерифицированных карбоксильных групп. Наличие в пектине количества свободных карбоксильных групп определяет величину комплексообразующей способности. Поэтому, можно предположить, что замораживание положительно влияет на взаимодействие молекул пектинов с ионами тяжелых и радиоактивных металлов. Возможно, необходимы дальнейшие исследования.

Таким образом, использование экологически безопасного сырья цитрусовых плодов позволит разработать новые продукты функционального назначения.

#### Список использованных источников:

1. Кварацхелия В.Н. Изменение аналитических характеристик пектиновых веществ яблок зимнего срока созревания при длительном влиянии низких температур / В.Н. Кварацхелия, Л.Я. Родионова // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ) [Электронный ресурс]. – Краснодар: КубГАУ, 2014. – №100(06). – Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2014/06/pdf/49.pdf>, 1,000 у.п.л.
2. Косюра, В.Т. Основы виноделия: учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по специальности 311200 «Технология пр-ва и перераб. с.-х. продукции» / В.Т. Косюра, Л.В. Донченко, В.Д. Надыкта. – Москва, 2004. – 218 с.
3. Родионова Л.Я. Применение жидких пектинопродуктов в производстве консервных изделий и напитков // Хранение и переработка сельскохозяйственного сырья. М. – 1994. - № 3.
4. Родионова Л.Я. Технология пектиносодержащих пищевых композиций функционального назначения. – Краснодар, КГАУ, 2004. – 233 с.
5. Свойства и строение галактуроновой кислоты в технологии производства пектинов / Л.С. Дегтярев, М.П. Купчик, Л.В. Донченко, О.В. Богданова // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2002. - № 4. – С. 15-18.

6. Эванс, Дж. А. Замороженные пищевые продукты: производство и реализация / Дж. А. Эванс. – СПб.: Профессия, 2010. – 440 с.

#### References:

1. Kvaratskheliya V.N. Izmenenie analiticheskixarakteristik pektinovix vecshestv yablok zimnego sroka sozrevania pri dlitel'nom vliyaniinizkix temperatur / V.N. Kvaratskheliya, L.Y. Rodionova // Politematicheskiiy setevoi elektronniy naychniy jurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta (Nauchniy jurnal KubGAY) [Elektronniy resyrs]. – Krasnodar: KubGAY, 2014. – №100(06). – Regim dostupa: <http://ej.kubagro.ru/2014/06/pdf/49.pdf>, 1,000 y.p.l.
2. Kosura, V.T. Osnovi vinodeliya: ucheb. posobie dlya studentov vuzov, obuchauschixsya po spezialnosti 311200 «Texnologiya pr-va i pererab. s.-x. produkcii» / V.T. Kosura, L.V. Donchenko, V.D. Nadikta. – Moskva, 2004. – 218 s.
3. Rodionova L.Y. Primenenie jidkix pektinoprodyktov v proizvodstve konservnix izdelii I napitkov // Xranenie i pererabotka selskoxozaistvennogo siria: M. – 1994. - № 3.
4. Rodionova L.Y. Texnologiya pektinosodergaschix pischevix kompozicii funkczionalnogo naznachenia. – Krasnodar, KGAY, 2004. – 233 s.
5. Svoistva i stroenie galakturonovoi kisloti v texnologii proizvodstva pektinov / L.S. Degtyarev, M.P. Kupchik, L.V. Donchenko, O.V. Bogdanova // Izvestiya visschix ychebnix zavedenii. Pischevaya texnologiya. – 2002. - № 4. – S. 15-18.
6. Jevans, Dzh. A. Zamorozhennyye pishhevyye produkty: proizvodstvo i realizacija / Dzh. A. Jevans. – SPb.: Professija, 2010. – 440 s.