

УДК 664.851.8

UDC 664.851.8

**ИЗМЕНЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ  
ХАРАКТЕРИСТИК ПЕКТИНОВЫХ  
ВЕЩЕСТВ ЯБЛОК ЗИМНЕГО СРОКА  
СОЗРЕВАНИЯ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ  
ВЛИЯНИЕМ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР**

**CHANGING THE ANALYTICAL  
CHARACTERISTICS OF PECTIN  
SUBSTANCES APPLES WINTER RIPENING  
UNDER LONG INFLUENCE OF LOW  
TEMPERATURES**

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 криотемпературы на качественные характеристики пектиновых веществ семечковых плодов. Сравнив данные до и после замораживания видно, что качественные показатели снижаются, но незначительно

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

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

Keywords: PECTINACEOUS SUBSTANCES, ANALYTICAL CHARACTERISTICS, ETERIFICATION DEGREE, FREEZING OF FRUITS, POME FRUITS

Пектиновые вещества входят в состав практически всех растений, являются их основными функциональными компонентами, выполняют в растениях множество различных жизненно важных функций и характеризуются широким спектром физиологической активности.

Пектиновые вещества состоят из пектиновой кислоты, пектинатов, нейтральных арабинана и галактана.

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].

По химической структуре пектины представляют собой макромолекулярные соединения и близки к гемицеллюлозам – коллоидным полисахаридам или гликополисахаридам растений. Как и другие полисахариды, пектины являются гетерогенными по химической структуре и молекулярной массе. Основой молекулы пектиновых веществ является цепь из остатков D-галактуроновой кислоты, которые соединены  $\alpha$ -(1-4) гликозидными связями в нитевидную молекулу полигалактуроновой кислоты. В порошке пектина в малых количествах присутствуют остатки нейтральных моносахаридов L-арабинозы, D-галактозы, D-ксилозы, и фруктоза, которые присоединены к пектиновым молекулам в виде боковых цепей, а в главную цепь включается рамноза, являющаяся узлом изгиба молекулы пектина [4].

Обычно боковые цепи включают от 8 до 20 молекул нейтральных сахаров, и на их долю приходится 10-15 % массы пектина. Кислотные группы полигалактуроновой кислоты частично этерифицированы метиловым спиртом. Степень этерификации делит все промышленные виды пектинов на две группы: высокоэтерифицированные (яблочный, цитрусовый) и низкоэтерифицированные (свекловичный). Пектины со степенью этерификации, равной или более 50%, относят к высокоэтерифицированным. При повышении степени этерификации и уменьшении величины молекулы (уменьшении молекулярной массы) пектина его растворимость в воде увеличивается. Высокометоксилированные пектины более растворимы, чем пектины низкометоксилированные. Полностью лишённые метоксильных групп пектиновые кислоты не растворяются в воде даже при небольшой их молекулярной массе. Наличие в молекуле пектина карбоксильных и гидроксильных групп галактуроновой кислоты обуславливает хелатные

свойства пектинов.

Одно из основных свойств пектиновых веществ – это комплексообразующая способность. Наличие в чистом пектине количества свободных карбоксильных групп определяет величину комплексообразующей способности.

Степень этерификации – это отношение количества метоксильных групп  $-OCH_3$  ко всем кислотным остаткам в молекуле. 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  $C_6$ , 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 [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].

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 %.

Замораживание пищевых продуктов – это способ консервирования продуктов, заключающийся в понижении температуры замораживаемого продукта ниже точки замерзания его соков. Эта криоскопическая точка зависит от концентрации растворимых веществ в клеточном соке. Почти вся вода в продуктах замерзает, практически полностью прекращается жизнедеятельность микрофлоры и активность ферментов, вследствие чего продукты приобретают способность к длительному сохранению их исходного качества при условии, что температура все время остается на таком же низком уровне. Особое значение имеют замораживание ягод, плодов и овощей.

Общепризнано, что замораживание является наиболее приемлемым методом длительного хранения фруктов и овощей, занимающих важную долю рынка замороженных пищевых продуктов. Рынок замороженных фруктов растет намного медленнее, поскольку их внешний вид уступает свежей или охлажденной продукции. Требования потребителей к замороженным фруктам гораздо выше, чем к замороженным овощам. Привлекательный цвет, текстура, аромат и ощущение свежести – очень важные показатели, которые трудно обеспечить, если продукт не является свежим, в связи с чем негативное воздействие замораживания на качество плодов воспринимается гораздо более явно [5].

Замораживанию подвергаются практически все фрукты и ягоды, которые считаются сезонными – яблоки, груши, абрикосы, алыча, брусника, виноград, вишня, черешня, голубика, ежевика, земляника,

клубника, клюква, калина, крыжовник, малина, морошка, облепиха, рябина, смородина, слива, тутовник (шелковица), черника, черемуха.

Вид исходного сырья во многом обуславливает физические характеристики и пищевую ценность готового замороженного продукта. Пригодность для замораживания в значительной степени зависит от применявшихся агротехнических методов и климатических условий при сборе урожая, от вида и сорта растений, степени спелости и продолжительности периода между сбором урожая и переработкой.

Физико – химические и биохимические процессы, которые протекают в замороженных плодах, обуславливают изменение цвета, формы, вкуса, аромата. Срок хранения замороженных плодов существенно влияет на их органолептическую оценку. В период заморозки главным образом изменяются внешний вид и окраска, а при хранении — аромат, вкус и консистенция.

Изменения химического состава замороженных плодов и овощей происходят уже в процессе замораживания. С учетом потерь массы содержание сухих растворимых веществ, сахаров, кислот также уменьшается на 5 – 7%. На протяжении хранения уровень сухих растворимых веществ, сахаров может продолжать снижаться. Одновременно наблюдается увеличение массовой доли органических кислот на 6 – 16% в первый период заморозки. Но с учетом снижения их количества на протяжении процесса заморозки результирующая кислотность плодов остается в пределах свежих или возрастает всего на 0,1 – 0,2 %. Самое большое достижение при производстве замороженных плодов и овощей — это низкие потери витаминов. Много внимания уделяется изучению стабильности самого лабильного и легко окисляющегося витамина С. В динамике аскорбиновой кислоты наблюдается резкое снижение его массовой доли на этапе бланширования — на 10 – 20%. В процессе хранения при – 18°C снижение составляет 15–

20% в быстрозамороженных и 22 – 24% в медленно замороженных продуктах. Потери аскорбиновой кислоты в быстрозамороженной плодоовощной продукции пропорциональны времени хранения и возрастают в логарифмической зависимости при увеличении температуры хранения. Витамины группы В, РР (никотиновая кислота) устойчивы к переработке и хорошо сохраняются при длительном хранении.

Пищевая промышленность стремится в настоящее время к диверсификации продукции и инновациям при условии сохранения высокого качества и безопасности продуктов для здоровья человека. Перед индустрией замороженных продуктов стоит трудная задача – поддерживать на рынке долю замороженных продуктов, поскольку очевидно, что потребитель заведомо предпочитает свежие продукты.

Замороженный пищевой продукт во многом соответствует изменяющимся тенденциям потребления, поскольку он обеспечивает большое разнообразие кулинарной обработки пищи и расширяет возможности потребителей в выборе полезных для здоровья продуктов [5].

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.

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 [3].

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 семечковых плодов при длительном влиянии низких температур.

В качестве объектов исследования были выбраны яблоки районированных сортов поздних сроков созревания Ренет Симиренко, Глостер, Гранни Смит, Корей (до и после дефростации), пектиновые вещества (после гидролиза) до и после размораживания.

В свежих плодах были определены качественные и количественные показатели пектиновых веществ. Кальций – пектатным методом было определено количественное содержание пектиновых веществ и сделан вывод, об их суммарном содержании в каждой фракции. Из свежих плодов, с помощью гидролиза – экстрагирования был извлечен пектин. Кондуктометрическим титрованием определили качественные показатели полученного пектина. После проведенных исследований плоды были заморожены в целом виде и хранились в морозильной камере при

температуре минус 20 °С. Яблоки хранились в замороженном состоянии 4 месяца. После, плоды размораживали в естественных условиях при комнатной температуре 24 -25 °С. В соответствии с выбранными методиками, в размороженных плодах были повторно определены качественные и количественные 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 качественные показатели яблок поздних сроков созревания перед замораживанием.

Таблица 1 – Качественные показатели разных сортов яблок перед замораживанием (на сырую массу)

Наименование показателей	Сорта яблок			
	Ренет Симиренко	Глостер	Гранни Смит	Корей
Массовая доля растворимых сухих веществ, %	13,8	17,4	11,7	15,1
Массовая доля сахаров, %	9,80	13,2	10,1	11,4
Массовая доля титруемых кислот, %	0,72	0,49	0,60	0,38
Массовая доля витамина С, мг в 100 г	18,3	16,3	16,7	16,0
Массовая доля растворимого пектина, %	0,58	0,42	0,42	0,34
Массовая доля протопектина, %	1,14	0,94	1,19	1,10
Массовая доля пектиновых веществ, %	1,72	1,36	1,61	1,44

При изучении химического состава яблок зимних сортов максимальное содержание растворимых сухих веществ, а также сахаров обнаружено у плодов сорта Глостер. Минимальное количество отмечено у сорта Ренет Симиренко (9,8 %).

В яблоках позднего срока созревания, выращенных в Краснодарском крае, содержание пектиновых веществ находится в пределах 1,36-1,72 %.

Пектиновые вещества яблок относятся к защитным соединениям, обеспечивающим повышение их лежкости. В съемной зрелости плодов они представлены в основном протопектином. Из исследованных зимних сортов максимальным значением данного показателя отличались яблоки сорта Ренет Симиренко (1,72 %) и Гранни Смит (1,61 %).

Данные по качественным показателям яблок после дефростации представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Качественные показатели яблок разных сортов после дефростации (на сырую массу)

Наименование показателей	Сорта яблок			
	Ренет Симиренко	Глостер	Гранни Смит	Корей
Массовая доля растворимых сухих веществ, %	13,1	17,2	11,3	14,8
Массовая доля сахаров, %	8,05	12,17	9,81	9,05
Массовая доля титруемых кислот, %	0,72	0,49	0,60	0,38
Массовая доля витамина С, мг на 100 г	13,4	11,2	11,9	10,7
Массовая доля растворимого пектина, %	0,62	0,35	0,41	0,29
Массовая доля протопектина, %	0,82	0,93	0,98	1,09
Массовая доля пектиновых веществ, %	1,44	1,28	1,39	1,38

Согласно полученным данным потери сухих растворимых веществ на этапе хранения после заморозки составляет от 2 до 5,7 % от первоначального уровня. Наилучшим образом сухие вещества сохраняются в яблоках сорта Корей (2 % потерь от исходного уровня).

Потери сахаров колеблются от 2,8 до 20,6 % от первоначального содержания в плодах. Наибольшие потери сахаров наблюдаются у яблок сорта Корей (20,6 % потерь от первоначального уровня). Кислотность плодов до конца хранения почти не изменяется.

У всех сортов яблок массовая доля растворимого пектина увеличилась на фоне снижения протопектина. Наибольшее увеличение растворимого пектина отмечено у яблок сорта Глостер (+ 54,0 %), наименьшее у яблок сорта Ренет Симиренко (+ 6,9 %). Наибольшей потерей протопектина отмечен сорт Глостер (- 46,8 %), наименьшее – у яблок сорта Корей (- 5,45 %). При этом общая сумма пектиновых веществ снизилась наибольшим образом в яблоках сорта Ренет Симиренко (16,3 % потерь от первоначально уровня). Следовательно, потери протопектина увеличивают количество растворимого пектина.

Потери аскорбиновой кислоты на этапе заморозки составляют от 26,7 до 33,1 %. Причины нежелательного снижения аскорбиновой кислоты в замороженных плодах связаны с нарушением ферментативного окислительно-восстановительного процесса. При заморозке активность ферментов резко снижается. При дефростации окислительные ферменты восстанавливают активность быстрее, аскорбиновая кислота неовозвратно окисляется. Этому оказывает содействие и доступ кислорода вследствие деструктивных изменений в тканях плода. Сохранность витамина С наибольшая в яблоках сорта Ренет Симиренко (26,7 % потерь от первоначального уровня), наименьшая – яблоки сорта Корей (33,1 % потерь от первоначального уровня).

В таблице 3 представлены результаты исследований аналитических характеристик пектина, выделенного из яблок поздних сроков созревания до замораживания и после дефростации.

Таблица 3 – Аналитические характеристики пектина перед замораживанием и после дефростации яблок

Показатель	Пектин, полученный из сорта:											
	Глостер			Ренет Симиренко			Корей			Гранни Смит		
	I*	II*	III*	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Содержание свободных карбоксильных групп, %	2,10	2,28	+ 8,6	2,22	2,42	+ 9,0	3,0	3,08	+ 2,6	2,30	2,40	+ 4,3
Содержание этерифицированных карбоксильных групп, %	66,7	67,6	+1,3	58,8	59,9	+ 1,9	45,8	46,5	+ 1,5	57,6	58,7	+ 1,9
Общее содержание карбоксильных групп, %	68,8	69,90	+1,6	61,10	62,32	+ 2,0	48,4	49,58	+ 2,4	59,9	61,1	+ 2,0
Степень этерификации, %	96,73	88,92	- 8,0	96,10	91,20	- 5,1	93,79	87,36	- 6,8	96,07	89,01	- 7,3
Содержание ацетильных групп, %	0,13	0,11	- 15,4	0,12	0,10	- 17,0	0,14	0,13	- 7,2	0,12	0,10	- 6,7
Содержание метоксильных групп, %	45,9	46,5	+ 1,3	40,4	41,2	+ 2,0	31,4	31,9	+ 1,7	39,6	40,4	+ 1,9
Содержание метоксильной составляющей, %	13,8	12,7	- 7,9	13,7	13,0	- 5,1	13,4	12,5	- 6,8	13,7	12,7	- 7,3

\*I – показатели качества пектина до замораживания

\*II – показатели качества пектина после дефростации

\*III - % изменения показателей пектина после дефростации

Из таблицы 3 видно, что в исследуемом пектине содержание свободных карбоксильных групп по сортам практически не изменяются, показатели колеблются от 2,10 % (Глостер) до 3,0 % (Корей).

По содержанию этерифицированных карбоксильных групп выделяется пектин, полученный из сорта Глостер (66,70 %), наименьший показатель у сорта Корей (45,80 %).

Полученные данные говорят о том, что выделенный пектин из поздних сортов яблок характеризует высокой степенью этерификации, выше 90 %. 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 от 0,12 % (сорт Гранни Смит, Ренет Симиренко) до 0,14 % (сорт Корей).

Согласно полученным данным после замораживания, хранения и дефростации яблок, в полученных образцах пектина наблюдается увеличение содержания свободных и этерифицированных карбоксильных групп. Исследуемые сорта яблок характеризуются содержанием свободных карбоксильных групп на одном уровне, т.е. колебания данного показателя не велико. Разброс данных (после дефростации) находится от 2,28 % (Глостер) до 3,08 % (Корей).

Содержание свободных карбоксильных групп в среднем увеличилось на 6,1 %. У сорта Глостер на 8,6 %, у сорта Ренет Симиренко на 9,0 %, у сорта Корей на 2,6 %, у сорта Гранни Смит на 4,3 % по сравнению с содержанием свободных карбоксильных групп, в пектине, извлеченного из свежих яблок.

Наибольшим содержанием этерифицированных карбоксильных групп обладает пектин сорта Глостер (67,6 %), наименьшим – сорт Корей (46,5 %). Процент изменения составил от 1,3 до 1,9 %. На фоне этих

изменений общее содержание карбоксильных групп увеличилось, но в гораздо меньшей степени.

В таблице 4 представлена степень этерификации до замораживания и после дефростации яблок.

Таблица 4 – Степень этерификации яблок до замораживания и после заморозки

Сорт яблок	Степень этерификации, % СтЕ	
	до заморозки	после дефростации
Ренет Симиренко	96,10	91,20
Глостер	96,73	88,92
Гранни Смит	96,07	89,01
Корей	93,79	87,36

Проведенные исследования показали, что при замораживании наименьшим снижением степени этерификации обладает пектин, полученный из яблок сортов Ренет Симиренко (-5,1 %) и Корей (- 6,8%). Процент изменения степени этерификации у сорта Глостер и Гранни Смит уменьшился на 8,0 % и 7,3 % соответственно. Но показатели степени этерификации пектина, полученного после дефростации, находятся на одном уровне, т.е колебания данного показателя не велико. Разброс данных находится от 87,36 % (Корей) до 91,20 % (Ренет Симиренко)

Сравнив показатели фракционного состава пектиновых веществ перед замораживанием и после, установлено, что после замораживания они снижаются, но это снижение не является значительным. Однако, при анализе аналитических характеристик, до замораживания и после дефростации некоторое снижение отмечено у следующих показателей: степень этерификации, метоксильной и ацетильной составляющих. Возможно, необходимы дальнейшие исследования.

Таким образом, использование экологически безопасного сырья семечковых плодов позволит разработать новые замороженные продукты функционально назначения.

**Список использованных источников:**

1. Донченко Л.В., Фирсов Г.Г. Технология пектина и пектинопродуктов: Учеб.пособие. – Краснодар: КубГАУ, 2006. – С. 54.
2. Родионова Л.Я. Теоретическое и экспериментальное обоснование технологии пектиносодержащих изделий функционального назначения:Дисс. ... д – ра. техн. наук. Краснодар, 2004. – 480 с.
3. Румянцева Г.Н. Экстракция пектина из тыквенного жома с помощью отечественных ферментных препаратов/ Г.Н. Румянцева, О.А. Маркина, Н.М. Птичкина // Хранение и переработка сельскохозяйственного сырья. – Москва: ООО «Пищевая промышленность», 2002. - № 6. – С. 35 - 39.
4. Технология производства функциональных продуктов питания: Учебное пособие / Л.В. Донченко, Л.Я. Родионова, Н.В. Сокол и др. – Краснодар: КубГАУ, 2008. – С. 29 – 41.
5. Эванс, Дж. А. Замороженные пищевые продукты: производство и реализация / Дж. А. Эванс. – СПб.: Профессия, 2010. – 440 с.

**References:**

1. Donchenko L.V., Firsov G.G. Tehnologija pektina i pektinoproduktov: Ucheb.posobie. – Krasnodar: KubGAU, 2006. – S. 54.
2. Rodionova L.Ja. Teoreticheskoe i jeksperimental'noe obosnovanie tehnologii pektinosoderzhashhih izdelij funkcional'nogo naznachenija:Diss. ... d – ra. tehn. nauk. Krasnodar, 2004. – 480 s.
3. Rumjanceva G.N. Jekstrakcija pektina iz tykvennogo zhoma s pomoshh'ju otechestvennyh fermentnyh preparatov/ G.N. Rumjanceva, O.A. Markina, N.M. Ptichkina // Hranenie i pererabotka sel'skohozjajstvennogo syr'ja. – Moskva: ООО «Pishhevaja promyshlennost'», 2002. - № 6. – S. 35 - 39.
4. Tehnologija proizvodstva funkcional'nyh produktov pitaniya: Uchebnoe posobie / L.V. Donchenko, L.Ja. Rodionova, N.V. Sokol i dr. – Krasnodar: KubGAU, 2008. – S. 29 – 41.
5. Jevans, Dzh. A. Zamorozhennyye pishhevye produkty: proizvodstvo i realizacija / Dzh. A. Jevans. – SPb.: Professija, 2010. – 440 s.