

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОДОВОЛЬСТВЕННЫХ ПРОДУКТОВ

УДК 664.292:634.7

Е.В. Аверьянова, М.Н. Школьников, И.А. Чаплыгина

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПЕКТИНА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ВТОРИЧНЫХ СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ ЯГОДНОГО СЫРЬЯ АЛТАЙСКОГО КРАЯ

E.V. Averiyanova, M.N. Shkolnikova, I.A. Chaplygina

THE STUDY OF THE PROPERTIES OF PECTIN OBTAINED FROM SECONDARY RAW MATERIAL RESOURCES OF BERRY RAW MATERIALS OF ALTAI REGION

Аверьянова Е.В. – канд. хим. наук, доц. каф. биотехнологии Бийского технологического института (филиала) Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, г. Бийск. E-mail: lena@bti.secna.ru

Школьников М.Н. – д-р техн. наук, проф. каф. биотехнологии Бийского технологического института (филиала) Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, г. Бийск. E-mail: shkolnikova.m.n@mail.ru

Чаплыгина И.А. – канд. биол. наук, доц. каф. товароведения и управления качеством продукции АПК Красноярского государственного аграрного университета, г. Красноярск. E-mail: ledum_palustre@mail.ru

Averiyanova E.V. – Cand. Chem. Sci., Assoc. Prof. Chair of Biotechnologies, Biysk Institute of Technology (Branch), Altai State Technical University named after I.I. Polzunov, Biysk. E-mail: lena@bti.secna.ru

Shkolnikova M.N. – Dr. Techn. Sci., Prof., Chair of Biotechnologies, Biysk Institute of Technology (Branch), Altai State Technical University named after I.I. Polzunov, Biysk. E-mail: shkolnikova.m.n@mail.ru

Chaplygina I.A. – Cand. Biol. Sci., Chair of Merchandizing and Product Quality Control of Agrarian and Industrial Complex, Krasnoyarsk State Agrarian University, Krasnoyarsk. E-mail: ledum_palustre@mail.ru

Анализ сырьевой базы плодово-ягодного сырья Алтайского края за 2008–2013 гг. показал преимущество и потенциал региона, обусловленные ростом площадей под промышленные сады и объемом производства плодов и ягод. При этом потери плодово-ягодного сырья и вторичных сырьевых ресурсов, обусловленные низкой глубиной переработки, составляют от 8 до 45 %. Для решения задачи комплексной конверсии плодово-ягодного сырья и вторичных сырьевых ресурсов определена возможность получения пектина из вторичных сырьевых ресурсов плодово-ягодного производства Алтайского края. Изучены свойства лабораторных образцов пектина, полученных из выжимок аронии черноплодной (*Arónia melanocápra*), брусники обыкновенной (*Vaccínium vítis idaéa*), жимолости обыкновенной (*Lonicera xylosteu*m), рябины обыкновенной

(*Sórbus aucupária*), смородины красной (*Ribes rubrum*) традиционным методом с последующим высушиванием порошков до влажности 5–6 %. Установлено, что максимальный выход пектина из выжимок рябины обыкновенной – 2,24 %. Цвет, запах и вкус каждого образца порошка пектина соответствует аналогичным органолептическим показателям сырья, из которого он получен. Технологические свойства пектина, определяющие область его использования в пищевой промышленности, обусловлены физико-химическими и реологическими свойствами. Установлено, что наибольшее количество пектовой кислоты содержится в пектине из выжимок жимолости обыкновенной и рябины обыкновенной – 62,30 и 56,58 % соответственно. По содержанию карбоксильных групп определено, что четыре образца являются высокоэтерифицированными

ми пектинами, из них наилучшей желирующей способностью обладают образцы гелей из ароники черноплодной и брусники обыкновенной. Реологические показатели гелей пектина (вязкость, упругость и плотность) подтвердили приемлемые технологические свойства исследуемых образцов пектинов, способных заменить дорогостоящий импортный пектин.

Ключевые слова: пектин, вторичные сырьевые ресурсы, плодово-ягодное сырье, степень этерификации, упругость и плотность гелей, реологические свойства пектина, желирующая способность.

*The analysis of the source of raw materials of fruit and berry raw materials of Altai Region in 2008–2013 showed the advantage and capacity of the region caused by the growth of the areas under industrial gardens and output of fruit and berries. Thus the losses of fruit and berry raw materials and secondary raw material resources caused by the low depth of processing make from 8 to 45 %. For the solution of the problem of complex conversion of fruit and berry raw materials and secondary raw material resources the possibility of receiving pectin from secondary raw material resources of fruit and berry production of Altai Region was defined. The properties of laboratory samples of pectin received from residues of black-fruited aroniya (*Arónia melanocárpa*), ordinary cowberry (*Vaccinium vítis-idaéa*), ordinary honeysuckle (*Lonicera xylostem*), ordinary mountain ash (*Sórbus aucupária*), currant of red (*Ribes rubrum*) by traditional method with the subsequent drying of powders to humidity of 5–6 % were studied. It was established that the maximum exit of pectin from a residue of ordinary mountain ash was 2.24 %. The color, smell and taste of each sample of powder of pectin correspond to similar organoleptic indicators of raw materials from which it was received. The technological properties of pectin defining area of its use in the food industry are caused by physical and chemical and rheological properties. It was established that the greatest number of pectin acid contains pectin from residues of ordinary honeysuckle and ordinary mountain ashes, 62.30 and 56.5 8% respectively. By the maintenance of carboxyl groups it was determined that four samples with high-esterified pectins, from them the best gelling ability had the samples of gels from black-fruited aroniya and ordinary cow-*

berry. Rheological indicators of gels of pectin (viscosity, elasticity and density) confirmed the acceptable technological properties of the studied samples of the pectins capable to replace expensive import pectin.

Keywords: pectin, secondary raw materials, fruit-berry raw material, degree of esterification, the elasticity and density of gels, rheological properties of pectin, gelling ability.

Введение. В настоящее время потребность в пектине отраслями пищевой промышленности достигает порядка 10 тыс. тонн в год, а с учетом норм потребления для лечебно-профилактических целей – гораздо больше [1]. Растущий спрос на пектин полностью обеспечивается иностранными производителями: согласно статистической информации, около 80 % импорта пектина в РФ совершалось из стран Евросоюза. В условиях сложившегося экономического кризиса сегодня продолжается рост поставок от компании Yantai Andre Pectin (КНР) – за год рыночная доля этой компании выросла на 3,1 %. Можно предположить, что спрос на пектин из Китая и дальше будет расти – выборочный опрос потребителей выявил их положительное отношение к новому поставщику. На пектин, который традиционно производится из цитрусовых корочек и яблочных выжимок, существует нормативная документация – ГОСТ 29186-91. Пектин. Технические условия [2].

Алтайский край в качестве сырьевой базы плодово-ягодного сырья имеет неоспоримое преимущество, так как обладает высоким потенциалом благодаря неуклонному росту площадей под промышленные сады и валового производства плодов и ягод: так, в 2008 г. собрано 5,2 тыс. т, а в 2013 уже 12,5 тыс. т (без учета урожая дикорастущих ягод) [3, 4].

В то же время местные ресурсы плодово-ягодного сырья используются недостаточно, со значительными потерями сырья и побочных продуктов (от 8 до 45 %), что в масштабах Алтайского края составляет порядка 867 т [5], которые обусловлены низкой глубиной переработки и т.д. Согласно мировому опыту, основной тенденцией при переработке плодово-ягодной продукции является разработка технологических процессов комплексной конверсии плодо-

во-ягодного сырья и вторичных сырьевых ресурсов.

Цель исследований. Изучение физико-химических, структурно-механических свойств и технологических характеристик пектинов разной степени этерификации, полученных из вторичных сырьевых ресурсов ягодного производства, для определения направления их использования.

Задачи исследований: провести сравнительный анализ выхода и качества образцов пектина, полученных из различных источников ягодного сырья Алтайского края.

Объекты и методы исследований. Объектом изучения являлись опытные образцы пектина, полученные из выжимок аронии черноплодной (*Arónia melanocápa*), брусники обыкновенной (*Vaccínium vítis-idaéa*), жимолости обыкновенной (*Lonicera*), рябины обыкновенной (*Sórbus aucupária*), смородины красной (*Ribes rubrum*), высушенные до влажности 5–6 % и ис-

следованные методами органолептического и физико-химического анализа.

Результаты исследований и их обсуждение. Образцы пектина получены традиционным способом из вторичных сырьевых ресурсов пищевых производств – выжимок аронии черноплодной (*Arónia melanocápa*), брусники обыкновенной (*Vaccínium vítis-idaéa*), жимолости обыкновенной (*Lonicera xylosteum*), рябины обыкновенной (*Sórbus aucupária*), смородины красной (*Ribes rubrum*). Подготовленные выжимки ягод подвергали гидролизу-экстракции 0,5%-м раствором щавелевой кислоты в течение 4 ч при Т 65°C и гидромодуле 1:5, с последующим осаждением гидролизата 96%-м этиловым спиртом. Полученный продукт отделяли центрифугированием и высушивали на воздухе. Выход и содержание пектина в выжимках, на основании которых был рассчитан коэффициент перехода пектиновых веществ из сырья в образец, представлены в таблице 1.

Таблица 1

Выход и содержание пектина в пересчёте на пектовую кислоту

Вид сырья	Выход пектина, %	Содержание пектина в сырье, %	Коэффициент перехода, %
Арония черноплодная	1,35±0,05	2,30±0,05	59
Брусника обыкновенная	1,80±0,05	2,60±0,05	68
Жимолость обыкновенная	1,23±0,05	1,40±0,05	87
Рябина обыкновенная	2,24±0,05	2,40±0,05	93
Смородина красная	0,33±0,01	0,50±0,01	66

Максимальными выходом (2,24%) и коэффициентом перехода (93%) характеризуется пектин, полученный из выжимок красной рябины.

Для пектинов любой природы основной структурной особенностью является наличие мономера D-галактуроновой кислоты. Полига-

лактуроновая (пектовая) кислота составляет основу пектиновых веществ, и от ее содержания в образце зависит желирующая способность пектина. В таблице 2 представлены значения массовой доли пектовой кислоты и pH водных растворов образцов пектина.

Таблица 2

Массовая доля пектовой кислоты и значение pH в образцах пектина

Вид сырья	М.д. пектовой кислоты, П _к , %	pH
Арония черноплодная	36,80±0,05	2,0±0,1
Брусника обыкновенная	27,60±0,05	3,2±0,1
Жимолость обыкновенная	62,30±0,05	2,3±0,1
Рябина обыкновенная	56,58±0,05	2,4±0,1
Смородина красная	26,04±0,05	3,1±0,1

Из полученных данных видно, что высокой массовой долей пектовой кислоты обладает пектин из выжимок жимолости обыкновенной и рябины обыкновенной – 62,30 и 56,58 % соответственно, из чего можно судить об их выраженной детоксицирующей активности; значение рН водных растворов полученных образцов варьируется в узком интервале – от 2,0 до 3,2.

Метоксильное число имеет большое значение для желирующих свойств пектина. Чем меньше метоксилированных групп в пектине, тем слабее его желирующая способность, поэтому для желеобразующего пектина установлена норма метоксильных групп не ниже 7 %.

Чем больше свободных карбоксильных групп в пектине, тем выше его связывающая способность.

В меньшем количестве содержатся в пектине ацетильные группы. Обычно ацетильное число колеблется в широких пределах: от сотых долей процента до 2,5 %. Присутствие большого количества ацетильных групп влияет на снижение желирующей способности пектина, которая является основным показателем для пектинов, применяемых в пищевой промышленности, поэтому установлены допустимые пределы содержания ацетильных групп для студнеобразующего пектина – не более 1 % (табл. 3).

Таблица 3

Массовая доля карбоксильных и ацетильных групп в образцах пектина

Вид сырья	М.д. карбоксильных групп, %			М.д. ацетильных групп, %
	Свободные	Связанные	Метоксилированные	
Арония черно-плодная	4,30±0,1	10,10±0,1	8,014±0,002	0,086±0,002
Брусника обыкновенная	8,45±0,1	17,51±0,1	13,486±0,002	0,024±0,002
Жимолость обыкновенная	7,30±0,1	11,03±0,1	10,999±0,002	0,031±0,002
Рябина обыкн.	7,43±0,1	8,73±0,1	8,687±0,002	0,043±0,002
Смородина красная	11,07±0,1	6,57±0,1	6,484±0,002	0,086±0,002

Согласно данным таблицы 3, максимальным количеством ацетильных групп обладают образцы пектина, полученные из аронии черноплодной и смородины красной, однако массовая доля ацетильных групп не выходит за норму 1 %.

Содержание метоксилированных групп в большинстве образцов превышает установленное для желеобразующего пектина значение 7 %, наибольшее количество метоксилированных карбоксильных групп содержится в пектине брусники обыкновенной. Наибольшее количество свободных карбоксильных групп содержится

в пектине из выжимок смородины красной, что обуславливает высокие ионообменные свойства данного пектина.

На основании полученных результатов по определению массовой доли карбоксильных групп была рассчитана степень этерификации образцов пектина, которая является одним из важнейших показателей их технологических свойств. Диаграмма зависимости степени этерификации от вида сырья представлена на рисунке 1.

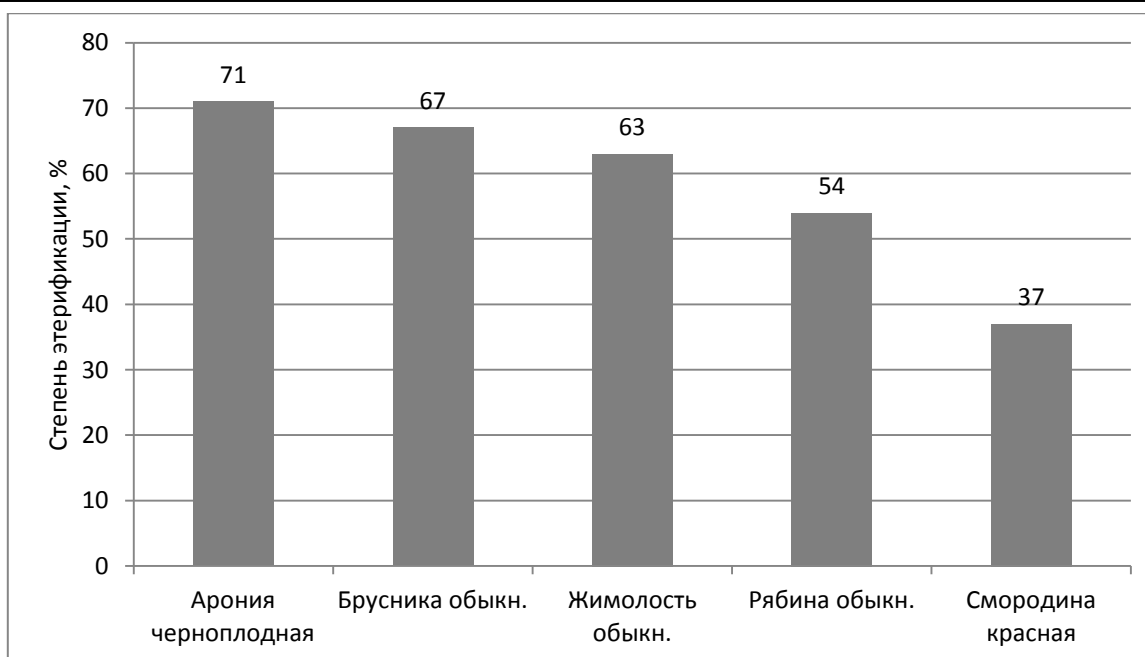


Рис. 1. Диаграмма зависимости степени этерификации образцов пектина от вида сырья

Согласно ГОСТ 29186-91 [2], пектины со степенью этерификации более 50 % относятся к высокоэтерифицированным и делятся на типы. К типу А со степенью этерификации не менее 70 % относится пектин из аронии черноплодной; к типу Б (67–69 %) – пектин из брусники обыкновенной; типу В (60–66 %) – пектин из жимолости обыкновенной. Следовательно, данные пектины, обладая высокой степенью этерификации, способны образовывать стойкие гели. А образцы пектина из рябины обыкновенной и смородины красной, имея низкую степень этерификации, являются хорошими детоксикантами.

Вкус, цвет и запах определяли органолептическими методами. Установлено, что каждый образец порошка пектина обладает индивидуальными характеристиками: так, пектин из аронии черноплодной имеет темно-красный цвет, горьковатый вкус и терпкий запах; из брусники обыкновенной – темно-оранжевый цвет и кисло-сладкий вкус, слабовыраженный характерный запах; из жимолости обыкновенной – темно-красный цвет, терпкий вкус, сладковатый запах; из рябины обыкновенной – насыщенный оранжевый цвет, кисловато-горький вкус и слабовыраженный запах ягод рябины; пектин из смородины красной обладает розовым цветом, слад-

коватым вкусом, слабовыраженным, характерным запахом.

Важными свойствами, характеризующими органолептические показатели пищевых продуктов, полученных с применением гелеобразователей, являются упругость и плотность гелей. Упругость определяют с помощью прибора пластометра, плотность гелей пектина – пикнометрически. Результаты исследований представлены на рисунках 2 и 3 соответственно.

Наилучшие показатели плотности и упругости имеет гель пектина из аронии черноплодной, что подтверждает его высокую желирующую способность. Средними результатами обладает гель пектина, полученного из выжимок рябины обыкновенной.

Желирующая способность – один из важнейших показателей пектинов, используемых в пищевой промышленности, определяет устойчивость геля пектина. Соответственно, и готовый продукт будет иметь более устойчивую форму, структуру и консистенцию, что в конечном итоге выгодно не только для изготовителей кондитерских изделий, но и для торговых организаций и потребителей. Фотографии образцов желе пектина представлены на рисунке 4.

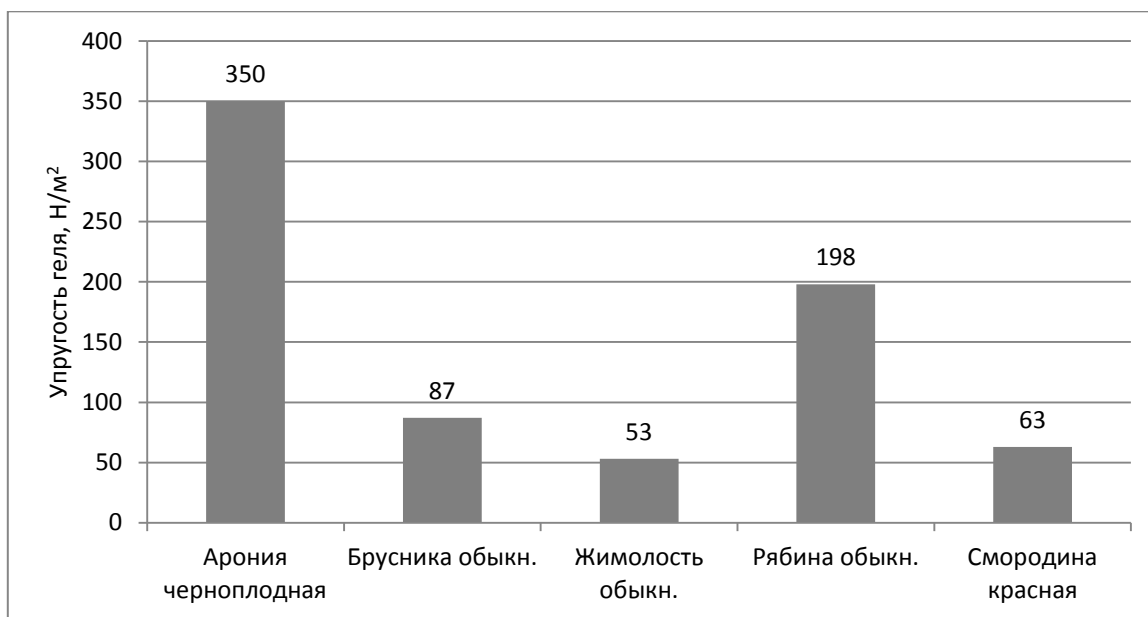


Рис. 2. Диаграмма зависимости упругости гелей пектина от вида сырья

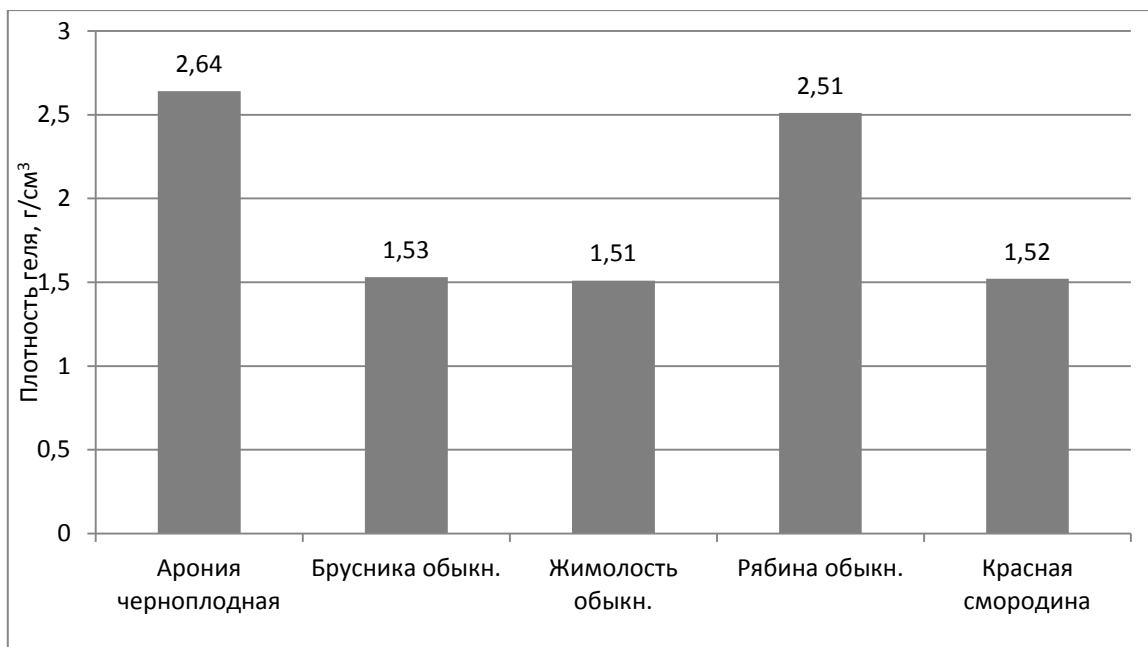


Рис. 3. Диаграмма зависимости плотности гелей пектина от вида сырья

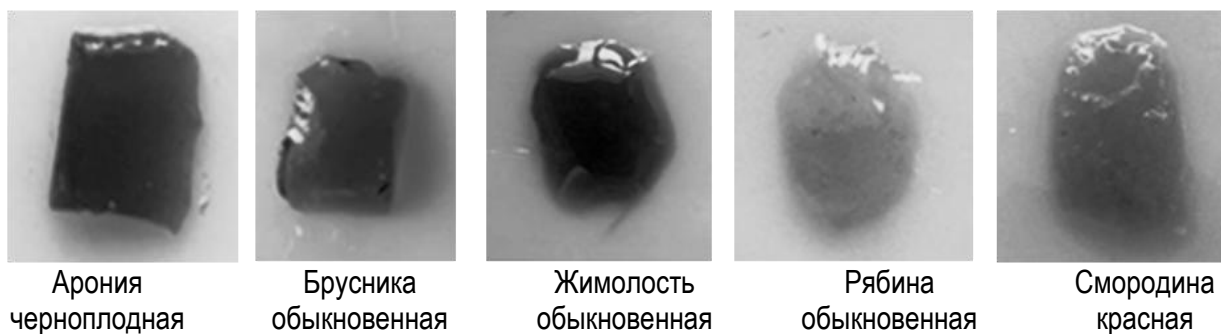


Рис. 4. Образцы желе пектина

Из рисунка 4 видно, что наилучшей желирующей способностью обладают образцы гелей из аронии черноплодной и брусники обыкновенной. Данные образцы имеют кубическую форму с четким контуром, сохраняют постоянную форму и объем; желе из красной рябины обладает хорошей желирующей способностью, но уже не имеет по сравнению с предыдущими образцами кубической формы, однако обладает четким контуром. Остальные образцы гелей из жимолости обыкновенной и смородины красной не

имеют постоянной формы, контур расплывчатый.

Для исследуемых образцов пектина определены реологические показатели – вязкость, упругость и плотность. Определение проводили вискозиметрическим методом, сущность которого заключается в измерении продолжительности прохождения определенного объема каждого из приготовленных растворов пектина через капилляр вискозиметра Оствальда. По рассчитанным показателям вязкости растворов была построена диаграмма, изображенная на рисунке 5.

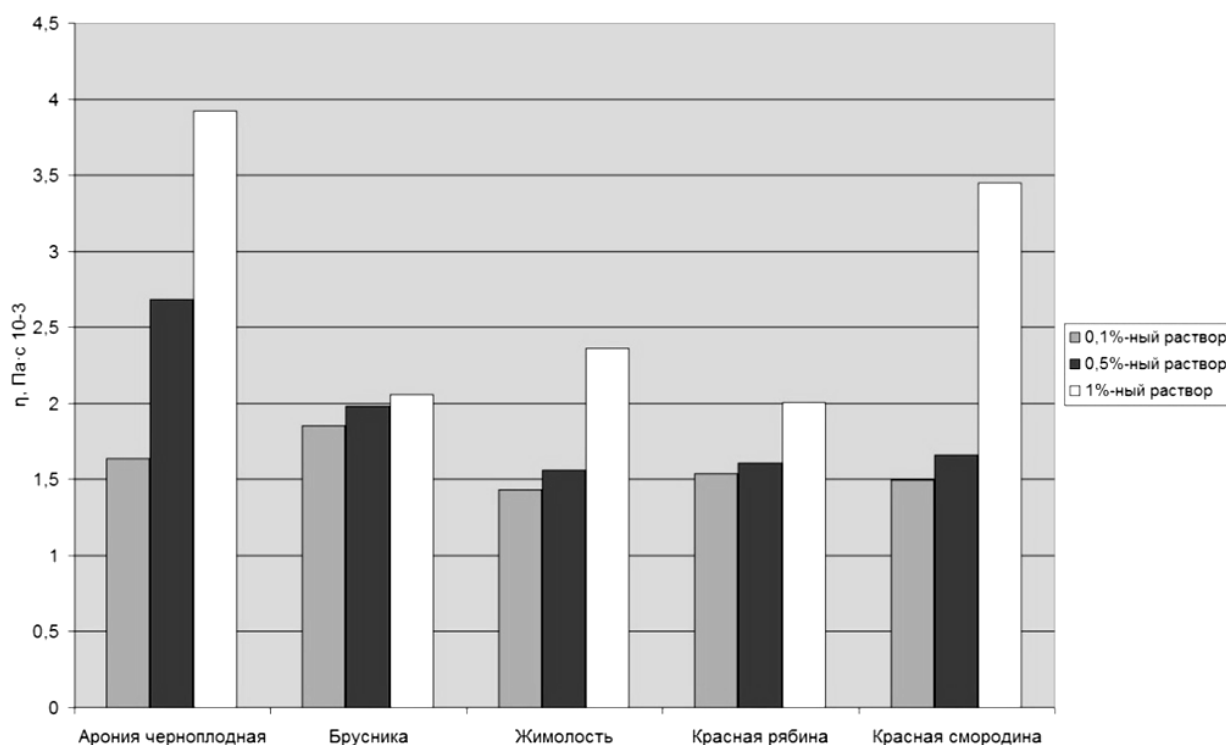


Рис. 5. Диаграмма зависимости вязкости растворов от концентрации пектина

Согласно результатам, представленным на диаграмме рисунка 5, наилучший показатель вязкости – у образца, полученного из аронии черноплодной, что хорошо согласуется с экспериментальными данными по определению степени этерификации.

Относительную вязкость растворов пектина $\eta_{отн}$ определяют путем измерения времени протекания такого же объема воды через тот же капилляр вискозиметра Оствальда. По расчи-

танным значениям относительной вязкости раствора определяют его удельную вязкость $\eta_{уд}$, показывающую прирост вязкости раствора по отношению к растворителю. Приведенную вязкость $\eta_{прив}$ рассчитывают как отношение удельной вязкости к концентрации раствора (С, %). Результаты реологических исследований представлены в таблице 4.

Таблица 4

Реологические показатели растворов пектина

Номер опыта	C, %	t, с	$\eta_{отн}$	$\eta_{уд}$	$\eta_{прив}$
H ₂ O (контроль)	–	31,9	–	–	–
Арония черноплодная					
1	0,1	54,65	1,71	0,71	7,10
2	0,5	91,61	2,87	1,87	3,74
3	1,0	128,27	4,02	3,02	3,02
Брусника					
1	0,1	62,65	1,96	0,96	9,60
2	0,5	67,32	2,11	1,11	2,22
3	1,0	68,04	2,13	1,13	1,13
Жимолость					
1	0,1	50,48	1,58	0,58	5,80
2	0,5	58,63	1,84	0,84	1,68
3	1,0	81,64	2,56	1,56	1,56
1	2	3	4	5	6
Красная рябина					
1	0,1	51,28	1,60	0,60	6,00
2	0,5	54,16	1,70	0,70	1,40
3	1,0	67,00	2,10	1,10	1,10
Красная смородина					
1	0,1	50,73	1,59	0,59	5,90
2	0,5	57,18	1,79	0,79	1,58
3	1,0	117,5	3,68	2,68	2,68

Графическим способом определена характеристическая вязкость, представляющая собой приведенную вязкость при бесконечно большом

разбавлении раствора, что показано в виде графиков на рисунках 6–10.

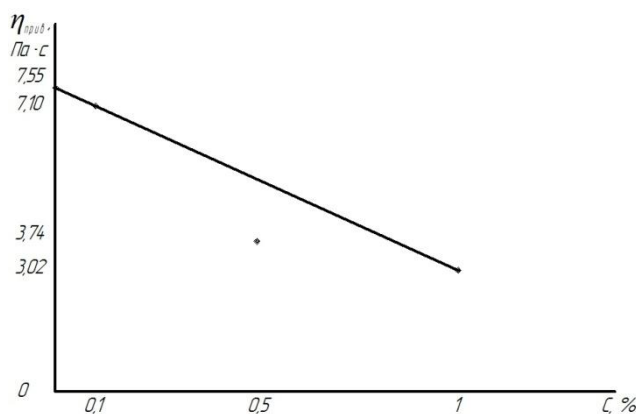


Рис. 6. График зависимости приведенной вязкости от концентрации растворов образцов пектина из аронии черноплодной

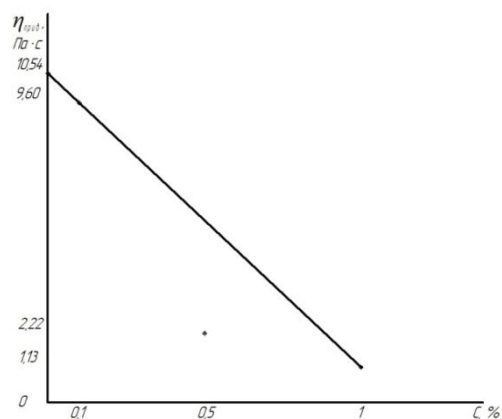


Рис. 7. График зависимости приведенной вязкости от концентрации растворов образцов пектина из брусники обыкновенной

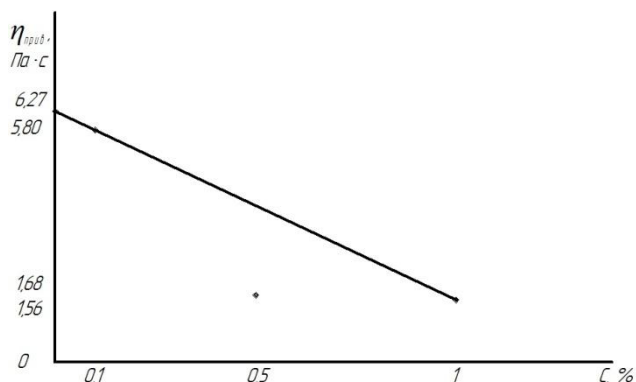


Рис. 8. График зависимости приведенной вязкости от концентрации растворов образцов пектина из жимолости обыкновенной

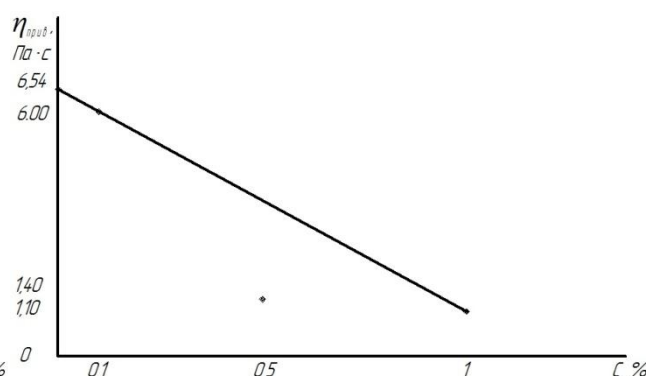


Рис. 9. График зависимости приведенной вязкости от концентрации растворов образцов пектина из рябины обыкновенной

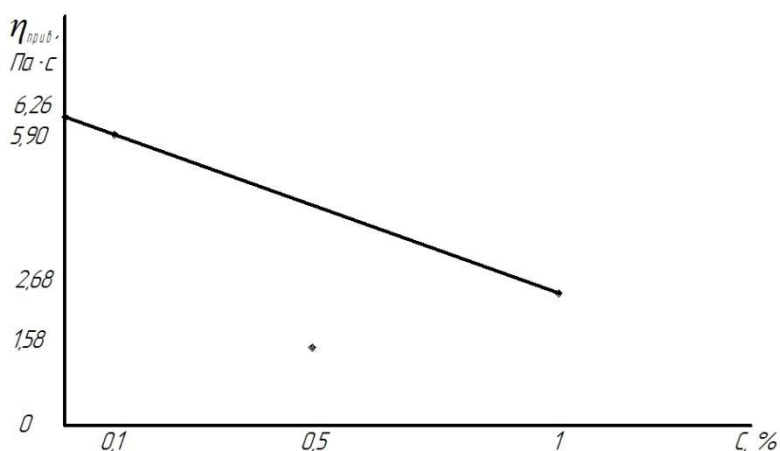


Рис. 10. График зависимости приведенной вязкости от концентрации растворов образцов пектина смородины красной

Молекулярную массу и степень полимеризации определяют косвенными методами. Молекулярную массу рассчитывают по уравнению Марка-Хаувинка-Куна. Степень полимеризации

представляет собой отношение молекулярной массы образца пектина к молекулярной массе его мономера – галактуроновой кислоте. Результаты расчетов представлены в таблице 5.

Таблица 5

Реологические свойства образцов пектина

Образец пектина	Характеристическая вязкость $[\eta]$, Па·с 10^{-3}	Молярная масса M, г/моль	Средняя степень полимеризации
Арония черноплодная	7,60	61151,99	347
Брусника обыкновенная	10,54	79951,42	454
Жимолость обыкновенная	6,27	52231,22	297
Рябина обыкновенная	6,26	54067,78	307
Смородина красная	6,54	52162,87	296

Выводы. Установлено, что наибольшее количество пектовой кислоты содержится в пектине из выжимок жимолости обыкновенной

(62,30 %) и рябины обыкновенной (56,58 %). По содержанию карбоксильных групп определено, что четыре образца являются высокоэтерифици-

рованными пектинами, из них наилучшей желирующей способностью обладают образцы гелей из аронии черноплодной и брусники обыкновенной.

Реологические показатели гелей пектина (вязкость, упругость и плотность) подтвердили приемлемые технологические свойства исследуемых образцов пектинов, способных заменить дорогостоящий импортный пектин, произведенный из цитрусовых корочек и яблочных выжимок.

Опытные образцы пектина, полученные из вторичных сырьевых ресурсов ягодного сырья Алтая, можно рекомендовать к внедрению в пищевое производство для получения качественных пищевых продуктов, отвечающих требованиям нормативной документации.

Литература

1. Болдырева Т.А., Аверьянова Е.В. Изучение возможности использования ягодного сырья в качестве источника пектиновых веществ // Ломоносовские чтения на Алтае: фундаментальные проблемы науки и образования: сб. науч. ст. междунар. конф. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2015. – С. 1289–1292.
2. ГОСТ 29186-91. Пектин. Технические условия. Введ.1993-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 2014. – 15 с.
3. Хабаров С.Н., Шелепов В.Г. Научное обеспечение сельского хозяйства и перерабатывающей промышленности Алтайского края // Пища. Экология. Качество: тр. IX Междунар. науч.-практ. конф. (г. Краснообск, 11–12 сентября 2012 г.). – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. – С. 3–7.
4. Аналитическая информация о развитии отраслей Управления Алтайского края по пищевой, перерабатывающей, фармацевтической промышленности и биотехнологиям. – URL: <http://www.ffprom22.ru/industry/>.
5. Информация Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному

надзору РФ «Сведения об образовании, использовании, обезвреживании, транспортировании и размещении отходов производства и потребления по форме 2-ТП (отходы), систематизированные по видам отходов и классам опасности отходов для окружающей среды» за 2013–2015 гг. – URL: <http://www.gosnadzor.ru/opendata/>.

Литература

1. Boldyreva T.A., Aver'janova E.V. Izuchenie vozmozhnosti ispol'zovanija jagodnogo syr'ja v kachestve istochnika pektinovyh veshhestv // Lomonosovskie chtenija na Altae: fundamental'nye problemy nauki i obrazovanija: sb. nauch. st. mezhdunar. konf. – Barnaul: Izd-vo Alt. un-ta, 2015. – S. 1289–1292.
2. ГОСТ 29186-91. Пектин. Технические условия. Введ.1993-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 2014. – 15 с.
3. Habarov S.N., Shelepov V.G. Nauchnoe obespechenie sel'skogo hozjajstva i pererabatyvajushhej promyshlennosti Altajskogo kraja // Pishha. Jekologija. Kachestvo: tr. IX Mezhdunar. nauch.-prakt. konf. (g. Krasnoobsk, 11–12 sentjabrja 2012 g.). – Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, 2012. – S. 3–7.
4. Analiticheskaja informacija o razvitii otraslej Upravlenija Altajskogo kraja po pishhevoj, pererabatyvajushhej, farmacevticheskoj promyshlennosti i biotehnologijam. – URL: <http://www.ffprom22.ru/industry/>.
5. Informacija Federal'noj sluzhby po jekologicheskomu, tehnologicheskomu i atomnomu nadzoru RF «Svedenija ob obrazovanii, ispol'zovanii, obezvrezhivanii, transportirovanii i razmeshhenii othodov proizvodstva i potreblenija po forme 2-TP (othody), sistematizirovannye po vidam othodov i klassam opasnosti othodov dlja okruzhajushhej sredy» za 2013–2015 gg. – URL: <http://www.gosnadzor.ru/opendata/>.