

**ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЙ ТА СТВОРЕННЯ НОВИХ ПРОДУКТІВ
У ХАРЧОВІЙ, ХЛІБОПЕКАРСЬКІЙ І КОНДИТЕРСЬКІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ**

УДК 664.856:[602.6:664.29]:[547.56:54-126]-035.2:577.152.1

**РОЗРОБКА СПОСОБУ ОДЕРЖАННЯ ПРОДУКТІВ ІЗ БІОХІМІЧНО
МОДИФІКОВАНИХ ПЕКТИНОВИХ РЕЧОВИН
ПОЛІФЕНОЛАМИ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ
DEVELOPMENT OF METHOD OF RECEIPT OF JELLY PRODUCTS
FROM THE BIOCHEMICALLY MODIFIED PECTIN SUBSTANCES
POLYPHENOLS OF PLANT RAW MATERIALS**

**Безусов А. Т., д-р техн. наук, професор, Нікітчина Т. І., канд. техн. наук, доцент,
Саркісян Г. О., канд. техн. наук, доцент
Одеська національна академія харчових технологій, м. Одеса
Bezusov A. T., Nikitchina T. I., Sarkisyan A. O.
Odessa National Academy of Food Technologies, Odessa, Ukraine**

Copyright © 2016 by author and the journal "Scientific Works".

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Розроблено спосіб виробництва желейних продуктів з використанням кверцетину рослинної сировини адсорбованого на поверхні високометоксильованих і низькометоксильованих пектинових речовин і ферменту пероксидази кореня хрону і редьки чорної. Встановлено оптимальні умови екстракції кверцетину з рослинної сировини та визначено умови сорбційної здатності поліфенолів на пектинових речовинах.

Визначені умови драглетування модельних розчинів пектинових речовин і плодоовочевої сировини на основі полісахаридно-фенольного комплексу в присутності ферменту пероксидази з екстрактів кореня хрону і редьки чорної.

Встановлено, що варіюючи різні фактори на стадії полімеризації пектин—кверцетин, можна отримувати агрегації з різною сорбційною здатністю. Отриманий полісахаридно—фенольний комплекс досліджували на утворення желеподібних структур в присутності ферменту пероксидази з екстрактів кореня хрону і редьки чорної, за рахунок окислення і конденсації поліфенольних речовин — кверцетину, адсорбованого на поверхні молекули пектину, з утворенням між ними перехресних зв'язок бічних ланцюгів. Використовуючи різне співвідношення сировини і розчину ферменту, досліджений їх взаємний вплив на процес драглетування. В результаті проведених досліджень показано, що цей біохімічний процес призводить до прискорення окиснення хімічних зв'язків — донорів водню — кверцетину, перекисом водню. Кверцетин набуваючи підвищеної поверхневої активності в результаті окислення, взаємодіє між собою, утворюючи олігомери, які за рахунок високої адсорбційної здатності до сорбування на поверхні пектинових речовин сировини і утворює перехресні зв'язки молекул пектину з утворенням желейною структури.

The method of manufacturing jelly products using meletin of vegetable raw materials adsorbed on the surface of high- and low-methoxylated pectin substances and ferment of peroxidase of horseradish and black-radish has been developed. Optimum conditions of meletin extraction from vegetable raw materials have been established and conditions of sorption ability of polyphenols on pectin substances have been determined. Gelatin forming qualities of model solutions of pectin substances and vegetable and fruit raw materials on the basis of polysaccharidic—phenol complex with ferment of peroxidase of horseradish and black-radish extracts have been estimated. It has been determined that by modifying different factors on the phase of polymerization of pectin and meletin aggregations with different sorption ability can be obtained. The derived polysaccharidic—phenol complex has been examined for generation of jellylike structures with ferment of peroxidase of horseradish and black-radish extracts due to oxidation and condensation of polyphenol substances such as meletin adsorbed on the surface of pectin molecule with crisscross links of side chains formed between them. Using different ratios of raw materials and ferment solution, their mutual impact on the process of gelatin formation has been researched. As a result, the research has shown that biochemical process leads to acceleration of oxidation of chemical links — hydrogen donors — of meletin with hydrogen peroxide. By obtaining high surface activity as a result of oxidation, meletin reacts forming oligomers that adsorb on the surface of pectin substances and form crisscross links of pectin molecules with formation of jelly structure due to high adsorptive ability.

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЙ ТА СТВОРЕННЯ НОВИХ ПРОДУКТІВ У ХАРЧОВІЙ, ХЛІБОПЕКАРСЬКІЙ І КОНДИТЕРСЬКІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ

Ключові слова: драглі, модифіковані пектинові речовини, кверцетин, плодоовочева сировина, пероксидаза.
Key words: jelly, modified pectin, quercetin, vegetables raw, peroxidase.

Здатність пектинових речовин утворювати драглі залежить від їх молекулярної маси, ступеня етерифікації. В залежності від ступеня етерифікації (с. е.) пектинові речовини класифікують на високометоксильовані (ВПР) із с. е. не менше 50 % та низькометоксильовані (НПР) — с. е. не більше 50 %. Для них умови утворення драглів різні. ВПР утворюють драглі тільки при вмісті цукру в суміші більше 60 % та рН 2,8...3,2. НПР можуть утворювати драглі без цукру у широкому інтервалі рН 4...7, але обов'язково в присутності іонів багатовалентних металів, частіше використовують солі кальцію.

Існує третій механізм драглеутворення, в якому тривимірна сітка утворюється за рахунок зшивання молекул полігалактуронана окисненими поліфенолами в присутності окисних ферментів (пероксидаза). В природі існують пектинові речовини до складу яких входять поліфеноли. В буряковому пектині це ферулова кислота. Драглі утворюються в широкому інтервалі рН та не залежать від масової частки цукру [1, 2].

Нами встановлено можливість реалізації цього способу драглеутворення шляхом модифікації ВПР і НПР з фенольними сполуками на прикладі кверцетину.

Мета роботи полягала в модифікації яблучних і цитрусових пектинових речовин шляхом зшивання їх із поліфенолами іншої рослинної сировини для одержання желейних продуктів за присутності пероксидази хрону та редьки чорної.

У якості поліфенольної компоненти використовували кверцетин. Кверцетин — поширений природний антіоксидант, який відноситься до групи біофлавоноїдів і міститься у більшості рослин [3]. Особливістю кверцетину є його нерозчинність у холодній воді і добра розчинність у гарячій. При охолодженні розчину, який містить кверцетин, він випадає у осад або адсорбується на твердій поверхні (пектинових речовинах).

Флавоноли кверцетину (насамперед глікозиди), найбільш поширені представники флавоноїдів, присутні у багатьох продуктах (ягоди, яблука, виноград, цибуля і цибуля—шалот, чай, томати), а також в насінні, горіхах, окремих зернових культурах, квітах і листі садових і лікарських рослин [4, 5].

У цибулевому лушпинні кристали голчасті, блідо-жовті, розташовані рядами уздовж жилок. Тобто мають вільну кристалічну форму, яка легко розчинна у воді, що відрізняє його від інших крашою біодоступністю.

Загальний вміст поліфенольних речовин визначали методом Фоліна—Деніса, який оснований на окисненні поліфенолів із утворенням забарвлених з'єднань у лужному середовищі [6]. Для порівняння ефективності різних способів екстракції проводили екстрагування дистильованою водою із температурою від 20 °С до 95 °С впродовж 60 хв (рис. 1).

Встановлено, що оптимальними умовами є: екстрагування за температури 95 °С; співвідношення з екстрагентом — 1:2; тривалість 20 хвилин за умови значного подрібнення сировини.

Зв'язування кверцетину із пектиновими речовинами може проходити як на чистих пектинових розчинах так і на пектинових речовинах фруктово—овочевої сировини або напівфабрикатах: яблучне, морквяне, томатне пюре, яке змішують із розчином кверцетину.

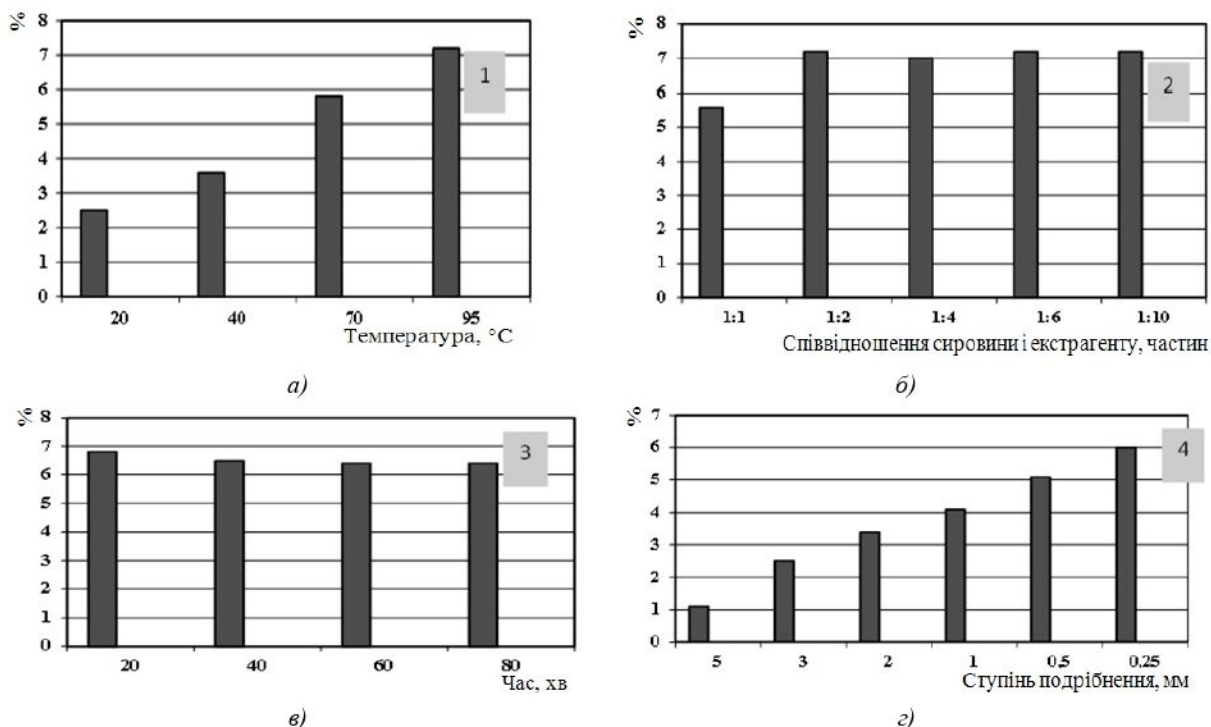
Сорбцію кверцетину на яблучному, цитрусовому пектині та фруктово—овочевому пюре здійснювали шляхом нагрівання заздалегідь промитого холодною водою лушпиння цибулі при визначених оптимальних умовах екстрагування. Екстракт кверцетину проціджували, охолоджували до 40 °С та додавали до порошків яблучного, цитрусового пектину та плодоовочевих напівфабрикатів з метою одержання пектинових сумішей з масовою часткою не менше 1 %. Ретельно перемішували протягом однієї години до встановлення сорбційної рівноваги та охолоджували до +5 °С (рис. 2). Зниження температури сприяє зменшенню розчинності кверцетину та утворенню полімеризаційного комплексу із пектином через водневі зв'язки завдяки наявності у молекулі кверцетину гідроксильних груп.

На наступному етапі досліджували залежність ступеня сорбції кверцетину від рН. Для створення необхідної кислотності середовища до розчину пектин—поліфенол додавали соляну кислоту та гідроксид натрію. Характер рН—залежності (рис. 3) свідчить, що кверцетин має селективну сорбцію. Максимальний ступінь агрегації спостерігається в діапазоні рН < 5, із збільшенням рН сорбція зменшується прямо пропорційно зменшенню кількості недисоційованих молекул кверцетину у розчині.

Таким чином, одержані результати вказують на те, що варіюючи різними факторами на стадії полімеризації пектин—кверцетин, можна одержувати агрегації з різною сорбційною здатністю.

Для одержання екстрактів ферменту пероксидази з кореня хрону та редьки чорної їх піддавали стандартному очищенню, подрібненню та екстрагували водним розчином із рН від 5 до 7 та за температури від 5 °С до 45 °С. Аналіз одержаних даних показує значне коливання активності пероксидази кореня хрону та редьки чорної екстрагованої за температури 37 °С та 45 °С. Оптимальні умови екстрагування пероксидази для обох видів сировини: рН від 6,2 до 6,6 та температура не вище 30 °С.

**ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЙ ТА СТВОРЕННЯ НОВИХ ПРОДУКТІВ
У ХАРЧОВІЙ, ХЛІБОПЕКАРСЬКІЙ І КОНДИТЕРСЬКІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ**



а) — температура екстрагування; б) — співвідношення сировини і екстрагенту при 95 °С; в) — час екстрагування при 95 °С; г) — ступінь подрібнення сировини

Рис. 1 — Вплив умов екстрагування на вихід поліфенолів (%) із лушпиння цибулі

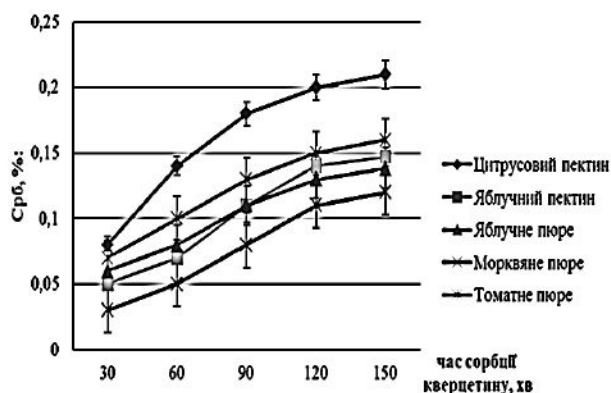


Рис. 2 — Тривалість кореляційної сорбції кверцетину на пектині сировини при +5 °С

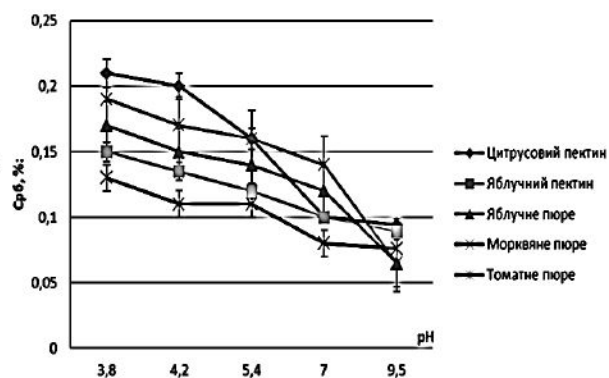


Рис. 3 — Залежність ступеня сорбції кверцетину від рН на пектині сировини: τ = 2 год; t = + 5 °С

Одержаний полісахаридно—фенольний комплекс досліджували на утворення драглеподібних структур у присутності ферменту пероксидази з екстрактів кореня хропу та редьки чорної, за рахунок окиснення та конденсації поліфенольних речовин — кверцетину, адсорбованого на поверхні молекули пектину, з утворенням між ними перехресних зв'язок бічних ланцюгів, що формує желеподібну структуру. Використовуючи різні співвідношення сировини і розчину ферменту, досліджували їх взаємний вплив на процес драглеутворення (рис. 4).

Висновок. Таким чином, в результаті проведених нами досліджень впливу поліфенольних речовин — кверцетину цибулевого лушпиння на зміну драглеутворюючої здатності пектинових речовин плодовоовочевої сировини в присутності пероксидази показало, що цей біохімічний процес призводить до прискорення окиснення хі-

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЙ ТА СТВОРЕННЯ НОВИХ ПРОДУКТІВ У ХАРЧОВІЙ, ХЛІБОПЕКАРСЬКІЙ І КОНДИТЕРСЬКІЙ ПРОМИСЛОВІСТІ

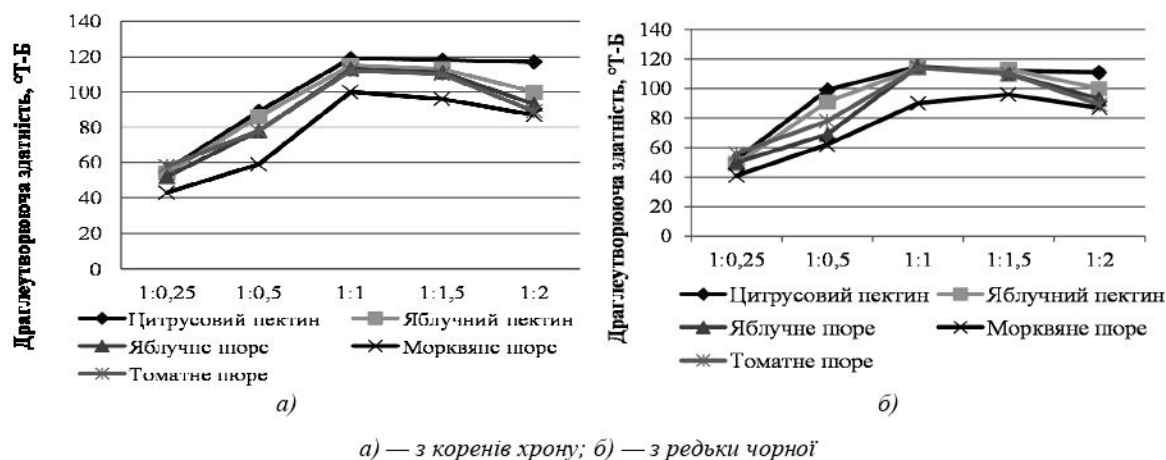


Рис. 4 — Драглеутворююча здатність полісахаридно—фенольного комплексу у присутності екстракту пероксидази кореня хрону та редьки чорної при різному співвідношенні сировини і розчину ферменту

мічних сполук — донорів водню — кверцетину, перекисом водню. Кверцетин набуваючи підвищену поверхневу активність в результаті окиснення, взаємодіє між собою, утворюючи ди-, три- та олігомери, які за рахунок високої адсорбційної здатності сорбуються на поверхні пектинових речовин сировини та утворюють перехресні зшивання молекул пектину із утворенням желейної структури. Такий спосіб драглеутворення пектинових речовин дозволяє створити технології із використанням вітчизняної плодоовочевої сировини, як джерела природного пектину, поліфенольних сполук та біокатализаторів.

Література

- Дьяконова, А. К. Структурообразователи в производстве консервированных продуктов [Текст]: Монография / А. К. Дьяконова, А. Т. Безусов. — Одесса: «Optimum», 2006. — 249 с.
- Безусов, А. Т. Влияние степени окисленности полифенольных веществ на гелеобразующую способность пектина [Текст] / А. Т. Безусов, А. К. Дьяконова, А. П. Бочковский // Научные работы ОНАХТ. — 2008. — Т. 2. № 34. — С. 98 — 101.
- Беликов, В. Г. Фармацевтическая химия [Текст]: учеб. в 2 ч. / В. Г. Беликов. — 3-е изд., перераб. и доп. — Пятигорск: Изд-во Пятигор. гос. фармацев. акад., 2003. — Ч. 2: Специальная фармацевтическая химия. — 545 с.
- Molinelli, A. Advanced Solid Phase Extraction Using Molecularly Imprinted Polymers for the Determination of Quercetin in Red Wine [Text] / A. Molinelli, R. Weiss, B. Mizaikoff // J. Agric. Food. Chem. — 2002. — 50 (7). — P. 1804–10808.
- Нечипоренко, Н. А. Результаты изучения коллекции хрена и спаржи [Текст] / Н. А. Нечипоренко, Н. С. Эммерих, Н. А. Корчемная // Тр. по прикл. ботанике. — 1977. — Т. 60. — № 3. — С. 153–160.
- Ермаков, А. И. Методы биохимического исследования растений [Текст]: монография / А. И. Ермаков, В. В. Арасимович, Н. П. Ярош и др; Под ред. А.И. Ермакова. — 3-е изд., перераб. и доп. — Л.: Агропромиздат. Ленингр. отд-ние, 1987. — 430 с.

References

- Djakonova, A. K., Bezusov A. T. (2006). Strukturnoobrazovateli v proizvodstve konservirovannykh produktov. Monografiya. Odessa: «Optimum», 249.
- Bezusov, A. T., Djakonova, A. K., Bochkovskij, A. P. (2008) Vlijanie stepeni okislennosti polifenolnykh veshhestv na geleobrazujushhuyu sposobnost pektina. Nauchni pratsi ONAHT, 2 (34), 98–101.
- Belikov, V. G. (2003). Farmaceuticheskaja himija]: ucheb. v 2 ch. 3-e izd., pererab. i dop. Ch. 2: Special'naja farmaceuticheskaja himija. Pjatigorsk, Izd-vo Pjatigor. gos. farmac. akad., 545.
- Molinelli, A. Weiss R., Mizaikoff, B. (2002) Advanced Solid Phase Extraction Using Molecularly Imprinted Polymers for the Determination of Quercetin in Red Wine. J. Agric. Food. Chem. 50 (7), 1804–10808.
- Nechiporenko, N. A., Jemmerih, N. S., Korchemnaja, N. A. (1977). Rezultaty izuchenija kolekcii hrena i sparzhi. Tr. po prikl. botanike. 3, 153–160.
- Ermakov, A. I., Arasimovich, V. V., Jarosh, N. P. i dr. (1987). Metody biokhimicheskogo issledovanija rastenij: monografiya, 3-e izd., pererab. i dop. Leningrad, Agropromizdat. Leningr. otd-nie, 430.