ISSN 2074-9414 (Print)
ISSN 2313-1748 (Online)

https://doi.org/10.21603/2074-9414-2024-3-2522
https://elibrary.ru/RYVLBW

Оригинальная статья
https://fptt.ru

Изменение состава пектиновых веществ при замораживании и хранении растительной продукции

О. Н. Румянцева

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию: 19.01.2024
Принята после рецензирования: 16.02.2024
Принята к публикации: 05.03.2024

О. Н. Румянцева: rumiantseva@itmo.ru;
https://orcid.org/0000-0003-2032-6617

© О. Н. Румянцева, 2024

Аннотация.
Производство и потребление замороженных растительных продуктов в последние годы продолжает увеличиваться. Перед производителями стоит задача разработки технологий замораживания овощной и плодово-ягодной продукции с оптимальными органолептическими свойствами и сохранением максимального количества биологически активных веществ. Важными структурными и влагосвязывающими компонентам растительных клеток, влияющими на их устойчивость при воздействии высоких и низких температур, являются пектиновые вещества. Цель данной работы заключалась в исследовании влияния бланширования и различных методов замораживания на состав пектиновых веществ при длительном хранении плодов и овощей.
Объекты исследования – скорцонера, овсяный корень, кольраби, яблоки и сливы. В ходе исследования проводили бланширование, воздушное (естественная, искусственная конвекция, флюидизация) и иммерсионное (смесь воды, этилового спирта, сахарозы, хлорида натрия) замораживание при температурах –24, –35 °С. Замороженные образцы растительной продукции хранили в герметичной упаковке при –18 °С в течение 7–12 мес. Колориметрическим карбазольным методом определяли полученные экстракцией водорастворимый пектин, промежуточную фракцию, протопектин. Качественный анализ проводили методом ИК-спектроскопии.
Результаты свидетельствовали о том, что бланширование снижало содержание пектинов в овощах на 2–10 %, яблоках на 18–21 %. Флюидизация и иммерсионное замораживание оказывали наименьшее повреждающее действие на пектины. Наибольшие потери протопектина выявлены при замораживании в воздушной среде с естественной конвекцией. При хранении максимальные потери пектинов установлены в овсяном корне (–24 °С, естественная воздушная конвекция 66 %), наименьшие – в кольраби (–24 °С, ледяная среда 9 %). Выявлено, что чем больше влагосодержание тканей в нативном состоянии, тем меньше потери пектиновых веществ к концу холодильного хранения. Проведена идентификация полос поглощения пектиновых веществ в замороженных скорцонере и овсяном корне.
На потери пектиновых веществ оказывали влияние влагосодержание тканей, процесс бланширования и способ замораживания. После замораживания всех образцов были выявлены потери протопектина и увеличение промежуточной фракции. Интенсификация процесса замораживания положительно влияет на содержание пектинов при длительном хранении, однако хранение более 6 мес. приводит к значительным фракционным изменениям и потерям пектиновых веществ.

Ключевые слова. Растительные продукты, пектиновые вещества, замораживание, бланширование, ИК-спектры, качество

Финансирование. Работа выполнена на базе Университета ИТМО (ранее в Санкт-Петербургском государственном университете низкотемпературных и пищевых технологий) по результатам многолетних исследований под руководством д.т.н., профессора Валентины Степановны Колодязной.

Для цитирования: Румянцева О. Н. Изменение состава пектиновых веществ при замораживании и хранении растительной продукции // Техника и технология пищевых производств. 2024. Т. 54. № 3. С. 495–507. https://doi.org/10.21603/2074-9414-2024-3-2522

https://doi.org/10.21603/2074-9414-2024-3-2522
https://elibrary.ru/RYVLBW

Original article
Available online at https://fptt.ru/en

Pectin Changes during Freezing and Storage of Plant Products

Olga N. Rumiantceva

ITMO University, St. Petersburg, Russia

Received: 19.01.2024
Revised: 16.02.2024
Accepted: 05.03.2024

Olga N. Rumiantceva: rumiantseva@itmo.ru; https://orcid.org/0000-0003-2032-6617

© O.N. Rumiantceva, 2024

Abstract.
To keep up with the growing demand, producers of frozen plant products have to develop new freezing technologies that would preserve the sensory and biological properties of fruits and vegetables. Pectins are important structural and moisture-binding components of plant cells that improve their stability at high and low temperatures. The research objective was to study the effect of blanching and various freezing methods on the composition of pectin substances during long-term storage of fruits and vegetables.
The research featured scorzonera, salsify, kohlrabi, apples, and plums. The freezing modes included two temperature modes (–24 and –35°C) and three freezing methods, i.e., blanching, air-freezing represented by natural air-freezing, artificial convection, and fluidization, and immersion in a mix of water, ethyl alcohol, sucrose, and sodium chloride. The frozen samples were stored in sealed bags at –18°C for 7–12 months. The water-soluble pectin, intermediate fraction, and protopectin obtained by extraction were determined using the colorimetric carbazole method. The qualitative analysis relied on infrared spectroscopy.
Blanching reduced the pectin content by 2–10% in vegetables and by 18–21% in apples. Fluidization and immersion freezing had the least damaging effect on pectins. Air-freezing with natural convection caused the greatest damage to protopectin. During storage, the maximal loss of pectins (66%) occurred in the salsify sample subjected to natural air convection at –24°C. The least damage (9%) was detected in the kohlrabi sample frozen at –24°C in ice environment. A higher moisture content in the native state correlated with minimal losses of pectins by the end of refrigerated storage. The research also included identification of absorption bands for pectic substances in frozen scorzonera and salsify.
In this study, pectin content depended on moisture content in tissues, blanching process, and freezing method. All frozen samples demonstrated losses of protopectin and an increase in the intermediate fraction. An intense freezing process had a positive effect on the pectin content during long-term storage. However, after six months of storage, the samples demonstrated significant fractional changes and pectin losses.

Keywords. Plant products, pectin substances, freezing, blanching, infrared spectra, quality

Funding. The research was carried out on the premises of the ITMO University (formerly at the St. Petersburg State University of Low Temperature and Food Technologies) and show the results of long-term studies under the supervision of Dr. Valentina S. Kolodyaznaya.

For citation: Rumiantceva ON. Pectin Changes During Freezing and Storage of Plant Products. Food Processing: Techniques and Technology. 2024;54(3):495–507. (In Russ.). https://doi.org/10.21603/2074-9414-2024-3-2522

Введение

Мировой объем рынка замороженных фруктов и овощей в 2023 г. составил 4,31 млрд долл. США, и по прогнозам специалистов к 2033 г. рынок замороженных растительных продуктов удвоится [1].

Растущий рынок ставит задачу разработки технологий замораживания овощных и плодово-ягодных культур высокого качества с максимальным содержанием биологически активных веществ, пониженной энергетической ценностью и оптимальными органолептическими свойствами. При построении моделей развития низкотемпературной отрасли необходимо учитывать лимитирующие экологические факторы с учетом целей устойчивого развития и движения к углеродной нейтральности [2].

В связи с запуском мировой инициативы «Переход к –15 °C» изучение качества замороженных продуктов при различных условиях замораживания и хранения становится особенно актуальным [3].

Для производства замороженной растительной продукции высокого качества необходимо проведение многофакторных исследований, влияющих на обратимость процесса замораживания, таких как: параметры тепловой обработки, скорость замораживания, характер

кристаллообразования и локализации льда, химический состав и структура ткани, вязкость протоплазмы, проницаемость клеточных мембран и др.

Для продуктов растительного происхождения с высокой ферментативной активностью, особенно овощей, необходимо применение предварительной обработки перед замораживанием для инактивации тканевых ферментов. В настоящее время самым распространенным промышленным способом предварительной тепловой обработки перед замораживанием является бланширование в воде, растворах кислот и солей, или обработка паром.

Тепловая денатурация белковых веществ под действием высоких температур приводит к инактивации большей части тканевых ферментов, в частности ферментов класса оксидоредуктаз. Инактивация ферментов положительно влияет на качественный состав растительных продуктов при дальнейшем замораживании и хранении. Однако при воздействии высоких температур изменяется количество свободной влаги в тканях, а также происходят потери компонентов химического состава продуктов в среду для бланширования.

Многочисленные исследования свидетельствуют о том, что одной из основных причин необратимых изменений растительных продуктов при замораживании является нарушение нативной структуры тканей вследствие негативного влияния повышенных и пониженных температур, фазового превращения воды в лед. Изменения в структуре плодов и овощей при замораживании носят неспецифический характер в отношении общих закономерностей клеточной организации [4–6].

На качество замороженного продукта существенно влияют технологические режимы замораживания, определяющие процессы кристаллообразования в растительных тканях. Характер кристаллообразования зависит от многих факторов, таких как количество свободной и связанной воды, концентрации растворенных веществ в клетке, степени гидратации белков, а также состояния клеточных оболочек тканей, в том числе количественного и фракционного состава пектиновых веществ [7, 8].

Пектиновые вещества являются важнейшими биохимическими компонентами растительной клетки. Пектины наряду с целлюлозой и гемицеллюлозой составляют основу структуры клеточной стенки, которая выполняет формообразовательную функцию, регулирует водообмен и защищает протопласт от неблагоприятных воздействий [9, 10].

Пектиновые вещества являются сильно гидрофильными соединениями, способными адсорбировать до пятнадцатикратного по весу количество воды. В природе гидрофильные свойства пектиновых веществ служат для регулирования водного режима растений. При замораживании пектиновые вещества активно участвуют в гелеобразовании, что увеличивает способность растительной ткани удерживать влагу и повышает обратимость процесса замораживания [11].

При проведении процессов предварительной обработки и замораживания растительного сырья меняется как общее содержание пектиновых веществ, так и их фракционный состав и физико-химические свойства.

В настоящее время считается, что пектины находятся в растениях в трех формах: водорастворимый пектин – водорастворимые частично этерифицированные (степень этерификации 20–90 %) пектиновые кислоты; промежуточная фракция с пониженной растворимостью в воде, содержащая пектиновые и пектовые кислоты, а также их соли, и нерастворимый протопектин – Ca-Mg соли пектиновой кислоты.

Водорастворимый пектин, содержащийся главным образом в клеточном соке растений, является веществом кислотного характера и обладает свойствами коллоидов. Протопектин, наряду с целлюлозой и гемицеллюлозой, составляет основу клеточной стенки растений и представляет собой сложный органический комплекс водорастворимого пектина, связанного с веществами клеточных стенок: полигалактуроновой кислотой, целлюлозой, гемицеллюлозой, галактозой, арабинозой и ксилозой. Считается, что протопектин образует многовалентные ионные мостиковые связи через ионы кальция и магния между карбоксильными группами полигалактуроновой кислоты ($C_5H_7O_4COOH$).

Нерастворимая в воде фракция пектиновых веществ под действием ферментов может подвергаться гидролизу с образованием водорастворимого пектина, пектовых и пектиновых кислот с отщеплением галактуроновой, уксусной кислот, метилового спирта, а также целлюлозы и гемицеллюлозы, входящих в комплекс с протопектином. Ферментативный гидролиз катализируют пектинэстераза, эндополигалактуроназа, экзополигалактуроназа; не гидролитическое расщепление пектиновых веществ катализируют ферменты из класса лиаз-пектин-транс-элиминазы [12, 13].

Гидролиз протопектина происходит поэтапно: на первом этапе протопектин расщепляется на нерастворимый компонент (арабан и клетчатка) и водорастворимый пектин под действием протопектиназы, на следующем этапе водорастворимый пектин под влиянием пектазы и пектиназы распадается до низкомолекулярных фракций, вплоть до свободной галактуроновой кислоты.

Изменения в составе пектиновых веществ также могут происходить и под воздействием окислительной системы растительных тканей, возможно, разрушение пектина совместным действием аскорбиновой кислоты и органических перекисей [14].

Растворимый пектин, пектиновые и пектовые кислоты могут подвергаться дальнейшему гидролизу с образованием мелких фрагментов полимерной цепи из остатков D-галактуроновой кислоты.

Структура пектиновых веществ и их изменение в процессе замораживания влияют на состав и свойства замороженных растительных продуктов, такие как вкус и консистенция, а также на влагоотдачу, что особенно важно при проведении дефростации [15].

Таким образом, целью исследования являлся анализ изменения пектиновых веществ при различных режимах предварительной тепловой обработки, замораживания и длительного хранения растительных продуктов.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования были выбраны пектиновые вещества овощных и плодовых культур с различными видами растительных тканей (корнеплоды, стеблеплоды, косточковые и семечковые плоды), с различными способами предварительной обработки, замораживания в воздушной и в жидких средах при длительном хранении. Данные по пектиновым веществам были получены в результате многолетних исследований (О. Н. Румянцева, Д. А. Перегудова, В. Н. Соколов, С. С. Дерябина) в Университете ИТМО (ранее Санкт-Петербургском государственном университете низкотемпературных и пищевых технологий) под руководством д-р.техн.наук, профессора Валентины Степановны Колодязной, в том числе в рамках международного проекта Европейского Союза 1C 15 CT98 0912 “Development of a Novel Cost-effective Technology for Individual Quick Freezing of foods by Hydrofluidisation (HyFloFreeze)” [16–18].

В работе изучался состав и динамика содержания пектиновых веществ в овощных и плодовых культурах:
– корнеплоды скорцонеры (*Scorzonera hispanical*) сорт *Annual giant elite* и овсяного корня (*Tragopogon porrifolus*), сорт *Mammouth atergrosse racine* – многолетние растения семейства Астровых;
– стеблеплоды кольраби (вид *Brassica oleracae var. gongiloides*) – семейство Капустных;
– плоды яблок осенних сортов (Китайка, Душистое, Штрифель);
– плоды сливы – сорт Стенлей.

В работах О. Н Румянцевой, Д. А. Перегудовой, В. Н. Соколова, С. С. Дерябиной определено содержание сухого вещества в растительных тканях: корнеплоды скорцонеры – 19 %, корнеплоды овсяного корня – 25 %, стеблеплоды кольраби – 10,5 %, плоды яблок – 14 %, плоды сливы – 13 %.

Для исследования корнеплоды скорцонеры и овсяного корня, стеблеплоды кольраби, плоды яблок резались на кубики, сливы резались на половинки и удалялись косточки. Для растительных тканей с высокой активностью окислительных ферментов проводили бланширование при следующих режимах: кольраби – в воде при температуре 99 ± 1 °С в течение 1,5 мин., скорцонера и овсяный корень в 0,2 % растворе лимонной кислоты при температуре 99 ± 1 °С в течение 3 и 6 мин., яблоки – при температуре 95 ± 1 °С в 0,5 % растворе лимонной кислоты в течение 2 мин.

Замораживание проводили следующими способами:
– скорцонера, овсяный корень – в воздушной среде: в монослое при температуре замораживания –24 °С, во флюдизационном аппарате (лабораторный стенд) при температуре –35 °С и скорости воздуха 3 м/с;
– кольраби – при температуре –24 °С в воздушной среде и методом погружения в ледяную суспензию, состоящую из воды, этилового спирта, сахарозы и хлорида натрия в соотношениях 59:26:10:5 при свободном движении;
– яблоки – при температуре –24 и –35 °С в воздушной среде при движении воздуха 4 м/с;
– сливы – при температуре –24 °С в монослое россыпью в условии естественной конвекции воздуха, а также методом погружения в жидкий хладоноситель, состоящий из воды, этилового спирта и сахарозы в соотношении 55:20:25 соответственно.

Объекты замораживали до среднеобъемной конечной температуры –18 °С при всех вариантах обработки и хранили при этой температуре в герметичной упаковке в течение 7–12 мес.

Качественное и количественное определение содержания фракций пектиновых веществ.

Определение пектиновых веществ в растительных объектах проводили в свежих образцах, после проведения бланширования, непосредственно после проведения замораживания и в процессе длительного хранения.

Поскольку нельзя четко провести разграничение пектиновых веществ по растворимости, было принято, что водорастворимый пектин экстрагируется водой, промежуточная фракция с пониженной растворимостью в воде – соляной кислотой и ацетатом натрия, нерастворимый протопектин – щёлочью.

Выделение пектиновых веществ проводилось по методу М. П. Филиппова – в мягких условиях при 45 °С водой, 0,01н раствором соляной кислоты и 0,25М ацетатом натрия, при 20 °С – 0,1н раствором едкого натрия [19].

После получения трех фракций, содержащих пектиновые вещества, использовался колориметрический карбазольный метод с измерением интенсивности окраски на колориметре фотоэлектрическом концентрационном КФК-2 (Россия).

Качественное изучение молекулярного химического состава биологических объектов проводили методом ИК-спектроскопии.

В работе использовался спектрометр SPECORD (Германия) с охватом средней инфракрасной области с длиной волны 2,5…25 мкм (волновое число – 4000…400 см$^{-1}$). Для подготовки образцов выделяли фракции пектиновых веществ с помощью экстракции, затем наносили исследуемый материал на оптический элемент с соблюдением постоянства размеров и проводили сушку внутреннего слоя под вакуумом. Для анализа спектров пектиновых веществ применяли метод базисных линий. Сравнение спектров проводили по относительным оптическим плотностям характеристических частот поглощения.

Эксперименты проводили в трехкратной повторности, данные обрабатывали методом математической

статистики с нахождением доверительного интервала при вероятности 0,95 с использованием стандартных компьютерных программ. На рисунках приведены средние арифметические значения изучаемых показателей и доверительный интервал.

Результаты и их обсуждение

Для изучения изменений общего количества и состава пектиновых веществ при длительном хранении с различными методами предварительной обработки и замораживания рассматривались растительные продукты с различными характеристиками – корнеплоды, стеблеплоды, семечковые и косточковые плоды.

Проводили анализ по следующим показателям: протопектин, водорастворимый пектин, промежуточная фракция, сумма пектиновых веществ.

Исследование динамики пектиновых веществ при применении классических способов бланширования и замораживания с естественной конвекцией при температуре –24 °С и в кипящем слое при температуре –35 °С проводили в корнеплодах скорцонеры и овсяного корня (рис.1).

При бланшировании и замораживании корнеплодов скорцонеры и овсяного корня наблюдалось незначительное снижение количества пектиновых веществ, при этом происходило уменьшение протопектина и увеличение содержания промежуточной и растворимой фракции. Характер изменений обусловлен в первую очередь скоростью процесса замораживания. Общее содержание пектиновых веществ уменьшалось при бланшировании на 2–3 %, при медленном замораживании: овсяный корень – на 10 %, скорцонера – на 6 %, при быстром замораживании: овсяный корень – на 2 %, скорцонера – на 3 %.

Характер изменения протопектина является более существенным. Тепловая обработка оказывает меньшее воздействие по сравнению с процессом замораживания. Потери протопектина после проведения бланширования и при медленном и быстром замораживании составили: скорцонера 54 и 46 %; овсяный корень 34 и 9 % соответственно.

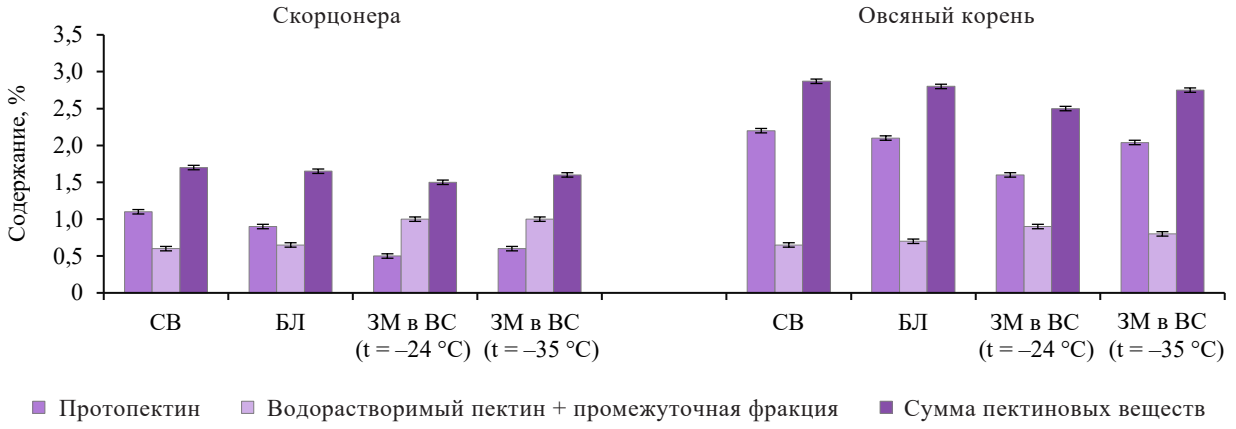
В процессе хранения корнеплодов (рис.2) содержание пектиновых веществ уменьшалось за счет снижения состава всех фракций. К 7-му мес. хранения потери пектиновых веществ в зависимости от способа замораживания составили: скорцонера 52–55 %, овсяный корень 51–66 %.

Важно изучение не только количественных характеристик пектиновых веществ, но и качественных. ИК-спектроскопия позволяет не только идентифицировать химические вещества, но и устанавливать наличие связей и присутствие различных групп атомов в молекуле.

Пектиновые вещества растений содержат разнообразные функциональные группы: кислые соли полигалактуроновой кислоты, нейтральные полисахариды, ацетилированные гидроксильные группы т. п. Идентификацию пектиновых веществ проводили по ИК-спектрам методом сопоставления полос поглощения в сравнении с пектиновыми соединениями известной структуры.

В работе изучались спектры трех фракций пектиновых веществ (водорастворимый пектин, промежуточная фракция и протопектин) корнеплодов овсяного корня и скорцонеры в свежем, замороженном виде и после 3 и 7 мес. хранения.

Анализ полученных спектров показал, что во всех фракциях пектиновых веществ корнеплодов имеются полосы валентных колебаний карбонилов карбоксильных $\nu(C{=}O)_A = 1745$ см$^{-1}$ и наиболее интенсивных – сложноэфирных $\nu(C{=}O)_E = 1750$ см$^{-1}$ групп. Следовательно, во всех фракциях содержатся слабометилированные пектиновые вещества. Также во всех трех



СВ – свежие образцы; БЛ – бланширование; ЗМ в ВС – замораживание в воздушной среде.

Рисунок 1. Изменение содержания пектиновых веществ и их фракций в корнеплодах скорцонеры и овсяного корня при бланшировании и замораживании

Figure 1. Pectins and their fractions after blanching and freezing: scorzonera and salsify

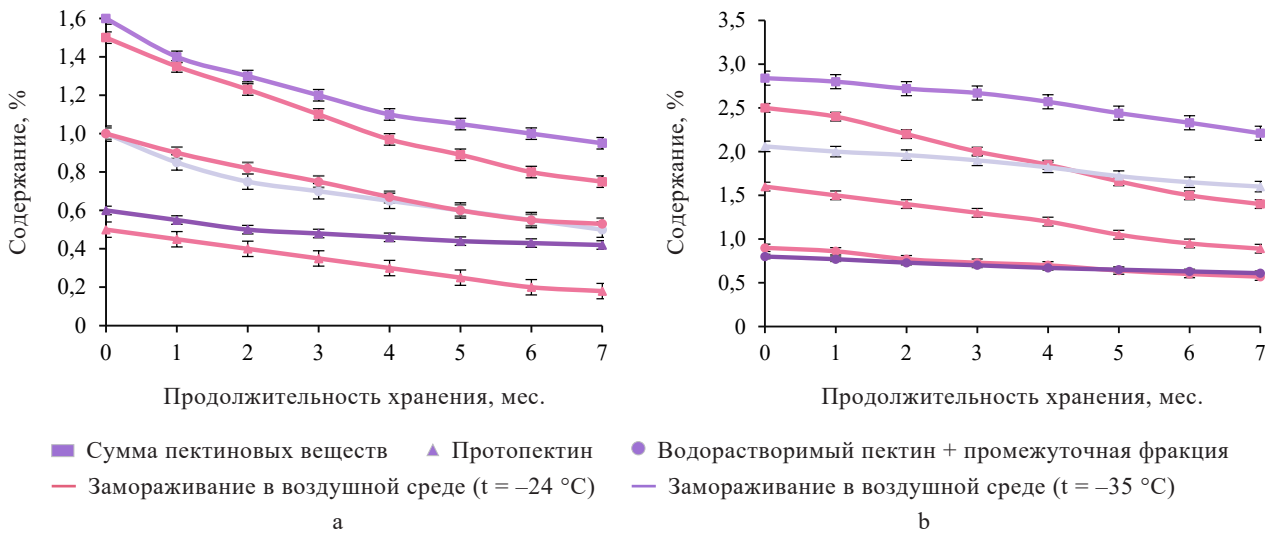


Рисунок 2. Изменение содержания пектиновых веществ и их фракций в корнеплодах скорцонеры и овсяного корня при хранении: a – скорцонера, b – овсяный корень

Figure 2. Pectins and their fractions in scorzonera and salsify during storage: a – scorzonera, b – salsify

фракциях присутствует полоса (δ (H_2O) = 1640 см$^{-1}$) поглощения воды. В свежих тканях полоса поглощения воды ярко выражена, а при замораживании и холодильном хранении интенсивность этой полосы в промежуточной фракции и протопектине снижается значительно.

В водорастворимой фракции пектиновых веществ наблюдались незначительные полосы при 1400 и 1600 см$^{-1}$, относящиеся к колебаниям ионизированного карбоксила. Однако при замораживании и хранении их интенсивность увеличивается, особенно в промежуточной фракции и протопектине.

Во всех фракциях корнеплодов имеется ярко выраженная полоса деформационных плоскостных колебаний δ (COO^-), которая не изменяется при проведении замораживания и хранения. Представляет интерес полоса 920 см$^{-1}$, вызванная маятниковыми колебаниями метила в сложном эфире ρ $(CH_3)_E$. Она наблюдалась во всех фракциях пектиновых веществах, однако ее интенсивность в протопектине значительно ниже, чем в водорастворимом пектине и промежуточной фракции, что позволяет сделать вывод о малом метилировании протопектина, т. е. о его меньшей растворимости.

Сравнение спектров фракций пектиновых веществ корнеплодов в зависимости от способа замораживания и продолжительности хранения, проводилось по состоянию карбоксильной группы, которая оценивалась по полосам валентных колебаний ионизированного карбоксила ν_{as} (COO^-) = 1600 см$^{-1}$ и ν_s (COO^-) = 1400 см$^{-1}$, деформационных плоскостных колебаний δ (COO^-) = 1024 см$^{-1}$, а также по состоянию метоксильной группы, вызванной маятниковыми колебаниями метила в сложном эфире ρ $(CH_3)_E$ = 930 см$^{-1}$.

Значения относительной оптической плотности указанных пиков в процессе замораживания и хранения овсяного корня представлены в таблице 1. Относительная оптическая плотность Dd_i вычислена по внутреннему стандарту – постоянной полосе колебаний карбонилов карбоксильной группы ν $(C{=}O)_A$ = 1745 см$^{-1}$.

Как видно из таблицы 1 интенсивность полос колебаний ионизированного карбоксила ярко выражена в промежуточной фракции и протопектине. Значительное увеличение интенсивности полос колебаний ионизированного карбоксила установлено в протопектине при замораживании, а при хранении наблюдается уменьшение интенсивности данных полос. Возможно, это связано со снижением степени метилирования и увеличения количества ионизированных карбоксильных групп.

Анализ ИК-спектров пектиновых веществ корнеплодов овсяного корня и скорцонеры позволяет получить информацию об изменении их качественного состава при замораживании и длительном хранении.

Влияние воздушного замораживания и тепловой обработки на состав пектиновых веществ также оценивали на плодах яблок осенних сортов – Душистое, Штрифель, Китайка.

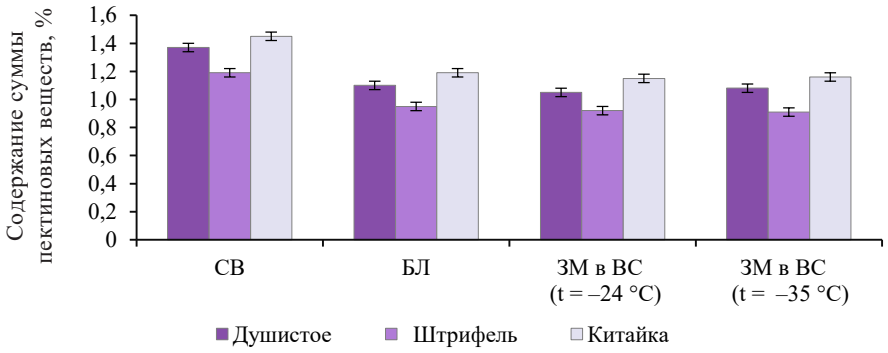
Данные по изменению суммы пектиновых веществ при применении бланширования и воздушного замораживания яблок при температурах –24 и –35 °C представлены на рисунке 3.

Из представленных данных видно, что большой вклад в уменьшение пектиновых веществ вносит бланширование (18–21 %). Дальнейший процесс замораживания при температурах –24 и –35 °C не оказывает существенного влияния на сумарное содержание пектиновых веществ (4–5 %). Однако при хранении замороженных яблок (рис. 4) сумма пектиновых веществ незначительно уменьшается в течение 9 мес.,

Таблица 1. Относительная оптическая плотность характерных типов колебаний карбоксильной группы и метила фракций пектиновых веществ в овсяном корне

Table 1. Relative optical density of vibrations typical of carboxyl group and methyl fractions of pectins: salsify

Образцы	Продолжительность, мес.	Фракции	Относительная оптическая плотность (DD_i) для характерных типов колебаний *n*, см$^{-1}$			
			1600	1400	1024	930
Свежие корнеплоды	0	Водорастворимый пектин	2,4	0,3	7,2	3,0
		Промежуточная фракция	14,7	14,4	10,9	2,5
		Протопектин	5,3	6,0	2,8	1,0
Замораживание в воздушной среде (t = –24 °C)	0	Водорастворимый пектин	2,3	0,2	13,5	2,5
		Промежуточная фракция	11,5	11,0	9,4	2,6
		Протопектин	11,6	11,8	7,5	0,7
	3	Водорастворимый пектин	1,2	0,6	6,8	2,8
		Промежуточная фракция	12,3	10,8	10,4	0,4
		Протопектин	4,6	3,5	3,2	0,8
	7	Водорастворимый пектин	0,8	1,9	8,4	3,7
		Промежуточная фракция	10,8	10,9	7,2	2,8
		Протопектин	3,7	5,1	4,8	0,4
Замораживание в воздушной среде (t = –35 °C)	0	Водорастворимый пектин	0,7	0,8	10,1	3,7
		Промежуточная фракция	11,4	11,1	9,67	2,8
		Протопектин	8,1	8,4	5,5	1,1
	3	Водорастворимый пектин	1,1	0,7	5,7	2,4
		Промежуточная фракция	18,4	18,3	12,0	5,0
		Протопектин	6,2	2,8	7,7	0,9
	7	Водорастворимый пектин	1,0	1,5	13,4	2,5
		Промежуточная фракция	9,4	6,8	7,5	3,3
		Протопектин	4,8	4,8	3,7	1,0



СВ – свежие образцы; БЛ – бланширование; ЗМ в ВС – замораживание в воздушной среде.

Рисунок 3. Изменение содержания суммы пектиновых веществ в процессе бланширования и замораживания яблок сортов Душистое, Штрифель и Китайка

Figure 3. Pectins during blanching and freezing: three cultivars of apples

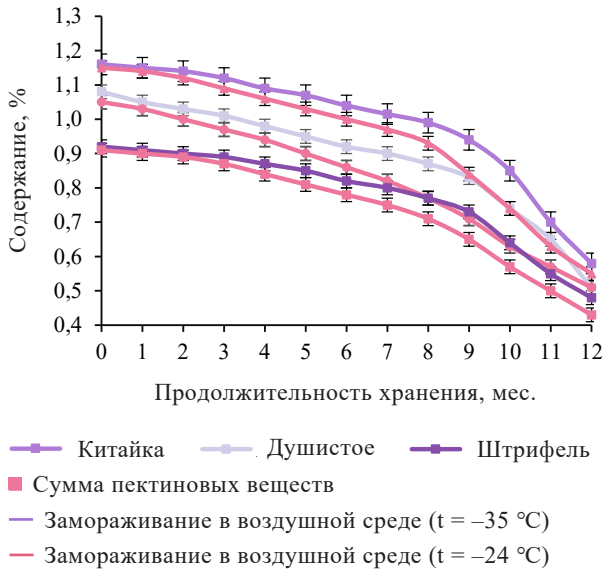
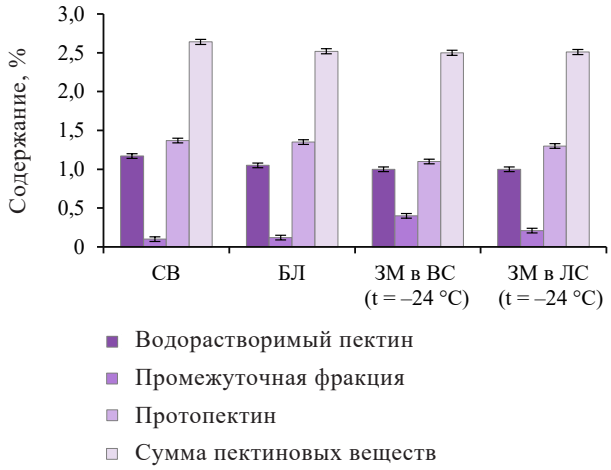


Рисунок 4. Изменение содержания суммы пектиновых веществ в процессе хранения замороженных яблок сортов Душистое, Штрифель и Китайка

Figure 4. Total pectins during storage: three cultivars of apples



СВ – свежие образцы; БЛ – бланширование; ЗМ в ВС – замораживание в воздушной среде: ЗМ в ЛС – замораживание в ледяной суспензии.

Рисунок 5. Изменение содержания фракций пектиновых веществ при бланшировании и замораживании кольраби

Figure 5. Pectin fractions during blanching and freezing: kohlrabi

но с 9 по 12 мес. происходит резкое снижение содержания пектиновых веществ независимо от сорта и температуры замораживания.

Полученные кривые динамики суммы пектиновых веществ (СПВ) при длительном хранении аппроксимированы следующими уравнениями:

1) Сорт Китайка

Замораживание в воздушной среде, t = –24 °C: СПВ = $-0{,}0047\tau^2 + 0{,}009\tau + 1{,}13$; $R^2 = 0{,}9754$;

Замораживание в воздушной среде, t = –35 °C: СПВ = $-0{,}0051\tau^2 + 0{,}018\tau + 1{,}13$; $R^2 = 0{,}9677$.

2) Сорт Душистое

Замораживание в воздушной среде, t = –24 °C: СПВ = $-0{,}0004\tau^3 + 0{,}0039\tau^2 - 0{,}034\tau + 1{,}07$; $R^2 = 0{,}9961$;

Замораживание в воздушной среде, t = –35 °C: СПВ = $0{,}00003\tau^3 - 0{,}0031\tau^2 - 0{,}014\tau + 1{,}04$; $R^2 = 0{,}9946$.

3) Сорт Штрифель

Замораживание в воздушной среде, t = –24 °C: СПВ = $0{,}0003\tau^3 - 0{,}0015\tau^2 - 0{,}019\tau + 0{,}91$; $R^2 = 0{,}9872$;

Замораживание в воздушной среде, t = –35 °C: СПВ = $-0{,}0003\tau^3 + 0{,}002\tau^2 - 0{,}016\tau + 0{,}92$; $R^2 = 0{,}9788$.

На качество замороженной продукции существенное влияние оказывает скорость замораживания, определяющая количество, размеры и равномерность распределения кристаллов льда в растительных тканях. При замораживании важно, чтобы образовывались кристаллы маленьких размеров и их размещение соответствовало естественному распределению жидкости в ткани. Эти задачи достигаются при проведении быстрого замораживания (от 3 до 10 см/ч), при котором коллоидные системы растительных тканей не претерпевают существенных изменений и полнее восстанавливаются после дефростации [20, 21].

Интенсификация процесса замораживания может достигается за счет применения не кипящих жидкостей.

В работе исследовали изменения в пектиновых веществах при контактном (иммерсионном) замораживании стеблеплодов кольраби с образованием ледяных суспензий в жидкой среде, состоящей из воды, этилового спирта, сахарозы и хлорида натрия в соотношениях 59:26:10:5.

Данные по изменению пектиновых веществ при бланшировании, замораживании в воздушной и жидкой средах при –24 °C представлены на примере стеблеплодов кольраби (рис. 5).

В свежих стеблеплодах массовая доля пектиновых веществ составляет 2,64 %. Наибольшее содержание из трех фракций пектиновых веществ составляет протопектин 52 %. При проведении бланширования происходит снижение количества растительных продуктов на 10 %, протопектина на 1,5 % и увеличение количества промежуточной фракции на 20 %. При проведении замораживания происходит аналогичная динамика: снижается содержание водорастворимого пектина и протопектина, а содержание промежуточной фракции возрастает (воздушная среда в 2,5 раза, ледяная суспензия в 1,6 раза).

Потери пектиновых веществ и перераспределение фракционного состава при бланшировании и замораживании, вероятно, происходят вследствие гидролиза эфирных связей в молекулах пектиновых кислот (под действием пектинэстеразы) и снижения степени этерификации, в результате чего гидрофильные метильные группировки высвобождаются, а пектиновые кислоты становятся менее растворимыми и переходят в промежуточную фракцию пектиновых веществ. При этом

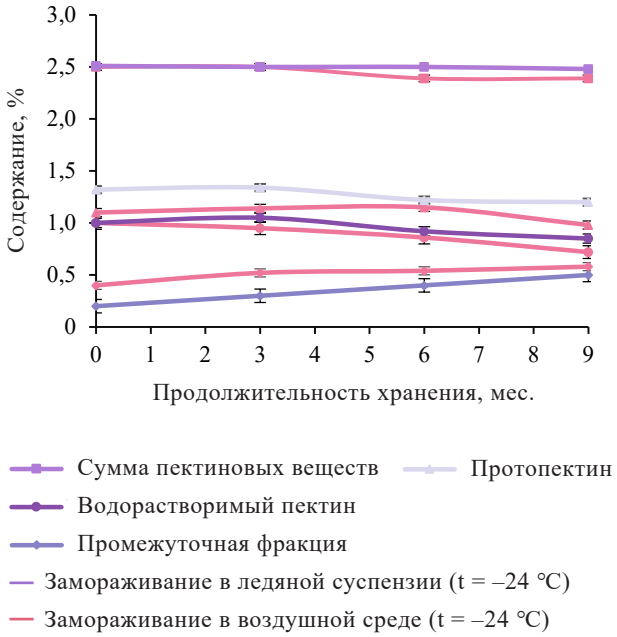
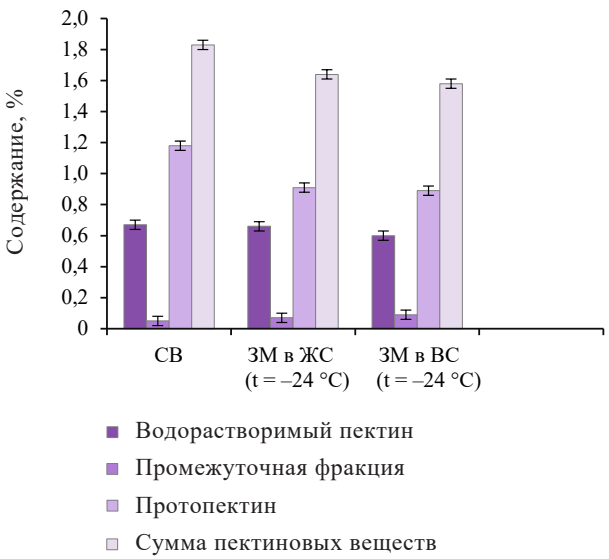


Рисунок 6. Изменение содержания фракций пектиновых веществ при хранении замороженной кольраби

Figure 6. Pectin fractions during refrigerated storage: kohlrabi



СВ – свежие образцы; ЗМ в ЖС – замораживание в жидкой среде; ЗМ в ВС – замораживание в воздушной среде

Рисунок 7. Изменение содержания фракций пектиновых веществ плодов сливы при замораживании в воздушной среде и жидком хладоносителе

Figure 7. Pectin fractions during freezing in air and liquid: plums

молекулы протопектина теряют связи с целлюлозными микрофибриллами в матриксе клеточных стенок, гидролизуясь под действием температуры и под влиянием эндо- и экзополигалактуроназ. Высвобождающиеся молекулы протопектина становятся более гидрофильными и также переходят в промежуточную фракцию.

Изменение содержания фракций пектиновых веществ в процессе хранения кольраби, замороженной в воздушной среде и в ледяной суспензии приведены на рисунке 6.

При хранении замороженных стеблеплодов после всех видов замораживания наблюдается снижение количества растительных продуктов на 28 и 15 %, повышение содержания промежуточной фракции в 1,4 и 2,2 раза, понижение количества протопектина на 11 и 10 % (воздушная среда, ледяная суспензия соответственно) по сравнению со свежезамороженными образцами.

При хранении стеблеплодов, замороженных в воздушной среде, наблюдаются наибольшие изменения во всех фракциях пектиновых веществ, наименьшие негативные изменения пектиновых веществ установлены в бланшированной и замороженной кольраби в ледяной суспензии.

Можно сделать вывод о том, что быстрое замораживание в жидкой ледяной среде позволяет максимально сохранить свойственное свежему продукту распределение пектиновых веществ по фракциям.

Изменение пектиновых веществ при иммерсионном замораживании также изучали на плодах сливы. Применение воздушного замораживания (замораживание в воздушной среде, t = –24 °C) и контактного замораживания в жидкой среде (замораживание в жидкой среде, t = –24 °C). Для замораживания использовали жидкий хладоноситель состоящий из воды, спирта и сахарозы в соотношении 55:20:25, при температуре –24 °C [16].

Как следует из рисунка 7, в свежих плодах значительную массовую долю пектиновых веществ составляет протопектин 62 %, а промежуточная фракция практически отсутствует. При проведении замораживания возрастает концентрация промежуточной фракции на 40 % в жидкой среде и на 80 % в воздушной среде, сумма пектиновых веществ снижается на 10 и 13 %, соответственно.

На рисунке 8 представлены данные по изменению массовой доли пектиновых веществ, содержащихся в различных фракциях, в процессе длительного хранения после замораживания в воздухе и жидком хладоносителе.

При хранении замороженных плодов сливы в течение 12 мес. происходит снижение общего содержания пектиновых веществ на 14 % и протопектина на 33 % не зависимо от технологии замораживания.

Уменьшение содержания пектиновых веществ в процессе хранения, вероятно, можно объяснить продолжающимся действием пектолитических ферментов и неферментативным гидролизом нерастворимой формы пектиновых веществ, которая переходит в водорастворимую, претерпевающую дальнейшие изменения. Ткани размягчаются, вследствие нарушения кальциевых

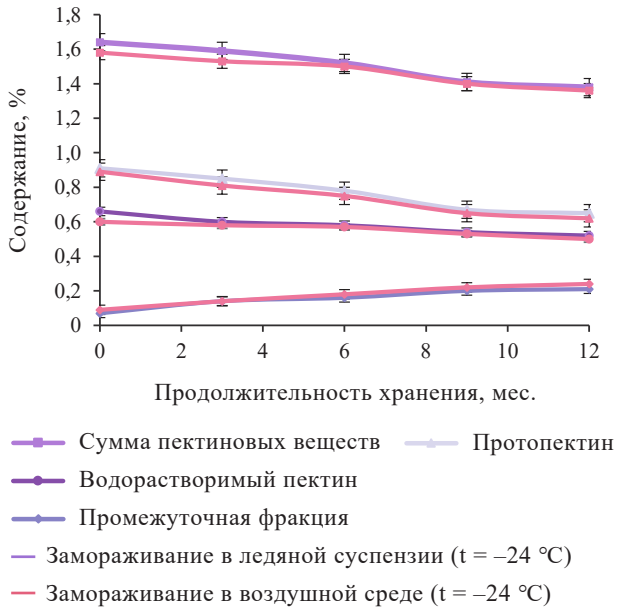
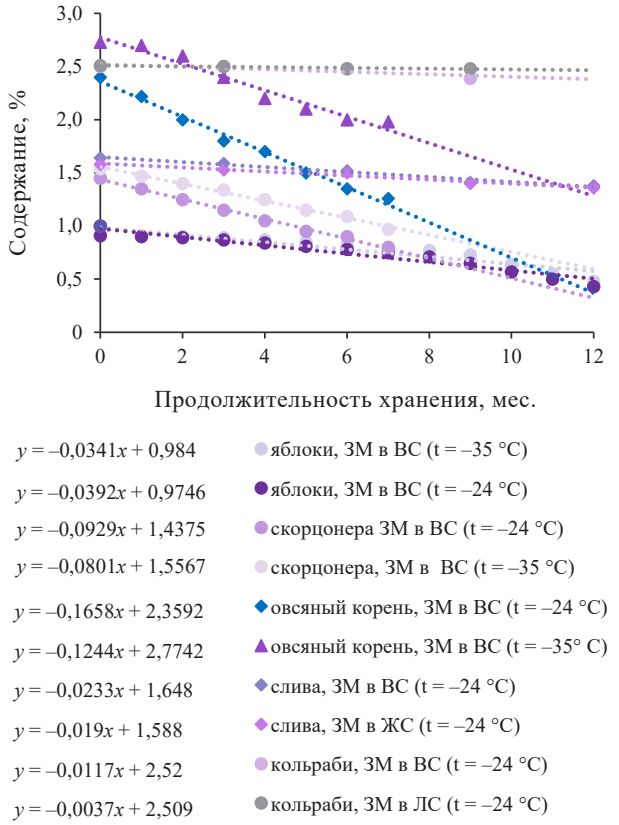


Рисунок 8. Изменение содержания пектиновых веществ и их фракций при хранении замороженной сливы

Figure 8. Pectins and their fractions during refrigerated storage: plums



ЗМ в ВС – замораживание в воздушной среде; ЗМ в ЖС – замораживание в жидкой среде; ЗМ в ЛС – замораживание в ледяной суспензии.

Рисунок 9. Линии тренда динамики суммы пектиновых веществ при длительном хранении

Figure 9. Trendline for total pectins during long-term storage

Таблица 2. Наклон линии регрессии динамики пектиновых веществ при хранении растительных объектов с различным содержанием сухих веществ при разных условиях замораживания

Table 2. Regression slope for pectins during refrigerated storage: plants with different solids content under different freezing conditions

Объект	Вид замораживания	Температура замораживания, °C	Содержание сухих веществ, %	Наклон линии регрессии
Овсяный корень	Воздушная среда	–24	25,0	–0,1658
Овсяный корень	Воздушная среда	–35	25,0	–0,1244
Скорцонера	Воздушная среда	–24	19,0	–0,0929
Скорцонера	Воздушная среда	–35	19,0	–0,0801
Яблоки	Воздушная среда	–24	14,0	–0,0392
Яблоки	Воздушная среда	–35	14,0	–0,0341
Сливы	Воздушная среда	–24	13,0	–0,0233
Сливы	Жидкая среда	–24	13,0	–0,019
Кольраби	Воздушная среда	–24	10,5	–0,0127
Кольраби	Ледяная суспензия	–24	10,5	–0,0087

мостиков между пектиновыми цепями, которые распадаются на более мелкие фрагменты под действием пектолитических ферментов – пектинэстеразы и пектиназы. Пектинэстераза катализирует отщепление метоксильных групп молекулы пектина, пектиназа вызывает гидролиз гликозидных связей пектиновой кислоты, в результате чего снижается вязкость и повышается содержание редуцирующих групп. В результате этого уменьшается вязкость и содержание редуцирующих групп, что ведет к уменьшению способности растительной клетки удерживать влагу.

На рисунке 9 представлены линии тренда и уравнения регрессии (линейные) содержания пектиновых веществ при длительном хранении изучаемых растительных объектов.

Как видно из рисунка 9, количество общего содержания пектиновых веществ после бланширования и замораживания варьировалось в изучаемых растительных продуктах от 0,92 до 2,73 %. Наибольшее изменение содержания пектиновых веществ при длительном хранении в замороженном состоянии наблюдались у корнеплодов овсяного корня, наименьшее – у стеблеплодов кольраби.

В таблице 2 представлены данные по наклону линии регрессии при различных способах замораживания растительных тканей при длительном хранении.

Наибольший наклон линии регрессии (–0,1658), соответственно, наибольшие потери пектиновых

веществ при длительном хранении, наблюдаются у корнеплодов овсяного корня, замороженных в воздушной среде при –24 °С при естественной конвекции, наименьшие при хранении стеблеплодов кольраби при замораживании в ледяной среде с температурой замораживания –24 °С.

При медленном понижении температуры льдообразование в растительных тканях начинается в межклеточных пространствах, куда мигрирует свободная влага. Данные изменения отрицательно влияют на консистенцию растительной ткани, ее упругость и эластичность и на содержание компонентов химического состава. При дальнейшем холодильном хранении эти изменения продолжают оказывать негативное воздействие на качество замороженных растительных продуктов [21–23].

Как видно из таблицы 3 снижение содержание пектиновых веществ к концу низкотемпературного хранения зависит не только от способа замораживания, но и от влагосодержания тканей: чем больше влагосодержание в нативном состоянии, тем меньшие потери пектиновых веществ происходят при длительном низкотемпературном хранении.

Выводы

Производство замороженной растительной продукции высокого качества является вызовом для пищевой индустрии, поскольку растительные ткани под воздействием высоких и низких температур существенно изменяют свои нативные свойства.

Одними из индикаторов негативного воздействия на растительные ткани при тепловой обработке и замораживании являются изменения общего содержания и фракционного состава пектиновых веществ.

В работе были изучены изменения пектиновых веществ в растительных тканях различных видов: корнеплодов скорцонеры, овсяного корня, стеблеплодов кольраби, плодов яблок и слив при тепловой обработке, замораживании и хранении.

В результате проведенных исследований установлено, что предварительная тепловая обработка бланшированием ферментативно-активного сырья не оказывает существенного негативного воздействия на содержание пектиновых веществ (снижение на 2–10 % в зависимости от вида растительной ткани), за исключением яблок, потери пектиновых веществ при бланшировании которых составили 18–21 % в зависимости от сорта.

Количественный анализ содержания суммы пектиновых веществ и их фракций изучался при различных способах замораживания. Быстрое замораживание методами флюидизации (–35 °С), замораживания в ледовой суспензии и жидком хладоносителе (–24 °С) оказывает меньшее повреждающее действие на состав и количество пектиновых веществ, в исследуемых овощах и фруктах, по сравнению с воздушным замораживанием с естественной конвекцией при –24 °С. Вид замораживания является определяющим фактором влияния на содержание суммы пектиновых веществ и содержание протопектина в растительной ткани при одинаковой температуре замораживания.

Процесс замораживания приводит к снижению общего содержания пектиновых веществ, и эти потери составляют 1–9 % в зависимости от вида растительной ткани: для овсяного корня при воздушном замораживании естественной конвекцией при –24 °С – 9 %; для кольраби при замораживании в ледяной среде при –24 °С – 1 %. Во всех видах растительных продуктов при проведении замораживания наблюдаются потери протопектина и увеличение промежуточной фракции. Установлено, что непосредственно процесс замораживания приводит к меньшим потерям пектиновых веществ, нежели процесс бланширования.

Получены результаты изменения качественных показателей пектина на примере корнеплодов скорцонеры и овсяного корня при замораживании в воздушной среде и длительном хранении. При замораживании корнеплодов овсяного корня установлено значительное увеличение интенсивности полос колебаний ионизированного карбоксила в протопектине, с последующим уменьшением интенсивности данных полос при хранении, что можно связать со снижением степени метилирования и увеличения количества ионизированных карбоксильных групп.

Наибольшие изменения в количественном и фракционном составе пектиновых веществ наблюдаются при длительном низкотемпературном хранении.

Максимальное снижение содержания суммы пектиновых веществ (66 %) установлено при длительном хранении корнеплодов овсяного корня, замороженных в воздушной среде при –24 °С при естественной конвекции; наименьшее (9 %) при хранении стеблеплодов кольраби при замораживании в ледяной среде с температурой замораживания –24 °С.

Во всех видах изучаемых растительных продуктов выявлено снижение количества протопектина к концу хранения. Увеличение содержания промежуточной фракции при длительном хранении установлено в кольраби и сливе.

При изучении линий регрессии динамики пектиновых веществ установлено, что темпы снижения содержания пектиновых веществ к концу низкотемпературного хранения зависят от влагосодержания тканей: чем больше влагосодержание в нативном состоянии, тем меньшие потери пектиновых веществ к концу хранения.

Интенсификация процесса замораживания позволяет снизить негативные воздействия на пектиновые вещества при замораживании. Хранение замороженных растительных продуктов более 6 мес. приводит к наиболее существенным потерям пектиновых веществ и их фракционным изменениям.

Анализ способов замораживания применительно к различным видам растительного сырья позволяет определить наиболее оптимальный способ замораживания

и рекомендуемый срок хранения для предприятий, производящих замороженные продукты растительного происхождения.

В дальнейших исследованиях будет проведен анализ изменения содержания пектиновых веществ, а также других физико-химических показателей, в исследуемом растительном сырье при повышении температуры внутри продукта, при замораживании и хранении с –18 до –15 °С. В связи с предложением глобальной инициативы «Переход к –15 °С» необходимо накопление широкой научной базы данных о влиянии перехода к температуре –15 °С на качество и безопасность продуктов питания [24].

Критерии авторства

О. Н. Румянцева участвовала в исследованиях лично, а также обрабатывала экспериментальный материал, готовила и редактировала статью.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Благодарности

Выражаю благодарность своему учителю, д-р.техн. наук, проф. В. С. Колодязной.

Contribution

O.N. Rumyantseva performed the research, processed the experimental material, and wrote the manuscript.

Conflict of interest

The author declared no conflict of interests regarding the [publication of this article.

Acknowledgements

The author expresses her gratitude to her scientific supervisor Prof. V.S. Kolodyaznaya.

References/Список литературы

1. Frozen Fruits and Vegetables Market Outlook. [Internet]. [cited 2023 Nov 18]. Available from: https://www.futuremarketinsights.com/reports/frozen-fruits-and-vegetables-market

2. Burdo OG. The role of food energy technologies in solving global mankind problems. Problems of the Regional Energetics. 2021;3(51):99–110. https://doi.org/10.52254/1857-0070.2021.3-51.09; https://www.elibrary.ru/GVEEGB

3. Raising frozen temperatures could slash emissions. [Internet]. [cited 2023 Dec 1]. Available from: https://www.coolingpost.com/world-news/raising-frozen-temperatures-could-slash-emissions/

4. Kolodyaznaya VS, Rumyantseva ON, Kiprushkina EI. The history and the prospects of food refrigeration. Journal of International Academy of Refrigeration 2023;(1):47–54. (In Russ.). https://doi.org/10.17586/1606-4313-2023-22-1-47-54; https://www.elibrary.ru/QAIWHZ

5. Fikiin K, Akterian S. A lauded refrigeration technique and resource-efficiency of frozen food industry. Trends in Food Science and Technology. 2022;128:185–187. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2022.05.008; https://www.elibrary.ru/DZVQSP

6. Guseynova BM, Asabutaev IH, Daudova TI. Effect of freezing modes, storage time, and defrosting methods on microbiological quality parameters of apricots. Food Processing: Techniques and Technology. 2021;51(1):29–38. (In Russ.). https://doi.org/10.21603/2074-9414-2021-1-29-38; https://www.elibrary.ru/EIHBAN

7. Schudel S, Prawiranto K, Defraeye T. Comparison of freezing and convective dehydrofreezing of vegetables for reducing cell damage. Journal of Food Engineering. 2021;293:110376. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2020.110376

8. Korotkiy IA, Sakhabutdinova GF. Improvement and analysis of processes of vegetable mixture low-temperature processing. Kholodilnaya Tekhnika. 2019;(9):51–55. (In Russ.). [Короткий И.А., Сахабутдинова Г.Ф. Совершенствование и анализ процессов низкотемпературной обработки овощных смесей // Холодильная техника. 2019. № 9. С. 51–55.]. https://www.elibrary.ru/ONMKRO

9. Jha PK, Xanthakis E, Chevallier S, Jury V, Le-Bail A. Assessment of freeze damage in fruits and vegetables. Food Research International. 2019;121:479–496. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.12.002

10. Gubanenko GA, Pushkareva EA, Rechkina EA, BalyabinaTA, KorbmakherTV, Strupan EA. The study of indicators on quality of pectins from secondary plant raw materials of Krasnoyarsk region. Conference Series: Earth and Environmental Science. 2021. https://doi.org/10.1088/1755-1315/640/6/062021

11. Sergeev AI, Kalinina IG, Shilkina NG, Barashkova II, Gradova MA, Motyakin MV, *et al.* Effect of elevated storage temperatures on the physicochemical and sensory properties of apple puree. Food Processing: Techniques and Technology. 2023;53(2):259–271. (In Russ.). https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-2-2430; https://www.elibrary.ru/SDZLSC

12. Li Y, Zhao H, Xiang K, Li D, Liu C, Wang H, *et al.* Factors affecting chemical and textural properties of dried tuber, fruit and vegetable. Journal of Food Engineering. 2024;365:111828. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2023.111828.

13. Kameshwar AKS, Qin W. Structural and functional properties of pectin and lignin–carbohydrate complexes de-esterases: a review. Bioresources and Bioprocessing. 2018;5:43. https://doi.org/10.1186/s40643-018-0230-8

14. Satapathy S, Rout JR, Rout JR, Kerry RG, Santi T, Sahoo SL. Biochemical Prospects of Various Microbial Pectinase and Pectin: An Approachable Concept in Pharmaceutical Bioprocessing. Frontiers in Nutrition. 2020;7:117. https://doi.org/10.3389/fnut.2020.00117

15. Feng S, Bi J, Laaksonen T, Laurén P, Yi J. Texture of freeze-dried intact and restructured fruits: Formation mechanisms and control technologies. Trends in Food Science and Technology. 2024;143:104267. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2023.104267

16. Kolodyaznaya VS, Sokolov VN. Mass transfer characteristics during freezing of vegetable products in ice slurry. Refrigeration Technology. 2004;93(3):5–8. (In Russ.). [Колодязная В. С., Соколов В. Н. Массообменные характеристики при замораживании растительных продуктов в айс-сларри // Холодильная техника. 2004. Т. 93. № 3. С. 5–8.].

17. Deryabina SS. Technology for freezing stone fruits in liquid coolants. Author's abstract. Ph.D. Tech. Sci. St. Petersburg: St. Petersburg State University of Refrigeration and Food Processing Technologies, 2003. 16 p. (In Russ.). [Дерябина С. С. Разработка технологии замораживания косточковых плодов в жидких хладоносителях: автореф. канд. техн. наук. СПб.; 2007. 16 с.]. https://elibrary.ru/NHMEIF

18. Peregudova DA, Kolodyaznaya VS, Skuridina DA. Kinetics of pectinaceous substances' transformation reactions of autumn grades' apples during storage at low positive temperatures. Journal of International Academy of Refrigeration. 2018; (2):48–54. (In Russ.). https://doi.org/10.17586/1606-4313-2018-17-2-48-54; https://elibrary.ru/XYOYVF

19. Donchenko LV, Firsov GG. Pectin: basic properties, production, and application. Moscow: DeLi Print, 2007. 276 p. (In Russ.). [Донченко Л. В., Фирсов, Г. Г. Пектин: основные свойства, производство и применение. Москва: ДеЛи принт, 2007. 276 с.].

20. Muthukumarappan K, Marella C, Sunkesula V. Food freezing technology. In: Kutz M, editor. Food freezing technology Handbook of Farm, Dairy and Food Machinery Engineering. New York: Delmar; 2019. pp. 389–415. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814803-7.00015-4

21. Dalvi-Isfahan M, Jha PK, Tavakoli J, Daraei-Garmakhany A, Xanthakis E, Le-Bail A. Review on identification, underlying mechanisms and evaluation of freezing damage. Journal of Food Engineering. 2019;255:50–60. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.03.011

22. Sun L, Zhu Z, Sun D-W. Regulating ice formation for enhancing frozen food quality: Materials, mechanisms and challenges. Trends in Food Science and Technology. 2023;139:104116. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2023.07.013

23. Semenov EV, Nikitin IA, Belozerov GA, Suchkov AN. Calculation of the process of freezing of a moisture-containing substance. Chemical and Petroleum Engineering. 2023;58(9-10):721–731. https://doi.org/10.1007/s10556-023-01154-z; https://elibrary.ru/IEBZJC

24. Frozen food in a resilient and sustainable food system. [Internet]. [cited 2023 Dec 18]. Available from: https://www.sustainablecooling.org/wp-content/uploads/2023/11/The-Three-Degrees-of-Change_Summary-Report_November-2023.pdf