

Авторефер

Т 18

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

ТАНЧЕВ СТОЯН СТОЙЧЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТОЦИАНОВ ПЛОДОВ И ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ
ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГРАДАЦИИ ПРИ СТЕРИЛИЗАЦИИ КОНСЕРВОВ

Специальность 05.18.13 - технология консерви-
рования пищевых продуктов.

Периодический журнал
1987

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Одесса - 1977

І. П Р Е Д І С Л О В І Е

В пищевой промышленности Народной Республики Болгарии преобладающее значение имеет консервная и, в основном, плодоконсервная отрасль. Как известно, плодовые и овощные консервы, выработанные в НРБ, отличаются высоким качеством и пользуются большой популярностью не только в пределах страны, но и за рубежом. НРБ экспортирует свои плодовоовощные консервы в десятки стран мира. Высокое качество вырабатываемых в НРБ плодовоовощных консервов связано прежде всего, с тем огромным вниманием, которое уделяется сырью, селекционированию новых сортов, улучшению агробиологических показателей существующих сортов и завезенных из других стран. Таким образом, существующее садоводство благоприятствует интенсивному развитию плодopерерабатывающей промышленности в НРБ.

В то же время, в свете решений X съезда БКП и Национальной конференции партии (март 1974) большое внимание уделяется также совершенствованию технологического процесса, повышению эффективности общественного производства, имея в виду увеличение выпуска и повышение качества продукции.

Качество фруктовых консервов из клубники, черешен, вишен, малины, слив, брусники и других ягод в значительной мере определяется содержанием в них полифенольных соединений, которые, обладая Р-витаминной активностью, являются важнейшими факторами пищевой ценности. В особенности, большое значение имеют те полифенолы, которые относятся к классу антоцианов, и которые не только сообщают плодам витаминную активность, но и придают им привлекательную окраску малиновых, лиловых и пурпурных тонов. На эту составляющую качества - окраску, в НРБ обращают серьезное внимание.

Необходимо отметить, что имеющиеся в литературе сведения об антоцианах не отличаются той полнотой, которая необходима для научного обоснования технологического процесса получения плодоягодных консервов. Отсутствуют не только некоторые весьма существенные

данные, характеризующие, например, термоустойчивость антоцианов в процессе переработки, но и далеко не всегда имеются сведения даже о качественном составе антоцианов в некоторых видах и сортах плодов и ягод.

Вот почему чрезвычайно актуальность для плодоконсервной промышленности НРБ, а также большой интерес для теоретических основ консервирования пищевых продуктов растительного происхождения имеет поставленная в настоящей диссертации проблема получения технологической характеристики антоцианов плодов и ягод и изучение закономерностей процесса термической деградации антоцианов плодов при их консервировании. При этом имелось в виду, что накопленный материал позволит, на основании математической обработки данных по кинетике реакции термического разрушения антоцианов, оптимизировать технологию консервирования плодов и ягод и, прежде всего, научно обосновать с позиции качества консервов наиболее ответственный узел технологического процесса — стерилизацию консервов.

Поставленная задача потребовала в первую очередь провести идентификацию антоцианов в ряде плодов и ягод, зачастую в сортовом разрезе, а также разработать методы объективного определения цвета консервов, содержащих антоцианы.

Что касается исследования кинетики термического разрушения антоцианов, то оно было проведено в два этапа:

- в первую очередь изучалась кинетика деградации отдельных выделенных в чистом виде антоцианов при тепловой обработке;
- во-вторых, исследовалась кинетика разрушения антоцианового комплекса плодов как при стерилизации, так и при хранении.

В процессе исследования кинетики термической деградации антоцианов плодов, выяснялось влияние структуры антоцианов, вида и сорта сырья, концентрации сахара, pH, температуры, вида растворителя и продолжительности процесса.

С помощью методов математической статистики были вычислены константы скорости реакции термического разрушения антоцианов, параметры активации (энергия, энтальпия, энтропия), время полураспада, температурный фактор Q_{10} и факторы из уравнения Аррениуса. Совершенно новыми явились сведения о стерилизационной константе $Z_{ан}^{\circ}C$, характеризующей разность температур, вызывающую десятикратное изменение времени термической деградации. Полученные данные легли в основу нового метода математического расчета оптимизированных режимов стерилизации консервов и дают возможность прогнозировать устойчивость антоцианов при хранении консервов.

Опираясь в своих исследованиях на труды выдающихся советских ученых: А.И. Опарина, В.Л. Кретовича, А.Т. Марха, Л.В. Метлицкого, А.А. Колесникова, В.И. Рогачева и др., автор сознает, что его диссертация является лишь посильным вкладом в поставленную проблему и никак не претендует на полное решение её. Чрезвычайное разнообразие сырья и видов готовой продукции требует дальнейшего продолжения этих исследований с тем, чтобы можно было накопить еще больше данных в области антоцианов в сортовом разрезе различных видов плодов и ягод, подробнее изучить кинетику их термической деградации, вскрыть механизм разрушения их при тепловой обработке и хранении и оптимизировать параметры всех этапов тепловой обработки плодов в направлении максимальной сохранности антоцианов.

В то же время оценка режимов стерилизации по влиянию их на пищевые качества с тех же физико-химических и математических позиций, с которых квалифицируется их летальность, открывает в определенной мере новое направление в исследовании технологии консервирования пищевых продуктов.

Автор считает своим долгом выразить признательность научным коллективам Одесского технологического института пищевой промышленности им. М.В. Ломоносова и, в первую очередь, кафедрам технологии консервирования и биохимии за ценные советы и большую практи-

ческую помощь, оказанную автору на протяжении ряда лет при выполнении диссертации.

2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ.

А к т у а л ь н о с т ь р а б о т ы: антоцианы являются не только важнейшими факторами пищевой ценности, но оказывают решающее влияние на внешний вид и качество консервов. В связи с этим наличие антоцианов в консервах является положительным фактором не только для физиологии питания, но и влияет на экономические результаты производственной деятельности консервных заводов, поскольку, например, на международном рынке фруктовые консервы, отличающиеся красивой естественной окраской, стоят на 30% дороже консервов, цвет которых обусловлен искусственными красителями.

Антоцианы довольно быстро разрушаются под воздействием высоких температур, которые применяются при стерилизации консервов. При некоторых режимах стерилизации разрушаются 25-30 или более процентов первоначально содержащихся антоцианов. В связи с этим окраска консервов при тепловой обработке ухудшается. Отсюда чрезвычайно актуальность, как в теоретическом, так и в практическом плане приобретает задача выяснения закономерностей тепловой деградации антоцианов с целью изыскания констант, позволяющих количественно оценить в этом аспекте стерилизующий эффект процесса, как это принято делать в отношении микроорганизмов. Весьма актуальны также проблемы разработки объективного метода определения цвета плодов и продуктов их переработки, содержащих антоцианы.

Совокупность перечисленных вопросов является очень важной в фруктоконсервном производстве.

Ц е л ь и з а д а ч и р а б о т ы. Цель работы заключалась в идентификации антоцианов плодов, изучении закономерностей их термической деградации и, в качестве конечного результата,

изыскание метода математической оценки эффективности режимов стерилизации консервов, позволяющего оптимизировать процесс не только по его летальности, но и в отношении воздействия на антоцианы плодов. Кроме того, имелось в виду разработать метод объективного определения цвета плодов, содержащих антоцианы, и продуктов их переработки, который бы удовлетворял требованиям Международной системы в отношении качественной и количественной характеристики этого критерия качества консервов.

В соответствии с этим были поставлены следующие задачи:

- изучить антоцианы вишен, черешен, алычи, винограда и др. плодов;

- исследовать кинетику термической деградации чистых препаратов антоцианов, а также антоцианового комплекса плодов, как при стерилизации, так и при хранении консервов;

- выяснить влияние вида и концентрации антоцианов, pH растворов, вида сырья и природы растворителя на спектральные и цветовые характеристики плодов и продуктов их переработки;

- разработать метод математической оценки влияния режима стерилизации на степень разрушения антоцианов.

Н а у ч н а я н о в и з н а диссертационной работы заключается в том, что:

- доказано, что кинетика термического разрушения антоцианов протекает в соответствии с реакцией первого порядка, независимо от структуры антоцианов, вида сока, pH растворов, концентрации сахарозы, температуры хранения и температуры стерилизации;

- определены значения констант скорости разрушения чистых антоцианов при стерилизации (78-108°C) и антоцианового комплекса плодоягодного сырья при стерилизации (78-108°C) и хранении (10-40°C);

- установлено, что зависимость констант скорости разрушения антоцианов от температуры при стерилизации и хранении, представленных

в координатах Аррениуса, является прямой линией;

- определены значения параметров активации (энергия, энтальпия и энтропия), температурного фактора Q_{10} , времени полураспада и константы термоустойчивости антоцианов Z_{an} ;

- создан метод математической оценки влияния режимов термической обработки плодов, в частности, режимов стерилизации на разрушение антоцианов и показано, что эффективность процесса стерилизации, как в отношении летальности, так и в отношении сохранения антоцианов, можно определить одним и тем же математическим приемом;

- модифицирована методика экстракций, разделения и очистки антоцианов и введен новый вид растворителя применительно к хроматографии на бумаге;

- изучены условия и выяснены причины образования, а также определена сущность артефактов, образующихся из антоцианов при их хроматографировании, и артефактов из синаповой кислоты при селективном щелочном гидролизе ацилированных антоцианов;

- сделан вклад в изучение сущности механизма термического разрушения антоцианов;

- идентифицированы антоцианы, содержащиеся в различных сортах плодов и овощей, при этом установлено, что некоторые из идентифицированных антоцианов ранее в литературе не описаны;

- выяснено влияние структуры антоцианов, вида сока, pH и природы растворителя на показатели цвета по системе СИЕ и Хантора и на спектральные отношения $E_{\lambda_{max}}/E_{\lambda_{420}}$ и $E_{\lambda_{max}}/E_{\lambda_{600}}$;

- создан экспрессный метод объективного измерения цвета плодов и консервов, содержащих антоцианы;

- установлено, что при осветлении соков, пектолитические ферментные препараты Бистрия, Панзим и Ультразим разрушают антоцианы.

Практическая ценность:

- разработан экспрессный метод объективной оценки цвета

консервов, содержащих антоцианы, позволяющий повысить требования к строгому соблюдению технологического регламента;

- найдены экспериментальные данные и кинетические зависимости, характеризующие термическую деградацию антоцианов, позволяющие совершенствовать технологии производства фруктовых консервов, содержащих антоцианы;

- предложен метод математической оценки эффекта тепловой обработки, который может быть использован для оптимизации тех звеньев технологического процесса, которые связаны с воздействием высоких температур и, в первую очередь, для изыскания режимов стерилизации, надежных по своей летальности и обеспечивающих высокую сохранность антоцианов.

Метод объективного определения цвета консервов, содержащих антоцианы, внедрен на ряде консервных заводов Народной Республики Болгарии.

Апробация диссертационной работы: основные положения докладывались на Юбилейных научных сессиях Высшего института пищевой и вкусовой промышленности (г. Пловдив, 1969 и 1973 г.) и на научных сессиях того же института в 1970, 1971, 1972 гг., на Второй (1972 г. в г. Варне) и Третьей (1974 г. в г. Бургасе) Национальной научной конференции по молекулярной спектроскопии, на Четвертом Международном Конгрессе по пищевой науке и технологии (1974 г. Мадрид, Испания) и на IV Международной конференции по консервированию пищевых продуктов (1976 г., Варна, НРБ).

Структура и объем диссертационной работы: работа состоит из введения, четырех глав, выводов, библиографического указателя, в котором приводится 499 источников и приложения.

Общий объем - 355 страниц, в том числе 175 страниц машинописного текста, 120 страниц таблиц, содержащих результаты исследований,

29 страниц рисунков, 25 страниц библиографического указателя, 6 страниц приложений.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы исследования.

Все антоцианы имеют общую химическую структуру ароматического характера - 3,5,7,3',4' - пентагидроксифлавилиевый катион, известный как цианидин (рис. 3.1).

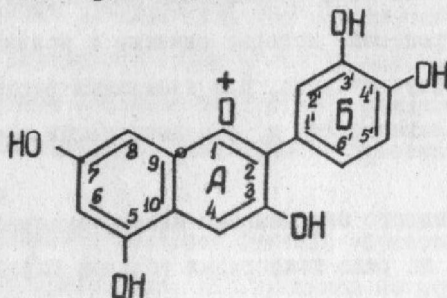


Рис. 3.1

В кислом растворе неацилированные антоцианы имеют два максимума λ'_{max} и λ''_{max} , а ацилированные - три или четыре, из которых только один λ''_{max} находится в видимой области электромагнитного спектра.

При идентификации антоцианов и продуктов их термической деградации они использованы следующие методы:

- экстракция антоцианов метанолом, содержащим 1% соляной кислоты и фракционная очистка экстрактов органическими растворителями по системе жидкость-жидкость;
- фракционное осаждение антоцианов ацетатом свинца;
- хроматография на бумаге, колоночная, ионообменная и тонкослойная хроматография для разделения, очистки и идентификации антоцианов, сахаров и фенольных кислот;
- спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой области электромагнитного спектра;

- частичный и полный кислотный гидролиз при идентификации и количественном определении аглюконов и глицозидно связанных сахаров;

- селективный щелочной гидролиз 2N едким натрием фенольных кислот, ацилирующих антоцианы;

- селективный гидролиз углеродного остатка, глицозидно связанного с третьим углеродным атомом кольца А, используя перекись водорода или 10% уксусную кислоту;

- ультрафиолетовая люминесценция до и после обработки хроматограмм парами аммиака при очистке антоцианов и идентификации фенольных кислот и продуктов термического распада аглюконов и антоцианов;

- цветные реакции, применительно к хроматограммам при идентификации фенольных кислот и продуктов термического распада антоцианов и сахаров, используя анилинфталат, Р-анизидингидрохлорид, спиртовой раствор хлорида железа, смесь раствора хлорида железа и желтой кровяной соли; диазотированного р-нитроанилина, реактив Хеннера;

- комплексобразование при идентификации антоцианов и продуктов термического распада аглюконов и антоцианов, используя хлорид алюминия и хлорид железа.

При разработке объективного метода определения цвета консервов, содержащих антоцианы, были использованы 11 спектрально чистых антоцианов, антоциановые комплексы 22 сортов разных фруктов, а также 253 образца консервов, выработанных на всех ведущих консервных заводах НРБ. Испытали пригодность Международной системы (СИЕ) для измерения цвета пищевых продуктов и систему Хантора. Периодически проводили дегустационную оценку компотов и конфитуров. По методу математической статистики определяли корреляционную зависимость между дегустационной оценкой и показателями цвета.

Изучали кинетику термической деградации чистых антоцианов, выделенных из плодов, а также антоцианового комплекса 45 сортов разных плодов при тех же значениях рН 2,5-4,5, с и без добавления сахара при 78, 88, 98 и 108°C, а также при температурах хранения - 10, 20, 30 и 40°C.

Количество антоцианов определяли по методу дифференциальной спектроскопии. Порядок реакции термического разрушения антоцианов определяли графически. Методом математической статистики вычислили среднеарифметические константы скорости реакции разрушения антоцианов ($K_{сек^{-1}}$), время полураспада ($t_{1/2}$, мин. или дни), температурный фактор Q_{10} и параметры активации (энергия $-E_a$ ккал/моль, энтальпия $-\Delta H$ ккал/моль и энтропия $-\Delta S$ ккал/моль⁰К). Значения константы термоустойчивости (Z_{an} °C) антоцианов определяли графически, а их средние значения определяли также по методу математической статистики. Проверляли зависимость константы скорости от температуры в Аррениусовых координатах. Для изучения механизма термической деградации антоцианов использовали спектральночистые пеларгонидин-хлорид, пеларгонидин-3-глюкозид, цианидин-хлорид и цианидин-3-глюкозид. Разрушение проводили в 1N соляной кислоте, цитратном буфере при рН 2,5, 3,5 и 4,5, в метаноле и этаноле при тех же значениях рН и 10% растворе КОН.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

4.1. Идентифицированы антоцианы:

Черешни - цианидин-3-глюкозид, цианидин-3-рутинозид, цианидин-3-софорозид (доказано впервые) и пеонидин-3-рутинозид. Последние два антоциана содержатся не во всех исследованных сортах.

Вишни - цианидин-3-глюкозид, цианидин-3-рутинозид, цианидин-3-софорозид и цианидин-3-глюкозилрутинозид.

Алычи - цианидин-3-глюкозид, цианидин-3-рутинозид, пеонидин-3-глюкозид и пеонидин-3-рутинозид. Некоторые сорта содержат толь-

ко первые два антоциана.

Винограда - дельфинидин-3-глюкозид, петунидин-3-глюкозид, мальвидин-3-глюкозид, пеонидин-3-глюкозид.

Краснокочанной капусты - цианидин-3,5-диглюкозид (установлен впервые в этом сырье), цианидин-3-софорозид-5-глюкозид, цианидин-3-моноинаполисофорозид-5-глюкозид и цианидин-3-дисинаполисофорозид-5-глюкозид. Последние два антоциана как химические структуры до сих пор в литературе не описаны. Их спектральные и хроматографические характеристики представлены в табл. 4.1

Баклажанов - дельфинидин-3-рутинозид-5-глюкозид (установлен впервые в этом сырье), дельфинидин-3-рутинозид.

Рус (Котинус когигрия) - дельфинидин-3-глюкозид, петунидин-3-галактозид, цианидин-3-глюкозид, цианидин-3-галактозид, дельфинидин-7-глюкозид и цианидин-3-глюкозид-7-рамнозид. Последние два антоциана как химические структуры до сих пор в литературе не описаны. Их спектральные и хроматографические характеристики представлены в табл. 4.2.

Цикория - цианидин-3-глюкозид и ацилированные формы этого антоциана.

При разделении и очистке антоцианов методом хроматографии на бумаге введен новый вид растворителя - и-бутанол: уксусная кислота: вода = 4:1:5, содержащий 1-5% соляной кислоты.

Выяснили причины и условия ацилирования антоцианов в процессе их экстракции, концентрирования, разделения и очистки и доказано впервые, что:

- ацилирование получается тогда, когда антоцианы подвергаются действию смеси уксусной и соляной кислот;
- 3-галактозиды ацилируются легче чем 3-глюкозиды;
- не только уксусная кислота, но также пропионовая, н-масляная и н-валериановая кислоты ацилируют антоцианы;

Таблица 4.1

Спектральные и хроматографические характеристики впервые изученных антицианов краснокочанной капусты

Количество молекул синяковой кислоты	λ_{max}	Спектральные отношения %						
		I-a	I-b	II	III	E I-a E III	E I-b E III	E II E III
1	279	296	331	529	57 ⁺⁷ ₋₄	55 ⁺⁶	56 ⁺¹⁰ ₋₄	14 - 15
2	282	297	327	531	75 ⁺⁸ ₋₅	81 ⁺⁹ ₋₁	94 ⁺⁹	12 - 15

R_f - значения (x100)

Дианидин-3-софорозид-5-глюкозид	A	B	Г	Д
Дианидин-3-монокинаполюсофорозид-5-глюкозид	7	-	57	71
Дианидин-3-дисинаполюсофорозид-5-глюкозид	10	34	50	75
Дианидин-3-дисинаполюсофорозид-5-глюкозид	28	61	24	64

А. н-бутанол: 2н соляная кислота (1:1)

Б. н-бутанол: соляная кислота: вода (7:2:5)

Д. вода: уксусная кислота (98:2)

В. вода: соляная кислота (97:3)

Г. уксусная кислота: соляная кислота: вода (15:3:82)

Таблица 4.2

Спектральные и хроматографические характеристики впервые изученных антицианов, галкозидированных в положении С7

Полоса	Растворитель	Абсорбционные спектры		Аглюкон	Сахар	R _f x 100									
		λ_{max}	$\frac{E_{\lambda_{max}}}{E_{\lambda_{440}}}$			А	Б	В	Г	Д	Е				
I	А, Г	539, 279	0, 18	0, 45	Дельфинидин	Галактоза	20	09	03	16	10	13			
	А, Д	539, 277	0, 19	0, 56	Петунидин	Глюкоза	23	06	04	22	15	16			
	А, В	535, 278	0, 17	0, 60											
А, Г	536, 278	0, 17	0, 53												
III	А, Б	528, 281	0, 24	0, 60	Цианидин	Галактоза	27	19	08	29	16	33			
	А, Е, Д	528, 281	0, 25	0, 61	Дельфинидин	Глюкоза	27	31	18	39	24	47			
	А, Е, Г	540, 277	0, 18	0, 88											
А, Е, Г, Б	540, 277	0, 18	0, 92												
IV	А, Е, Г, В	540, 277	0, 18	0, 91	Глюкоза и рамноза	Глюкоза	33	50	19	41	25	56			
	А, Е, Г, Д	540, 288	0, 18	0, 92											
	А, Г	528, 280	0, 22	0, 91											

А - н-бутанол: уксусная кислота: вода (4:1:5)

Б - н-бутанол: 2н соляная кислота (1:1)

В - вода: соляная кислота (97:3)

Г - уксусная кислота: соляная кислота: вода (15:3:82)

Д - вода: уксусная кислота (98:2)

Е - н-бутанол: соляная кислота: вода (7:2:5)

г) сама галактоза в модельных растворах также ацилируется, образуя моно-, ди-, три- и тетра - ацетаты;

д) аммоний и пергидроль влияют на степень ацилирования галактозы;

е) пеларгонидин-3-глюкозид ацилируется легче чем цианидин-3-глюкозид, а дельфинидин-3-глюкозид вообще не ацилируется;

ж) R_f значения ацилированных антоцианов всегда выше чем R_f - значения соответствующего 3-глюкозида в растворителе н-бутанол: уксусная кислота: вода (4:1:5). Это дает основание предполагать возможность включения ацетатного аниона в более слабую полярную антоциановую структуру.

Установили, что во время селективного гидролиза синаповой кислоты в 2N едком натрии, в токе азота, получаютс я дериваты этой кислоты, имеющие меньшие значения R_f , чем сама синаповая кислота. Феруловая, кофейная и р-кумаровая кислоты дериваты не образуют.

Эти результаты можно принять как вклад в методы по идентификации антоцианов.

4.2. Метод объективного определения цвета консервов, содержащих антоцианы.

Установили, что показатель цвета по системе СИЕ, доминирующая длина волны - ($\lambda_{d, nm}$), не изменяется в процессе хранения компотов и конфитуров, а также с изменением pH проб. Также выяснили, что не существует корреляции между показателем $\frac{a}{b}$ по системе Хантора и количеством антоцианов. Вот почему эти системы не пригодны для объективного измерения цвета консервов, содержащих антоцианы.

Использование метанола и этанола, как растворителей при подготовке проб, не целесообразно, так как они приводят все молекулы антоцианов в ионную форму, вызывает bathochromный сдвиг видимого спектра и влияют на значения спектрального отношения $E_{\lambda_{max}}'' / E_{\lambda_{420}}$ по сравнению с водными растворами.

Результаты показывают, что в буфере, в диапазоне pH 2,0 - 4,5 понижение pH на 0,25 повышает абсорбцию при λ_{max}'' от 34% у цианидин-3-глюкозида до 43% у мальвидин-3-глюкозида.

При pH 2,5 степень ионизации антоцианов - 50-75%, при pH 3,5 - от 2I до 3I%, а при pH 4,5 - от 5 до 8,5%. Эти результаты важны, так как pH фруктов и их консервов находится в этом диапазоне pH.

Величина pH оказывает влияние на спектральные отношения $E_{\lambda_{max}}'' / E_{\lambda_{400}}$ и $E_{\lambda_{max}}'' / E_{\lambda_{420}}$, а при pH 3,5 - 4,0 значения этих отношений выравниваются. Это впервые установленное изменение спектральных отношений под влиянием pH имеет большое значение в связи с созданием объективного метода определения цвета консервов, содержащих антоцианы. Оно указывает, что определение цвета таких консервов с помощью спектральных отношений должно производиться при pH проб, соответствующих pH продукта.

При хранении компота из клубники отношение $E_{\lambda_{max}}'' / E_{\lambda_{420}}$ изменяется от 2,05 до 0,43, для компота из малины - от 3,82 до 1,41, для конфитуров из клубники - от 1,84 до 0,5, а для конфитуров из малины - от 2,66 до 0,62.

Предложенный метод объективного определения цвета основан на определении двух показателей:

- спектрального отношения $E_{\lambda_{max}}'' / E_{\lambda_{420}}$ при pH продукта;
- концентрации антоцианов в мг на 100 г продукта.

Метод является экспрессным и его показатели коррелируются с органолептической оценкой при статистической достоверности порядка 95-99%. Метод внедрен на ряде консервных заводах Народной Республики Болгарии.

4.3. Кинетика термического разрушения антоцианов.

Для всех видов антоцианов, соков, pH, температур и концентраций сахарозы разрушение антоцианов протекает по реакции первого порядка (рис. 4.1). Зависимость константы скорости разрушения

антоцианов от температуры описывается прямой линией в координатах Аррениуса (рис. 4.2). Данные о кинетике разрушения пеларгодин-3-глюкозида, растворенного в соке и в буфере, приведены в табл. 4.3-4.6.

Так как полученные результаты для разных плодов и антоцианов очень близки между собой, интерес представляют обобщенные данные с целью определения общих закономерностей, а полученные средние значения кинетических параметров могут быть использованы для аппроксимирования степени разрушения антоцианов при стерилизации плодов, используя метод математического расчета:

а) Константы скорости. С повышением pH на 1,0 скорость разрушения чистых антоцианов увеличивается на 13%, когда они растворены в буфере и на 7,5%, когда они растворены в соке. При разрушении антоцианового комплекса разных плодов, это повышение составляет 6%. Когда соки разбавлены водой (1:1), константы скорости выше по сравнению с пробами, когда соки разбавлены сахарным сиропом. В температурном диапазоне 98-108°C константы скорости разрушения чистых антоцианов, растворенных в буфере, выше, чем растворенных в соке (повышение порядка 7-12%).

Таблица 4.1

Константы скорости $K \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$

t °C	Буфер			Сок		
	pH 2,5	pH 3,5	pH 4,5	pH 2,5	pH 3,5	pH 4,5
78	1,91	2,27	2,71	2,24	2,50	3,17
88	6,15	6,77	8,62	5,87	6,40	7,54
98	18,02	18,20	17,50	15,20	15,70	19,60
108	45,00	52,30	62,00	38,20	42,50	58,30

б) Время полураспада подчиняется тем же закономерностям,

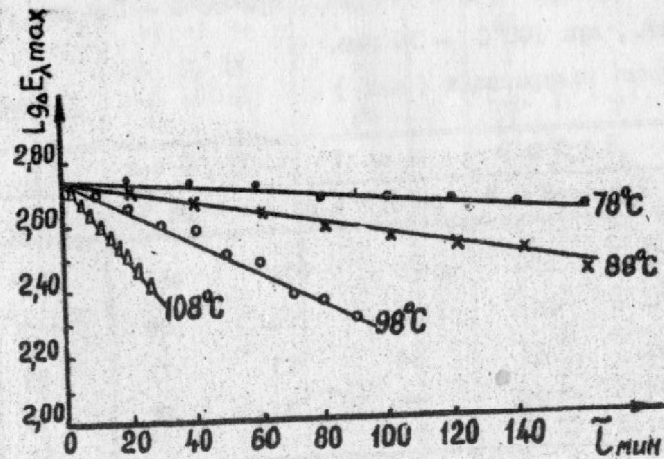


Рис. 4.1

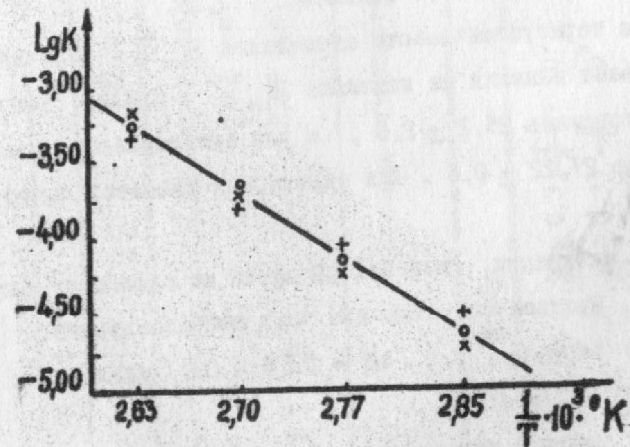


Рис. 4.2

012931
Одесский технологический институт пищевой промышленности
Библиотека

18, что и константы скорости. Для антоцианового комплекса плодов время полураспада при 78°C - 444 мин., при 88°C - 189 мин., при 98°C - 83 мин., при 108°C - 36 мин.

Время полураспада (мин)

Таблица 4.2

t °C	Буфер				Сок	
	pH 2,5	pH 3,5	pH 4,5	pH 2,5	pH 3,5	pH 4,5
78	600	650	425	514	460	364
88	186	169	133	196	180	153
98	63	63	65	75	73	59
108	25	21	18	30	27	19

в) Температурный фактор Q_{10} . Величина pH почти не оказывает влияния на значения Q_{10} . Среднее значение Q_{10} для чистых антоцианов 2,42, а для антоцианового комплекса - 2,39.

г) Константа термостойчивости антоцианов $Z_{an}^{\circ C}$. Величина pH почти не оказывает влияния на значения $Z_{an}^{\circ C}$. Среднее значение для чистых антоцианов $25,2 \pm 2,5$, а для антоцианового комплекса разных плодов $27,22 \pm 0,6$. Для инженерных расчетов можно принять $Z_{an} = 27^{\circ C}$.

д) Параметры активации. Величина pH почти не оказывает влияния на их значения. Среднее значение для всех проб следующее:
 $E_a = 23,6 \pm 0,5$ ккал/моль ; $\Delta H = 22,6 \pm 0,3$ ккал/моль;
 $\Delta S = -11,5 \pm 0,1$ ккал/моль °K.

Обобщенные результаты показывают, что на кинетику термической дегградации антоцианов не оказывают существенного влияния, с точки зрения теории и практики плодоперерабатывающей промышленности, такие факторы, как структура антоциана, pH, вид растворителя, вид и сорт сырья. Отмеченные различия по отношению к тому или иному фактору или показателю незначительны и не подчиняются строгим закономерностям.

Таблица 4.3

Параметры активации

pH	Буфер			Сок		
	E_a	$\Delta H^{\#}$	$\Delta S^{\#}$	E_a	$\Delta H^{\#}$	$\Delta S^{\#}$
2,5	$31,4 \pm 1,5$	30,6	-6,40	$2,5 \pm 0,4$	25,0	-9,1
3,5	$28,3 \pm 0,5$	27,5	-0,2	$25,5 \pm 0,8$	24,8	-9,7
4,5	$24,9 \pm 0,1$	24,2	-11,0	$26,3 \pm 1,5$	25,6	-10,0

$$\lg K = f\left(\frac{1}{T \cdot K}\right)$$

Уравнения зависимости

Таблица 4.4

pH	Буфер			Сок		
	$\lg K$	E_a	$\Delta H^{\#}$	$\lg K$	E_a	$\Delta H^{\#}$
2,5	$(14,8 \pm 0,9) - (6,9 \pm 0,3) \frac{1}{T} \cdot 10^3$	$23,6 \pm 0,5$	$-11,5 \pm 0,1$	$(2,5 \pm 0,4) - (5,6 \pm 0,1) \frac{1}{T} \cdot 10^3$	$23,6 \pm 0,5$	$-11,5 \pm 0,1$
3,5	$(10,9 \pm 0,7) - (5,4 \pm 0,3) \frac{1}{T} \cdot 10^3$	$23,6 \pm 0,5$	$-11,5 \pm 0,1$	$(25,5 \pm 0,8) - (5,6 \pm 0,2) \frac{1}{T} \cdot 10^3$	$23,6 \pm 0,5$	$-11,5 \pm 0,1$
4,5	$(10,9 \pm 0,7) - (5,4 \pm 0,3) \frac{1}{T} \cdot 10^3$	$23,6 \pm 0,5$	$-11,5 \pm 0,1$	$(26,3 \pm 1,5) - (5,8 \pm 0,3) \frac{1}{T} \cdot 10^3$	$23,6 \pm 0,5$	$-11,5 \pm 0,1$

4.5. Механизм термического разрушения антоцианов.

Установили:

а) кинетика разрушения пеларгонидин-хлорида в метаноле и этаноле протекает по реакции первого порядка, а время полураспада при pH 2,5 порядка 27 мин. в этаноле и 50 мин. в метаноле;

б) при деградации пеларгонидин-хлорида, цианидин-хлорида и их 3-глюкозидов образуется не флороглюцин, как сообщалось до сих пор, а флороглюциновый альдегид;

в) один из продуктов деградации пеларгонидин-хлорида ($R_f = 0,21$) и один из продуктов деградации цианидин-хлорида ($R_f = 0,12$) до сих пор в литературе не отмечены. Они флуоресцируют зеленым цветом и имеют фенольный характер;

г) при термической деградации 3-глюкозидов пеларгонидина образуется кемпферол, а 3-глюкозидов цианидина -кверцетин. Эти результаты получили впервые;

д) во время деградации 3-глюкозидов пеларгонидина и цианидина аглюкон не образуется.

Спектральные и хроматографические характеристики продуктов термической деградации пеларгонидин-3-глюкозида представлены в табл. 4.7 - 4.8.

Некоторые авторы утверждают, что разрушение антоцианов идет по схеме - гидролиз гликозидной связи у третьего углеродного атома кольца А и последующего разрушения полученного аглюкона в положении $C_2 = \dot{O}$ или $C_2 - C_3$.

Мы не согласны с таким утверждением на основании следующего:

а) гидролиз связи аглюкон-сахар у третьего углеродного атома зависит от pH. Установлено, что такой гидролиз начинается при pH 1,8 и при этом более лабильной оказывается связь сахар-сахар, чем сахар-аглюкон. Если при pH более 1,8 идет гидролиз связи аглюкон-сахар, скорость его должна понижаться с повышением pH,

а следовательно скорость разрушения антоцианов должна уменьшаться. Результаты показывают, что, наоборот, с повышением pH скорость разрушения повышается незначительно;

б) методом хроматографии на бумаге нами установлено, что в процессе термической обработки C_3 - глюкозидов при pH 2,5, 3,5 и 4,5 аглюкон не образуется ни в буфере, ни в этаноле;

Таблица 4.7

Спектральные характеристики продуктов термической деградации пеларгонидин-3-глюкозида.

№ продукта	Положение максимума (нм)			
	CH_3OH	CH_3ONa	$AlCl_3$	CH_3COONa
2	253п;266 294п;368	289;330 454	270;305п 355;425	270;372
3	255 ;305п 360	266;358п 436	-	258,300- 310п,367
6	294 ;334п	324;358п	309;380	312
7	263п;292 313п	255п;330	274,370	300п;325
8	255	276	264	247
Метчики:				
флороглюцин	269	354	269	269
флороглюциновый альдегид	294;334п	324,358п	309,380	312
p-гидроксибензойная кислота	255	276	264	247
кемпферол	253п;266 294п;368	289;330 454	270;305п 355;425	273;372

п - плечо

в) если разрушение антоцианов идет по пути разрыва гликозидной связи и быстрого разрушения полученного аглюкона, тогда разницы в скорости разрушения 3-глюкозидов и 3,5 - диглюкозидов не должно быть, так как из C_3 - глюкозидов и $C_{3,5}$ - диглюкозидов

Таблица 4.8

R_f - значения продуктов термической деградации пеларгонидин-3-глюкозида

№ продукта	В и д растворителя					
	I	2	3	4	5	6
2	0,04	0,04	0,45	0,91	-	0,91
3	0,06	0,16	0,73	0,92	0,94	0,90
6	0,65	0,60	0,83	0,92	0,91	0,90
7	0,72	0,65	0,86	0,90	0,91	0,88
8	0,74	0,71	0,86	0,90	0,92	0,88
Метчики:						
Флороглюцин	0,72	0,64	0,72	0,74	0,75	0,67
Флороглюциновый альдегид	0,65	0,62	0,83	0,92	-	-
P-гидрооксибензойная кислота	0,75	0,71	0,86	0,91	0,92	0,89
кемпферол	0,04	0,04	0,45	0,91	-	0,91

Растворители: 1 - 2% CH_3COOH ; 2 - $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 15:3:82$;
3 - $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 30:3:10$; 4 - БУВ = 4:1:5;
5 - БУВ = 6:1:2; 6 - н-бутанол:2нНCl = 1:1.

при гидролизе из гликозидных связей всегда получается аглюкон, нестойкий в воде. Доказано, что гликозидная связь у пятого углеродного атома гидролизуеться легче, чем у третьего. Если механизм разрушения антоцианов на первом этапе идет по пути гидролиза гликозидной связи, то сначала должна отщепляться молекула у пятого углеродного атома, в результате чего образуется C_3 -гликозид, скорость разрушения которого должна быть такой же, как у природных C_3 -гликозидов.

Наши исследования показывают, что $\text{C}_{3,5}$ -диглюкозиды разрушаются в 1,5-2,0 раза быстрее, чем C_3 -гликозиды. Кроме того, установлено другими авторами, что $\text{C}_{3,5}$ -диглюкозиды стабильнее при pH 5,0.

Некоторые авторы высказывают мнение о зависимости скорости разрушения антоцианов от их концентрации в ионной форме. По следующим соображениям мы не согласны с этим.

Нами установлено, что при pH 2,5 от 50 до 75% антоциановых молекул находятся в ионной форме, при pH 3,5 - 25-30%, а при pH 4,5 - 5-7%. Такая значительная зависимость концентрации антоцианов в ионной форме от pH неизбежно должна существенно отразиться на скорости их разрушения при разных pH. Как отмечено выше у C_3 -гликозидов с повышением pH скорость деградации увеличивается незначительно, а иногда уменьшается.

Высказано мнение, что разрушение 3-гликозидов идет по пути открытия кольца А в положении $\text{C}_9-\overset{+}{\text{O}}$ и образования замещенного халкона и последующее разрушение кольца А. Мы ставим под сомнение эту гипотезу в связи с нижеследующим.

Известно, что под влиянием pH, антоцианы переходят из ионной формы в псевдооснования, причем, связь $\text{C}_2=\overset{+}{\text{O}}$ трансформируется в $\text{C}_2=\text{O}$. При образовании халкона (pH 4,0) открывается кольцо А в положении $\text{C}_9-\overset{+}{\text{O}}$ и образуется вместо $\text{C}_2=\overset{+}{\text{O}}$ $\text{C}_2=\text{O}$. Следовательно, при pH в интервале 2,5-4,5 существуют три формы антоцианов, различающиеся только по состоянию связи $\text{C}_2=\overset{+}{\text{O}}$. Это должно отразиться на скорости разрушения антоцианов. В противном случае необходимо принять, что эти три вида связей в позициях 1-2 кольца А эквивалентны между собой в отношении скорости их термического разрушения. Это трудно принять как постулат.

Мы считаем, что разрушение антоцианов идет по пути разрушения кольца А в позициях $\text{C}_9-\overset{+}{\text{O}}$, C_9-C_{10} и C_2-C_3 (рис. 4.3) по следующим соображениям:

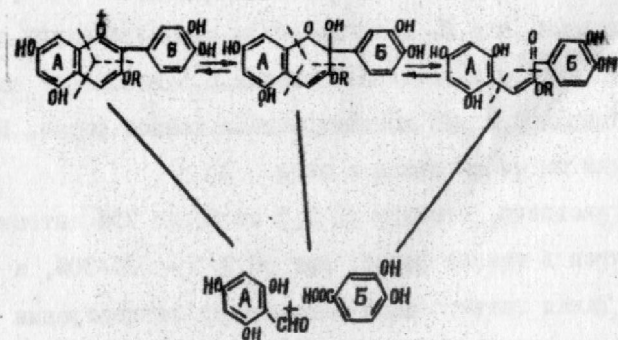


Рис. 4.3

а) эти связи не изменяются под влиянием pH в диапазоне 1-5, за исключением связи C_3-O^+ , которая разрывается при образовании незначительного количества халкона при pH выше 4,0;

б) разрыв связей C_2-C_3 и $C_4-C_{10}^+$ доказан другими авторами при щелочном гидролизе аглюконов. Поэтому с повышением pH с 2,5 до 4,5 скорость разрыва этих связей должна повышаться, хотя и незначительно. Это подтверждается полученными нами данными;

в) эти связи остаются неизменными также и у $C_{3,5}$ -диглюкозидов под влиянием pH, но разницу в скорости разрушения C_3 -глюкозидов и $C_{3,5}$ -диглюкозидов можно объяснить тем, что последние имеют более кислотные свойства и легче подвергаются влиянию pH;

г) в соответствии с предложенным механизмом разрушения антоцианов будет происходить образование флороглюцинового альдегида и соответствующей фенольной кислоты, как конечных продуктов распада. Это доказано нашими исследованиями;

д) продукты термической деградации антоцианов в 1N соляной кислоте, в цитратном буфере (pH = 2,5 ; 3,5 ; 4,5), в 10% КОН и метаноле (pH=3,5), как показали исследования, одни и те же. Такая идентичность существует и в отношении продуктов деградации аглюконов.

Температурный коэффициент Q_{10} имеет одно и то же значение в двух температурных диапазонах (10-40°C и 78-108°C). Это указывает, что механизм разрушения один и тот же и скорость разрушения зависит только от температуры.

Математическая оценка влияния режимов стерилизации на разрушение антоцианов.

До настоящего времени термическая стерилизация остается основным методом консервирования пищевых продуктов. Этот процесс является самым важным, сложным и ответственным этапом в технологии консервирования. Значение этого узла технологического процесса определяется, во-первых, тем, что стерилизованные консервы должны быть стойкими при длительном хранении и безусловно безопасными для здоровья потребителя. Во-вторых, консервы должны представлять собой продукты, характеризующиеся высокой пищевой ценностью. Режимы стерилизации должны быть подобраны так, чтобы консервы по своему качеству приближались к соответствующему сырью.

Теоретические основы стерилизации консервов были объектом многолетних и всесторонних исследований. Основное внимание в этих исследованиях уделялось микробиологической и теплофизической составляющей процесса стерилизации.

Полученный исследователями разных стран огромный экспериментальный материал показал, что гибель микробных клеток при тепловой стерилизации можно объяснить с позиции кинетики деградации протеинов, составляющих основу клетки микроорганизмов. Как известно, кинетика этого процесса представляет собой реакцию первого порядка, характеризующуюся экспоненциальной зависимостью времени уничтожения микроорганизмов от их количества. Такая же зависимость характеризует влияние температуры на время уничтожения микроорганизмов. Построенные в полудогарифмических координатах кривые смертельного времени и кривые выживаемости микроорганизмов выпрямляются.

Результаты исследований показывают, что процесс термического разрушения антоцианов характеризуется теми же закономерностями, что и уничтожение микроорганизмов при тепловой стерилизации. Так же, как при тепловой обработке микроорганизмов, кривая зависимости времени тепловой деградации антоцианов от температуры выпрямляется в полулогарифмических координатах. Вот почему имеется возможность подойти к оценке влияния тепловой обработки на микроорганизмы и антоцианы с одних и тех же математических позиций. Это имеет для темы настоящего исследования большое значение, поскольку тепловая стерилизация является, с одной стороны, основным методом консервирования, а с другой — одним из самых жестких приемов теплового воздействия на сырье в общем комплексе технологических процессов консервирования плодов.

Реакция антоцианового комплекса различных плодов на температурное воздействие характеризуется примерно одним и тем же численным значением константы Z_{an} , порядка 27°C (рис. 4.4).

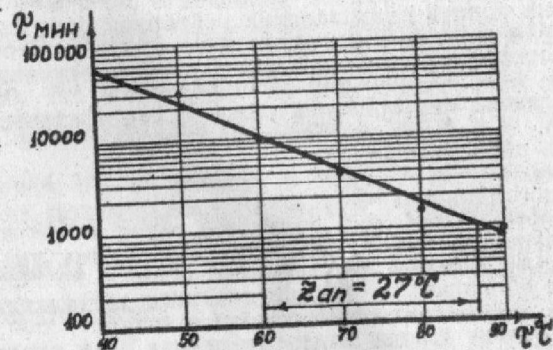


Рис. 4.4

Мы считали, что для расчетов целесообразно выбрать ту же эталонную температуру, которая принимается за мерилу для сравнения при расчете режимов стерилизации фруктовых консервов (80°).

При этой температуре время полного разрушения антоцианов колеблется в пределах 600–800 мин.

Таким образом, для оценки влияния режимов стерилизации на сохранность антоцианов, можно воспользоваться уравнением:

$$A_{an} = \int_0^T K_{an} d\tau = \tau_p (K_{an_1} + K_{an_2} + \dots + K_{an_n})$$

где: A_{an} — антоциановое число, продолжительность теплового воздействия на антоцианы при постоянной условной температуре 80°C , которая по своему эффекту на антоцианы эквивалентна продолжительности влияния переменного температурного поля данного режима стерилизации;

$K_{an_1}; K_{an_2}; K_{an_n}$ — переводные коэффициенты, рассчитываемые по формуле, вытекающей из экспоненциальной зависимости $K_A = \frac{1}{10^{\frac{T_2 - T_A}{z}}}$.

В данном случае, $T_2 = 80^{\circ}\text{C}$, $z = 27^{\circ}\text{C}$, а T_A — температура продукта в момент замора.

Чем больше антоциановое число, тем больше степень разрушения антоцианов. Удобство использования этого показателя заключается в том, что он позволяет оценить жесткость тех или иных режимов стерилизации по воздействию на антоцианы, сравнить их между собой и выбрать оптимальный. Само собой разумеется, что соответствующие нормы стерильности того или иного выбираемого режима будут обеспечены.

Для экспериментального исследования был выбран один из темноокрашенных сортов винограда, для которого время полной деградации антоцианов при 80°C составляло 856 мин. Полученный виноградный сок расфасовывали в банки СК0-58-I и пастеризовали при 75 и 95°C , каждая из температур в равной мере обеспечивает норму А-эффекта для натуральных соков — 40 усл. мин. при 80°C .

Соответствующие кривые прогреваемости, приведены на рис. 4.5 — 4.6. На этих же рисунках даны кривые стерилизующего эффекта и антоциановых чисел. Сравнение данных позволяет дать заключение в пользу более высокого температурного уровня, поскольку при равном действии на микроорганизмы режим $\frac{10-5-15}{95^{\circ}\text{C}}$ характеризуется меньшим антоциановым числом и, следовательно, является более

жающим в отношении качества сока.



Рис. 4.5

Кривые прогреваемости автоклава (1), банки (2), антоцианового числа (3), стерилизующего эффекта (4) при стерилизации виноградного сока в банках 58-I по режиму $\frac{10-85-15}{75^{\circ}\text{C}}$

В другом случае режим стерилизации был подобран в расчете на получение более высокой нормы стерилизующего эффекта, используемой для фруктовых пюре и соков с мякотью, а именно, порядка 100 усл.мин. Здесь также были выбраны разные температурные уровни 85 и 105°C, позволяющие получить режимы, отличающиеся по продолжительности, но одинаковые по действию на микроорганизмы (рис. 4.7, 4.8). И в этом случае режимы при повышенных температурных уровнях оказываются более благоприятными в отношении качества продукции. Степень деградации антоцианов была невелика и колебалась от 3,3 до 6,8% в первом случае и от 5,5 до 9,4% - во втором.

Для того, чтобы в экспериментальных целях достигнуть большего разрушения антоцианов, был разработан умышленно жесткий

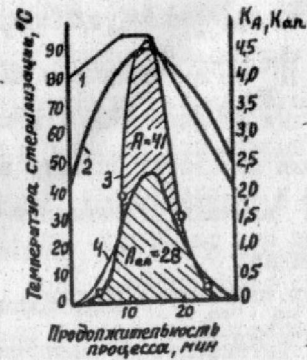


Рис. 4.6

Кривые прогреваемости автоклава (1), банки (2), стерилизующего эффекта (3), антоцианового числа (4) при стерилизации виноградного сока в банках 58-I по режиму $\frac{10-5-15}{95^{\circ}\text{C}}$

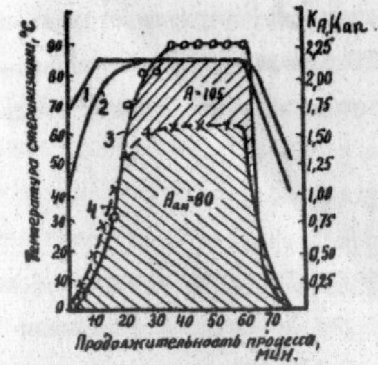


Рис. 4.7 Кривые прогреваемости автоклава (1), банки (2), стерилизующего эффекта (3), антоцианового числа (4) при стерилизации виноградного сока в банках 58-I по режиму

$$\frac{10-50-15}{85^{\circ}\text{C}}$$



Рис. 4.8 Кривые прогреваемости автоклава (1), банки (2), стерилизующего эффекта (3), антоцианового числа (4) при стерилизации виноградного сока в банках 58-I по режиму

$$\frac{10-3-15}{85^{\circ}\text{C}}$$

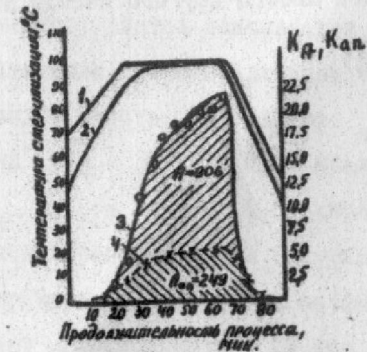


Рис. 4.9 Кривые прогреваемости автоклава (1), банки (2), стерилизующего эффекта (3), антоцианового числа (4) при стерилизации компотов по режиму

$$\frac{25-40-25}{100^{\circ}\text{C}}$$

режим $\frac{25-40-25}{100^{\circ}\text{C}}$, А-эффект которого составлял 806 усл.мин. (рис.4.9). Этот режим соответствует, примерно, формуле стерилизации, принятой на консервном заводе НРБ для компотов. Антоциановое число этого режима составляет 249 усл.мин., что должно соответствовать степени разрушения антоцианов

$$\frac{249}{856} \cdot 100 = 29,1\%$$

Этот теоретический расчет был подтвержден экспериментально по изменению экстинкции сока при максимуме поглощения в видимом спектре от 0,610 (до стерилизации) до 0,410 (после тепловой обработки), следовательно, потери антоцианов составляют

$$\frac{0,610 - 0,410}{0,610} \cdot 100 = 33\%$$

Таким образом, предложенный метод математической обработки данных теплофизических измерений процесса стерилизации позволяет оптимизировать разрабатываемые режимы не только по действию на микроорганизмы, но и по влиянию на такие важные компоненты консервов, как антоцианы. Этот метод может быть использован для оценки влияния на антоцианы плодов любого другого метода теплового воздействия.

ВЫВОДЫ

1. В процессе термической обработки плодового сырья при изготовлении фруктовых консервов, а также при хранении готовой продукции происходит деградация антоцианов, приводящая к снижению пищевой ценности консервов и ухудшению их внешнего вида. Поэтому выяснение кинетики и механизма этой деградации, нахождение закономерностей процесса распада антоцианов имеет первостепенное значение для технологии консервирования плодов и ягод.

Установлено, что кинетика разрушения антоцианов при термическом воздействии и хранении протекает в соответствии с реакцией первого порядка, независимо от структуры антоцианов, вида и сорта сырья, pH и концентрации сахарозы.

2. Большое значение в теоретическом плане представляют впервые полученные кинетические характеристики процесса термической деградации антоцианов.

Установлено, что зависимость между константой скорости ($K_{сер}^{-1}$) разрушения антоцианов, как при стерилизации, так и при хранении в Аррениусовых координатах описывается прямой линией. Вычисленные параметры активации при стерилизации чистых препаратов антоцианов, растворенных в буфере, составляют:

$$\text{энергия активации } E_a = 26,00 \pm 0,08 \text{ ккал/моль}$$

$$\text{энтальпия } \Delta H = 24,3 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$$

3. При термической обработке время полураспада для всех исследованных чистых препаратов антоцианов составляет в среднем 450 мин при 78°C, 169 мин при 88°C, 69 мин при 98°C и 26 мин при 108°C.

Для антоцианового комплекса плодоягодного сырья время полураспада достигает соответственно значений 444 мин, 189 мин, 83 мин, 36 мин.

В процессе хранения соков, полученных из плодов ягод, время полураспада составляет 118 дней при 10°C, 45 дней при 20°C, 18 дней при 30°C и 7 дней при 40°C.

Для чистых препаратов антоцианов, растворенных в соке, соответственно: $E_a = 23,9 \pm 1,0$ ккал/моль; $\Delta H^* = 23,6 \pm 0,3$ ккал/моль. Для антоцианового комплекса фруктовых соков при стерилизации: энергия активации составляет $E_a = 23,2 \pm 1,1$ ккал/моль, энтальпия $\Delta H^* = 22,4$ ккал/моль.

Соответственно, при хранении натуральных соков:

$$E_a = 16,6 \pm 0,4 \text{ ккал/моль}; \Delta H = 16,00 \text{ ккал/моль.}$$

Полученные данные дают возможность судить о термостойкости антоциановой молекулы и сделать вывод о том, что она гораздо более термолабильна, чем, например, молекула сахарозы в процессе термической инверсии ($E_a = 222,000$ ккал/моль).

Теоретический интерес представляют также впервые вычисленные значения температурного коэффициента Q_{10} , которые для растворов чистых препаратов антоцианов, растворенных в буфере, составляют $2,44 \pm 0,05$, а для антоцианов, растворенных в соке, $2,42 \pm 0,02$. В отношении же термической деградации антоцианового комплекса плодоягодных соков при стерилизации имеет значение $- 2,39 \pm 0,6$; а при хранении $- 2,46 \pm 0,7$.

4. Представляет также теоретический интерес и имеет большое значение для практики инженерных расчетов впервые полученное значение константы Z_{an} , характеризующей разность температур, вызывающую десятикратное снижение количества антоцианов при стерилизации. Установлено, что Z_{an} в отношении растворов чистых препаратов антоцианов составляет 25,3°C, а при стерилизации различных плодоягодных соков достигает 28°C. Эта же величина справедлива в отношении термической деградации антоцианового комплекса при хранении плодоягодных соков.

Для инженерных расчетов можно принять, что разность температур за один логарифмический цикл составляет 27°C.

5. Установление экспоненциальной зависимости времени разрушения антоцианов от температуры и нахождение константы термостойкости Z_{an} позволили разработать новый метод математической оценки влияния режимов стерилизации и других видов термической обработки на антоцианы.

Предлагаемое антоциановое число A_{an} характеризует жесткость данного режима тепловой обработки в отношении антоцианов. По аналогии с F и A-эффектом, A_{an} любого режима стерилизации можно рассчитать путем приближенного интегрирования площади, ограниченной кривой переводных коэффициентов K_{an} .

Новый метод математической обработки данных температурной деградации антоцианов позволяет подходить с одних и тех же позиций к оценке режимов стерилизации, как в отношении их воздействия на микроорганизмы, так и на биохимические компоненты, характеризующие качество сырья и готовой продукции. С этой точки зрения можно оптимизировать режимы стерилизации, сравнивать их между собой и выбирать такие, которые при равной летальности характеризуются наименьшим антоциановым числом. Этот метод в определенной мере синтезирует в себе основные теоретические и экспериментальные разработки настоящей диссертации и является связующим звеном между лабораторными исследованиями и производственной практикой.

В этом смысле можно сказать, что теория стерилизации обогатилась новым химическим критерием оценки эффективности режимов тепловой обработки.

6. При изучении химической природы антоцианов плодов и овощей и механизма их термической деградации внесены существенные изменения в существующие методики хроматографического разделения антоцианов растительного сырья. Установлено, что при использовании

растворителя *n*-бутанол; уксусная кислота; вода (4:1:5) образуются артефакты антоцианов. Изучены условия их образования при разделении и очистке антоцианов методом хроматографии на бумаге и получены экспериментальные данные, позволяющие идентифицировать их природу. Артефакты из пеларгонидин-3-глюкозида образуются легче, чем из цианидин-3-глюкозида, а из дельфинидин-3-глюкозида такие артефакты вообще не образуются. Ацилированные артефакты получают как с уксусной кислотой, так и с пропионовой, *n*-масляной и валериановой кислотой. Все это дает основание предполагать, что артефакт образуется в результате включения ацетатного аниона в более слабую полярную молекулу антоциана.

7. Предложен новый механизм термического разрушения антоцианов, допуская разрыв связи на позициях C_9-O ; C_4-C_{10} и C_2-C_3 .

До сих пор было известно, что при щелочном гидролизе пеларгонидин-хлорида получается *p*-гидрокомбензойная кислота и флороглюцин, а из цианидин-хлорида получается протокатеховая кислота и флороглюцин. Нами впервые установлено, что при этих условиях деградации получается и третий продукт распада, имеющий при обоих аглюконах зеленый цвет при облучении хроматограмм ультрафиолетовым светом. Этот продукт получен из пеларгонидин-хлорида, имеет $R_f = 0,12$ в растворителе уксусная кислота: соляная кислота: вода (15:3:82), а продукт, полученный из цианидин-хлорида, имеет $R_f = 0,21$.

При термическом разрушении пеларгонидин-3-глюкозида и цианидин-3-глюкозида в 1*n* соляной кислоте, 10% КОН, цитратном буфере (рН 2,5; 3,5; 4,5), в метаноле получают те же три продукта, что и при щелочном гидролизе аглюконов.

Дополнительно получается во всех растворах флуоресцирующее желто-зеленым цветом пятно с $R_f = 0,03$ из пеларгонидин-3-глюкозида и флуоресцирующее синим цветом пятно с $R_f = 0,02$ из цианидин-3-глюкозида. Доказано, что эти продукты соответственно кемпферол

и флороглюциновый альдегид.

При деградации этих глюкозидов в буфере (рН 2,5; 3,5; 4,5) и метаноле (рН 2,5; 3,5; 4,5) после хроматографирования не обнаружено присутствия аглюконов.

Следовательно, катионные, лейко- и халконные формы антоцианов разрушаются по одному и тому же механизму, без образования аглюкона, как предполагали раньше.

8. Идентифицированы антоцианы ряда темноокрашенных плодов. В исследованных сортах черешен содержится цианидин-3-глюкозид и цианидин-3-рутинозид. В некоторых сортах обнаружены незначительные количества пеонидин-3-рутинозида и цианидин-3-софорозида. Присутствие последнего установлено впервые, а наличие найденного другими авторами пеонидин-3-глюкозида не подтвердилось.

Подтверждено, что в вишнях имеются пеонидин-3-глюкозид, пеонидин-3-рутинозид, цианидин-3-софорозид и цианидин-3-глюкозилрутинозид.

Установлено, что впервые исследованная в отношении антоцианов алыча содержит цианидин-3-глюкозид и цианидин-3-рутинозид. Кроме того, в некоторых сортах находятся пеонидин-3-глюкозид и пеонидин-3-рутинозид.

В сортах винограда Памид и Мавруд обнаружены петунидин-3-глюкозид, дельфинидин-3-глюкозид, мальвидин-3-глюкозид и пеонидин-3-глюкозид. В отличие от ряда других сортов, они не содержат ацилированных фенольными кислотами антоцианов и не имеют в структуре антоцианов глюкозидированного пятого углеродного атома бензопирилевого кольца.

9. Идентифицированы антоцианы ряда овощей.

В краснокочанной капусте находится цианидин-3,5-диглюкозид, цианидин-3-софорозид-5-глюкозид, цианидин-3-моносинапоилсофорозид-5-глюкозид, цианидин-3-дисинапоилглюкозид-5-глюкозид. Последние два

антоциана ранее в литературе не описаны.

В баклажанах сорта № 12 найдены дельфинидин-3-рутинозид-5-глюкозид и дельфинидин-3-рутинозид. Отсутствие ацилированных форм у баклажанов установлено впервые и показывает, что этот сорт генетически отличается от исследованных до сих пор итальянских и японских сортов, для которых установлено, что глюкозирование и ацилирование контролируются одним или двумя тесно связанными генами.

В листьях цикория определены цианидин-3-глюкозид и ацилированные формы этого антоциана одной или двумя ацетатными группами.

В листьях Котинус когигрии Рус найдены дельфинидин-3-глюкозид, петунидин-3-галактозид, цианидин-3-глюкозид, цианидин-3-галактозид, дельфинидин-7-глюкозид и цианидин-3-глюкозид-7-рамнозид. Последние два антоциана не описаны ранее в литературе.

10. Принятые по международной системе СИЕ и системе Хантара показатели цвета не могут быть использованы для объективного измерения окраски продуктов переработки плодов, поскольку в площади, ограниченной кривой светопропускания, доля, приходящаяся на флавоноиды, каротиноиды, меланоидины, карамелены и другие химические компоненты пищевых продуктов, вуалирует изменения окраски, связанные с антоцианами.

Установлено, что объективная оценка окраски компотов, соков, конфитуров и других консервированных продуктов из плодов и ягод должна базироваться и на отношении экстинкции при максимуме поглощения антоцианов ($E_{\lambda_{max}}''$) к максимальной экстинкции желто-коричневых пигментов ($E_{\lambda_{400}}$ или $E_{\lambda_{420}}$). При этом показано, что pH исследованного раствора должно соответствовать активной кислотности образца, причем, с уменьшением pH на 0,25 светопоглощение при λ_{max}'' повышается на 34-43%. Кроме того, при подготовке вытяжки нельзя пользоваться в качестве растворителя ни метанолом, ни этанолом, заметно смещающим поглощение к инфракрасной области, а следует применять цитратный буфер.

11. Приведенные данные положены в основу нового метода объективного определения цвета компотов и конфитуров из клубники, малины, и других содержащих антоцианы плодов, который удовлетворяет требованиям Международной системы в отношении качественной и количественной характеристики этого показателя. Метод основан на определении двух показателей: спектрального отношения $E_{\lambda_{max}}'' / E_{\lambda_{420}}$ и концентрации антоцианов в мг%. Метод является экспрессным и результаты определения коррелируются с органолептической оценкой при статистической достоверности порядка 95-99%. Метод внедрен на ряде консервных заводов Народной Республики Болгарии.

Основные материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

- I. Тимбърлейк К., Танчев С. Качествено определяно на антоцианите в някои сортове черешни и вишни. Научни трудове на ВИХВП, Пловдив, том XVI, св. I, 1969.
2. Танчев С., Владимиров Г., Йончева Н. Разрушаване на антоцианите под влияние на някои пектолитични ферменти, Научни трудове на ВИХВП, том XVI, 1969.
3. Танчев С. Върху спектралната и цветна характеристика на някои антоциани. Доклады ВАН, том XXIV, № 10, 1971.
4. Танчев С. Антоцианите в някои сортове вишни. Сп. Български плодове, зеленчуци и консерви, № 9, 1970.
5. Танчев С., Станчев П. Идентификация на антоцианите в гроздето. I. Антоцианите в сорта Памид, сп. "Лозарство и винарство", кн. 3, 1970.
6. Танчев С., Станчев П. Идентификация на антоцианите в гроздето. II. Антоцианите в сорта Мавруд, сп. "Лозарство и винарство", кн. 5, 1970.
7. Танчев С. Кинетика на термичната деградация на цианидин-3-глюкозилрутинозид. Научни трудове на ВИХВП, том XVII, св. II, 1970.
8. Русков П., Танчев С. Кинетика на деградация на антоцианите на черешите. Научни трудове на ВИХВП, том XVII, св. II, 1970.
9. Танчев С. Изследование разрушение антоциана цианидин-3-софорозида при консервировании плодов. - "Консервная и овеоцесушильная промышленность", № 8, 1972.
10. Танчев С., Йончева Н. Кинетика разрушения антоцианов в плодах черешен, "Известия высших учебных заведений, Пищевая технология", № 4, 1972.
- II. Танчев С. Влияние на рН и концентрацията на антоцианите върху цвета на сок от вишни и череши. Научни трудове на ВИХВП,

Пловдив, том XIII, св. I, 1972.

12. Танчев С. Кинетика на термичната деградация на антоцианите, съдържащи се в някои сортове ягоди. Научни трудове на ВИХВП, 1972.
13. Танчев С., Васильев В. Идентификация на антоцианите в плодове-те на някои сортове от вида Градинарска и лозарска наука, X, 3, 1973.
14. Русков П., Танчев С. Кинетика термической деградации антоцианов, содержащихся в некоторых плодах. АН СССР. Прикладная биохимия и микробиология, том IX, вып. 6, 1973.
15. Танчев С. Кинетика на термичната деградация на антоцианите, които се съдържат в някои сортове вишни, Сп. Български плодове, зеленчуци и консерви, № 2, 1973.
16. Флауменбаум Б. Л., Танчев С. Математическая оценка влияния режимов стерилизации на антоцианы плодов и ягод. "Консервная и овеоцесушильная промышленность", 6, 24, 1974.
17. Русков П., Танчев С. Влияние на концентрацията на антоцианите и рН на раствора върху спектралната и цветна характеристика на сок от ягоди и малини. Научни трудове на ВИХВП, Пловдив, том XX, св. I, 1973.
18. Танчев С. Кинетика на антоцианите при съхраняване на сок от вишни и от череши. Научни трудове на ВИХВП, Пловдив, том XX, св. I, 1973.
19. Танчев С. Кинетика на разрушаване на антоцианите при стерилизация и съхранение на сок от сливи-Афъзки, Научни трудове на ВИХВП, Пловдив, том XX, св. II, 1973

20. Tantshev, S.: Kinetik des thermischen abbaus der Anthocyan in Erdbeeren. Die Industrielle Obst- und Gemüseverwertung, 1972, N12.
21. Tantshev, S.: Kinetik des Anthocyanabbaus bei der Lagerung von Erdbeersaft. Die Industrielle Obst- und Gemüseverwertung, 1973, V 58.
22. Tantshev, S.: Kinetik des Anthocyanabbaus bei der Lagerung von Himbeersaft. Die Lebensmittel-Industrie, 1973, N 20.
23. Tanchev, S., Ruskov, P., Timberlake, C.: The anthocyanins of Bulgarian Anbergine (*Solanum melangenum*). Phytochemistry, 1970, V 9.
24. Tanchev, S., Timberlake, C.: The anthocyanins of red cabbage (*Brassica oleracea*). Phytochemistry, 1969, V 8.
25. Tanchev, S., Timberlake, C.: Anthocyanins in leaves of *cotinus coglria*. Phytochemistry, 1969, V 8.
26. Timberlake, C., Bridle, P., Tanchev, S.: Some unusual anthocyanins occurring naturally or as artifacts. Phytochemistry, 1971, V 10.
27. Tanchev, S.: Kinetics of the Thermal Degradation of Anthocyanins of the raspberry. Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung, 1972, N 28.
28. Tanchev, S.: Kinetik des Abbaus der Anthocyane bei der Sterilisation und Lagerung von Heidelbeer- und Brombeersaft, Nahrung, 1974, N 3.

29. Ruskov, P., Tanchev, S.: Kinetics of the anthocyanins degradation during plum juice sterilization and storage. Report of the IV International Congress of Food Industry, Madrid, 1974, V IX.
30. Ruskov, P., Tantshev, S.: Kinetik des Abbaus von Anthocyanen während der Sterilisierung und Lagerung von Pflaumensaft. Deutsche Zeitschrift für Lebensmitteltechnologie, 1975, N 3.
31. Tantshev, S.: Zeitschrift für Lebensm. Unters. u. -Forsch. 1973, N 37.
32. Tantshev, S.: Die Lebensmittel Industrie, 1973, N 1.

Подп. к печати 01.03.77 г. Формат 60 x 84 I/16
 Об"ем 2 п.л. Заказ № 845 Тираж 100 экз.
 Гортипография Одесского облполиграфиздата
 Ленина, 49