

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СУШКИ НА СОДЕРЖАНИЕ АНТОЦИАНОВЫХ ПИГМЕНТОВ В ПЛОДАХ ГОЛУБИКИ

А.М. Макаревич, А.Г. Шутова, В.П. Курченко*, В.А. Карпович**, Е.В. Спиридович,
В.Н. Решетников

ГНУ «Центральный ботанический сад НАН Беларусь», Минск, Республика Беларусь

* ГУО «Белорусский государственный университет», Минск, Республика Беларусь

** НИУ "Институт ядерных проблем" БГУ, Минск, Республика Беларусь

Введение

Сушка – один из самых широко используемых процессов для подготовки продуктов к хранению. Производство сушеных плодов и ягод является необходимым условием для удовлетворения растущего спроса отраслей пищевой промышленности в таких продуктах, содержащих в концентрированном виде питательные и биологически активные вещества (БАВ). Известны традиционные способы сушки фруктов и ягод, такие как солнечно-воздушная сушка и искусственная сушка [1]. Плюсами искусственной сушки является возможность проведения процесса при любых климатических условиях, получение продуктов с лучшими вкусовыми и визуальными характеристиками, уменьшение потерь полезных веществ в процессе сушки, возможность регулирования скорости высыхания.

В настоящее время в мировой практике используются следующие способы сушки растительного сырья: конвективный, сублимационный, СВЧ сушка, кондуктивный, инфракрасный (ИК) и другие. Наиболее распространенными являются методы, при которых высушиваемый продукт непосредственно контактирует с теплоносителем (нагретым воздухом или перегретым паром) и контактный способ (высушиваемый объект соприкасается с нагретой теплоносителем поверхностью). Недостатками этих способов сушки являются низкий КПД использования энергоносителей и снижение качества конечной продукции. ИК-способ высушивания растительного материала может эффективно применяться только в сочетании с другими методами сушки, которые способствуют выдавливанию влаги на поверхность фруктов и ягод.

Одним из наиболее прогрессивных методов консервирования является сублимационная (лиофильная) сушка [1]. Данный метод используется в пищевой, химической, фармацевтической и других отраслях промышленности. При данном способе сушки влажный материал охлаждают до полного замораживания содержащейся в нем воды. Эта стадия проходит при значениях параметров ниже тройной точки замораживаемой системы. Такое условие обеспечивает переход льда в пар без участия жидкой фазы. Далее пар конденсируют на специальных испарителях. Достоинством сублимационной сушки является то, что продукты после такой обработки имеют высокие органолептические и физико-химические показатели. Содержание полиненасыщенных жирных кислот и аминокислот, витаминов и минеральных веществ при этом остаётся на довольно высоком уровне, а вкус и аромат продуктов сохраняется. Однако поскольку после сублимационной сушки продукты приобретают пористую структуру, они обладают хорошими сорбционными свойствами, что может послужить причиной быстрого окисления продукта кислородом воздуха и адсорбции воды, а значит снижения качества полученной продукции. По этой причине не допускается хранение продукта без герметичной упаковки. Недостатками данного метода сушки является высокая стоимость установки, сложность ее эксплуатации и высокий расход электроэнергии.

Характерная особенность СВЧ сушки состоит в том, что эффективность этого процесса зависит от электрофизических параметров продукта и, прежде всего, его влажности. К основным преимуществам СВЧ сушки следует отнести сохранение пищевой и биологической ценности продукта, сокращение времени обработки и удлинение сроков хранения, возможность более точного контроля процесса, отсутствие контакта обрабатываемого продукта с теплоносителем, достижение полной стерилизации продукта,

высокий КПД процесса. В результате интенсивного СВЧ нагрева практически мгновенно прекращаются процессы жизнедеятельности и клеточной метаболической активности в растительном материале, поэтому сушка осуществляется за короткое время, в результате которого даже при сравнительно высоких температурах не успевают полностью развиться процессы температурного разложения биологически активных веществ. Благодаря тому, что процесс нагрева материала в СВЧ поле практически безинерционный, время обработки образцов может быть сокращено по сравнению с традиционными методами [2, 3]. Помимо общих преимуществ СВЧ нагрева сушке растительных материалов сопутствует и ряд специфических особенностей, интенсифицирующих процесс. Основные из них – электроплазмолиз и создание пористой структуры, сокращающие общее время сушки.

Качество сушеных плодов и ягод при сушке с использованием СВЧ энергии высокое. СВЧ сушка может быть объединена с другими методами сушки, такими как конвекционной, вакуумной, ИК, лиофильной. Однако данный вид высушивания продуктов имеет и некоторые недостатки [4]. К ним следует отнести высокую начальную стоимость установки, возможную потерю аромата и цвета в высушенном микроволновым излучением продукте из-за обугливания или подгорания, возможные физические повреждения, вызванные ограниченными областями непрерывно возрастающей температуры, также обычно необходимы определенные размеры и форма исходных продуктов вследствие существования предела проникновения СВЧ излучения.

Учитывая все вышеперечисленные виды сушек, можно сделать вывод, что наиболее перспективными являются сублимационная сушка и сушка с помощью СВЧ излучения.

Одними из наиболее распространенных в природе водорастворимых пигментов в царстве растений, придающими лепесткам цветов, плодам, листьям и стеблям окраску, являются антоцианы. По химической структуре антоцианы относятся к группе природных полифенольных соединений, объединенных общим строением углеродного скелета C₆-C₃-C₆.

К настоящему времени из растений выделено более 70 различных антоцианов. Качественный состав антоцианов, как правило, специфичен для конкретного вида растений и довольно стабилен [5]. Однако он зависит от особенностей и условий произрастания растения. Чаще всего встречаются следующие антоцианидины (агликоны): цианидин, пеларгонидин, дельфинидин, пеонидин, петунидин, мальвидин.

Среди растительных источников, содержащих антоцианы, значительный интерес представляют голубика высокорослая *Vaccinium corymbosum* L. и голубика топяная *Vaccinium uliginosum* L., в связи с их биологической активностью и пищевой ценностью [6].

Поскольку антоциановые пигменты являются весьма лабильными соединениями, сушка растительного сырья с высоким содержанием антоцианов может критическим образом сказаться на их количественном содержании.

Поэтому задачей нашего исследования было изучение влияния двух различных способов сушки на изменение в содержании антоциановых пигментов в твердой фракции плодов голубики при ее переработке.

Методы исследования

Образцы плодов 14 сортов *Vaccinium corymbosum* L. и *Vaccinium uliginosum* L. собирали в июле–августе 2009 г. на научно-экспериментальной базе "Журавинка" ГНУ «Центрального ботанического сада НАН Беларусь» в г. Ганцевичи. Свежие плоды массой около 1000 г голубики высокорослой и голубики топяной были измельчены с помощью соковыжималки. Исследовалась твердая фракция плодов, которая разделялась на части и подвергалась сушке сублимационным способом и с помощью СВЧ излучения. Сублимационная сушка проводилась на лиофильной сушке LABCONCO при температуре ниже -50°C до полного высушивания. Сушка при помощи СВЧ излучения проводилась на базе НИУ «Институт ядерных проблем» БГУ при помощи экспериментальной СВЧ установки. Высушенные образцы измельчались при помощи портативного измельчителя VES V-CG3 до размера частиц, проходящих сквозь сито с диаметром отверстий 1 мм.

Для экстракции навеску измельченного сырья массой 0,5–1 г плодов помещали в пробирку и добавляли рассчитанный объем экстракционной смеси этанол–3М HCl–вода. Экстракцию проводили в течение 16 часов при температуре 4°C. Полученные экстракты центрифугировали при 10000 об/мин и сохраняли при температуре 4°C до проведения измерений.

Количественное определение суммарного содержания антоциановых пигментов было проведено методом pH-дифференциальной спектрофотометрии [7] с использованием буферных растворов № 1 и № 2:

Раствор № 1: pH 1 – 0,405 мг KCl, 1,238 мл конц. HCl в 100 мл воды.

Раствор № 2: pH 4,5 – 1,64 г натрия ацетата в 100 мл воды и HCl до pH 4,5.

К буферному раствору № 1 или № 2 добавляли экстракт, приготовленный как описано выше, и определяли оптическую плотность при 510 нм и 700 нм с соответствующим буфером в качестве раствора сравнения [8, 9] на спектрофотометре «Agilent 8453». Для каждого образца эксперимент проводили 3 раза.

Суммарное содержание антоциановых пигментов рассчитывалось по формуле 1:

$$C (\text{масс. \%}) = 100\% \times [(A_{510\text{pH}1} - A_{700\text{pH}1}) - (A_{510\text{pH}4,5} - A_{700\text{pH}4,5})] \times \\ \times MM \times F / (MP \times l \times C), \quad (1)$$

где МП и ММ – коэффициенты молярного поглощения и молекулярная масса антоциана, используемого в качестве стандарта (для цианидин-3-глюкозида 26900 и 449,2 соответственно);

F – коэффициент разведения; l=1 – длина оптического пути кюветы, см;

C – концентрация приготовленного раствора образца, г/л.

Результаты и обсуждение

Результаты разделения плодов голубики на фракции представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты разделения плодов голубики на фракции

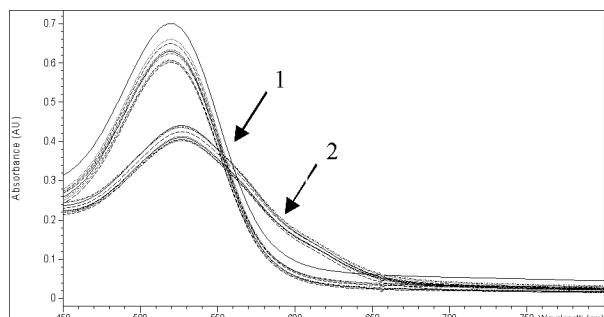
Название сорта	Средняя масса ягоды, г	Выход сока, %	Выход жмыха, %	Технол. потери, %
«Bluescop»	1,47	60,88	36,22	2,9
«Blueray»	1,73	70,21	28,41	1,38
«Bluerose»	1,52	70,17	27,91	1,92
«Carolina Blue»	1,65	66,06	31,72	2,23
«Darrow»	1,76	70,72	26,99	2,29
«Duke»	1,48	61,56	36,00	2,44
«Elizabeth»	1,31	61,56	36,00	2,44
«Hardy Blue»	1,14	57,95	39,81	2,24
«Herbert»	1,81	68,60	28,99	2,41
«Jersey»	0,92	68,02	29,71	2,27
«Nelson»	1,72	63,78	34,03	2,19
«Northblue»	0,74	64,60	33,64	1,76
«Northcountry»	0,58	69,02	29,55	1,44
«Patriot»	2,19	75,70	22,73	1,57
<i>Vaccinium uliginosum L.</i>	0,54	64,04	34,24	1,72

Доля соковой части (жидкой фракции) составляла от 58 до 76%. Наибольший выход твердой фракции был получен для сорта «Hardy Blue» (30,81%). Содержание антоциановых пигментов в ягодах изученных сортов голубики высокой составляют от 22 до 118 мг на 100 г свежих плодов (таблица 2).

Таблица 2 – Содержание антоциановых пигментов в плодах *Vaccinium corymbosum* L. разных сортов при интродукции в Беларусь

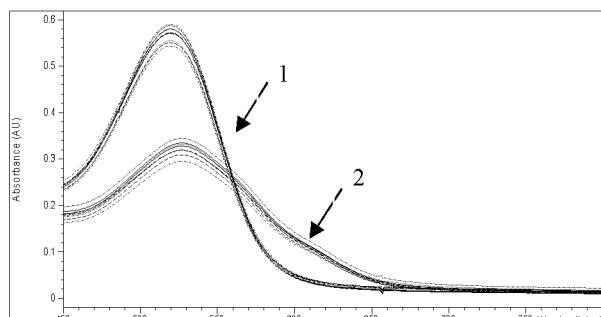
Название сорта	Количество пигментов, мг%	Количество пигментов в сухом остатке, мг%	Название сорта	Количество пигментов, мг%	Количество пигментов в сухом остатке, мг%
«Atlantic»	73,01±1,49	439,82±8,98	«Earlyblue»	43,79±2,09	216,78±10,35
«Berkley»	53,88±1,24	247,16±5,69	«Elizabeth»	52,56±1,34	365,08±9,31
«Bluecrop»	54,67±1,88	299,78±10,31	«Herbert»	54,98±1,59	373,45±10,80
«Blueray»	47,89±1,63	326,63±11,12	«Jersey»	24,403±0,95	152,61±5,94
«Bluerose»	60,71±0,97	376,22±6,01	«Nelson»	38,67±0,51	256,85±3,39
«Bluetta»	65,13±1,05	346,44±5,59	«Northland»	118,11±1,02	659,83±5,7
«Carolina Blue»	108,48±4,01	542,8±20,06	«Patriot»	114,10±3,65	637,13±20,38
«Concord»	61,70±0,96	365,09±5,69	«Rancocas»	62,998±0,99	336,89±5,29
«Coville»	84,78±1,22	465,82±6,70	«Reka»	81,62±0,88	372,69±4,02
«Darrow»	84,09±2,56	387,18±11,79	«Stanley»	62,30±1,85	426,71±12,67
«Dixi»	22,04±0,91	157,43±6,50	«Weymouth»	31,25±0,73	192,90±4,51

Наибольшее накопление антоцианов отмечалось у сортов «Carolina Blue», «Northland», «Patriot», где содержание пигментов составляло более 100 мг% в свежей ягоде (более 543 мг% в пересчете на сухой вес).



1 – pH=1, 2 – pH=4,5

Рисунок 1 – Спектр поглощения экстрактов твердой фракции *Vaccinium uliginosum* L., высушеннной при помощи СВЧ излучения при различных значениях pH



1 – pH=1, 2 – pH=4,5

Рисунок 2 – Спектр поглощения экстрактов лиофильно высушенной твердой фракции *Vaccinium uliginosum* L., при различных значениях pH

По результатам проведенных экспериментов (таблица 3) было выяснено, что количественное содержание антоциановых пигментов в твердой фракции варьировалось в диапазоне 255,54±7,07 – 1753,66±13,83 мг%, наибольшее количество антоцианов содержит сорт «Northblue» (1753,66±13,83 мг%).

На рисунках 1 и 2 представлены спектры поглощения экстрактов твердой фракции *Vaccinium uliginosum* L., высушенной под воздействием СВЧ излучения и с помощью лиофильного способа сушки.

Для сортов «Bluecrop», «Carolina Blue», «Patriot» не выявлено достоверных различий в содержании антоцианов в твердой фракции в зависимости от способа сушки.

Таблица 3 - Сравнительная оценка содержания антоциановых пигментов в твердой части в различных сортах *Vaccinium corymbosum* L. и в *Vaccinium uliginosum* L. в зависимости от параметров сушки, мг% на сухой вес

Название сорта	Лиофильная сушка	СВЧ сушка	Преимущество по отношению к лиофильной сушке, %	Преимущество по отношению к СВЧ сушке, %
«Bluecrop»	285,82±8,33	275,17±9,20		3,87
«Blueray»	330,20±7,28	385,56±2,32	16,77	
«Bluerose»	376,23±0,43	334,4±7,12		12,51
«Carolina Blue»	1091,95±17,04	1069,39±10,09		2,11
«Darrow»	255,54±7,07	694,99±15,48	171,97	
«Duke»	999,53±15,75	765,74±14,57		30,53
«Elizabeth»	964,86±10,87	691,36±8,86		39,56
«Hardy Blue»	748,04±6,71	900,17±11,48	20,34	
«Herbert»	631,46±15,75	814,53±6,58	28,99	
«Jersey»	907,03±11,35	978,9±12,42	7,92	
«Nelson»	597,32±10,27	631,74±8,44	5,76	
«Northblue»	1527,996±14,25	1753,66±13,83	14,77	
«Northcountry»	1156,65±14,53	847,61±5,55		36,46
«Patriot»	574,42±14,74	586,29±6,61	2,07	
<i>Vaccinium uliginosum</i> L.	1013,65±14,74	895,41±10,44		13,21

Для сортов «Bluerose», «Duke», «Elizabeth», «Northcountry», а также *Vaccinium uliginosum* L. лиофильная сушка давала лучше результаты по сохранению антоцианов в твердой фракции плодов, в то время как СВЧ сушка была эффективнее для ягод «Blueray», «Darrow», «Hardy Blue», «Jersey», «Herbert», «Nelson», «Northblue».

Для сортов «Northcountry», «Elizabeth», «Duke» преимущество лиофильной сушки было наиболее выраженным (содержание антоциановых пигментов повышенено по отношению в СВЧ сушке более чем на 30%). Использование СВЧ метода привело к повышению содержания антоцианов в сравнении с лиофильной сушкой для сорта «Herbert» более чем на 28%, а для сорта «Darrow» более чем на 171%.

Таким образом, по отношению к использованию различных методов сушки изученные сорта голубики можно разделить на три группы:

1). Сорта, сохранность антоциановых пигментов в плодах которых не зависела от способа сушки («Bluecrop», «Carolina Blue», «Patriot»);

2). Сорта, для которых лиофильная сушка дает преимущество по сохранению антоциановых пигментов («Bluerose», «Duke», «Elizabeth», «Northcountry»), а также *Vaccinium uliginosum* L.

3). Сорта, для которых было показано преимущество СВЧ метода сушки твердой фракции («Blueray», «Darrow», «Hardy Blue», «Jersey», «Herbert», «Nelson», «Northblue»).

Сравнение результатов, приведенных в таблицах 1–3 показало, что в процессе разделения ягод голубики на соковую и жмыжковую части большинство антоцианов остается в твердой фракции, что дает повышение содержания антоциановых пигментов в высушенном лиофильно или СВЧ способом жмыже.

Список литературы

1. Скрипников, Ю.Г. Технология переработки плодов и ягод / Ю.Г. Скрипников. – М.: Агропромиздат, 1988. – 286 с.

2. Способ сушки и обеззараживания фруктов и ягод: пат. РФ № 2194228, 2002 заяв. 2000123044/13 / И.М. Чекрыгина; В.Г. Букреев; А.Д. Еремин; заявл. 04.09.2000, опубл. 10.12.2002.
3. Karimi, F. Properties of the drying of agricultural products in microwave vacuum / F. Karimi // A review article Journal of Agricultural Technology. – 2010. – Vol. 6, №2. – P. 269–287.
4. Sanga, E. Drying Technology in Agricultural and Food Science / Chapter 10: Principles and applications of microwave drying / E. Sanga, A.S. Mujumdar [et al] // Science publishers, Enfield, USA. – 2000. – P. 283–289.
5. Пивоваров, Ю.В. Определение состава антоцианов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / Ю.В. Пивоваров [и др.] // Пищевая промышленность. – 2003. – № 9. – С. 82–83.
6. Международный кодекс ботанической номенклатуры / под ред. С.К. Черепанова. – Л., 1974. – 164с.
7. Tracking color and pigment changes in anthocyanin products / R.E. Wrolstada, [et.al.] // Trends in Food Science and Technology. – 2005. – Vol. 16, № 9. – P. 423–428.
8. Готтих, М.Б. Определение качественного и количественного состава антоцианиновых пигментов в составе биологически активных добавок с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) / М.Б. Готтих, В.Н. Ташлицкий // Клиническая офтальмология. – 2007. – Т. 8, № 3. – С. 106–109.
9. Anthocyanin content and antioxidant activity of various red fruit juice // L. Jakobek [et al.] // Lebensmittel-Rundschau, 103. Jahrgang Heft 2. – 2007.

THE INFLUENCE OF THE WAY OF DRYING ON CONTENS OF ANTHOCYANINS IN BLUEBERRIES

A.M. Makarevich, A.G. Shutova, V.P. Kurchenko*, V.A. Karpovich **, E.V. Spirydovich,
V.N. Reshetnikov

Central Botanical garden of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus

*Belarusian State University, Minsk, Belarus

**Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University, Minsk, Belarus*

Berries of *Vaccinium corymbosum* L. and *Vaccinium uliginosum* L. are rich of anthocyanins. A simple, rapid and cost-saving method for the determination of total anthocyanins in solid fraction of berries of blueberry has been used. The method was based on pH-differential spectrophotometry. In this article the comparative analysis of influence of lyophilization and microwave drying on the content of this biopigments in solid fraction of blueberries has been carried out.