Ползуновский вестник. 2024. № 2. С. 155–163.
Polzunovskiy vestnik. 2024;2: 155–163.

Научная статья
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)
УДК 637.052
doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.02.020 EDN: CBHZGI

ВЗАИМОСВЯЗЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕКТИНОВ И ИХ ОСНОВНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Владимир Владимирович Кондратенко [1], Евгения Юрьевна Агаркова [2]

[1, 2,] Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности, Москва, Россия
[1] v_kondratenko@vnimi.org, https://orcid.org/0000-0002-0913-5644
[2] e_agarkova@vnimi.org, https://orcid.org/ 0000-0003-1713-9407

Аннотация. *Установлены функциональные критерии взаимосвязи молекулярных характеристик пектиновых веществ и их физико-химических свойств. Систематизированы существующие представления и определены фундаментальные закономерности влияния катионного состава пищевой системы на проявление эмульгирующей и стабилизирующей эмульсии способности. Установлены оценочные критерии, связывающие комплекс функциональных критериев и физико-химические свойства пектиносодержащих пищевых систем и их характеристики.*

Ключевые слова: *молекулярные характеристики, пектины, желирование, гелеобразование, структурообразование, эмульгирование, критерии, свойства.*

Для цитирования: Кондратенко В. В., Агаркова Е. Ю. Взаимосвязь молекулярных характеристик пектинов и их основных технологических свойств // Ползуновский вестник. 2024. № 2, С. 155–163. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.02.020. EDN: https://elibrary.ru/CBHZGI.

Original article

RELATIONSHIP OF MOLECULAR CHARACTERISTICS OF PECTINS AND THEIR MAIN TECHNOLOGICAL PROPERTIES

Vladimir V. Kondratenko [1], Evgeniya Yu. Agarkova [2]

[1, 2,] All-Russian Dairy Research Institute, Moscow, Russia
[1] v_kondratenko@vnimi.org, https://orcid.org/0000-0002-0913-5644
[2] e_agarkova@vnimi.org, https://orcid.org/ 0000-0003-1713-9407

Abstract. *Functional criteria for the relationship between the molecular characteristics of pectin substances and their physicochemical properties have been established. The existing ideas are systematized and the fundamental regularities of the influence of the cationic composition of the food system on the manifestation of emulsifying and emulsion stabilizing ability are determined. Evaluation criteria linking a set of functional criteria and physicochemical properties of pectin-containing food systems and their characteristics were established.*

Keywords: *molecular characteristics, pectins, gelation, gelation, structure formation, emulsification, criteria, properties.*

For citation: Kondratenko, V.V., Agarkova, E.Yu. (2024). Relationship of molecular characteristics of pec-tins and their main technological properties. *Polzunovskiy vestnik,* (2), 155-163. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.02.020. EDN: https://CBHZGI.

© Кондратенко В. В., Агаркова Е. Ю., 2024

ВВЕДЕНИЕ

Одним из путей обеспечения населения страны продуктами здорового питания является удовлетворение возрастающего спроса на высококачественные молочные продукты со стабильной структурой и привлекательными органолептическими характеристиками, сохраняющимися в течение всего срока годности [1–3]. Достижение данных технологических целей возможно только посредством модификации физико-химических свойств продукта путём внесения в его состав полигликанов, таких как крахмалы, агар-агар, ксантановая камедь, камедь рожкового дерева, каррагинаны, пектины и т.д. [4, 5].

Современный вектор совершенствования принципов применения пищевых добавок в составе продуктов заключается в переходе к формату «один продукт – один компонент», повышая тем самым потенциал нативности продукта за счёт сохранения высокой доли его основного – молочного – компонента, снижения себестоимости посредством уменьшения суммарной доли добавок в продукте, а также количества технологических операций для их внесения. Вследствие того, что из всех описанных пищевых добавок только пектин в силу особенностей своей молекулярной структуры имеет широкий спектр физико-химических свойств – от эмульгирующей и гелеобразующей способности до модификации вязкости и ингибирования синерезиса [6–9], – данная пищевая добавка полностью удовлетворяет заданному вектору.

В пищевой и перерабатывающей промышленности, а также в функциональном и специализированном питании, наиболее востребованными являются такие свойства, как эмульгирующая, желирующая, водоудерживающая и сорбционная способности, а также способность к модификации вязкости и стабилизации эмульсий и суспензий [7, 9, 10].

Пектиновые вещества обладают наибольшим спектром функционально-технологических свойств среди всех структурных полигликанов растительных биоресурсов [6, 8]. В силу особенностей молекулярной структуры пектиновые вещества могут способствовать образованию эмульсий. При этом механизм эмульгирования в целом заключается в образовании на поверхности частиц дисперсной фазы сильно гидратированного слоя из пектиновых молекул. Вследствие относительно равномерного распределения отрицательного заряда между частицами возникает устойчивое отталкивание. Из-за увеличения вязкости дисперсионной среды индуцированной присутствием пектина, интенсивность теплового движения частиц дисперсной фазы снижается, что при увеличении механической жёсткости поверхности частиц значительно снижает вероятность спонтанной агрегации. В результате образуется относительно устойчивая к расслаиванию эмульсия [11]. В настоящее время не существует единого представления о механизме эмульгирования. В [12, 13] показано, что на образование эмульсии значительное влияние оказывают такие молекулярные факторы пектина, как молекулярная масса, ферулоильная и ацетильная составляющая, степень метоксилирования и амидирования карбоксильных групп галактуронидных остатков, степень разветвлённости молекул пектина, насыщенность арабинанами и галактанами, содержание белка. Возможные механизмы эмульгирования представлены на рисунке 1.

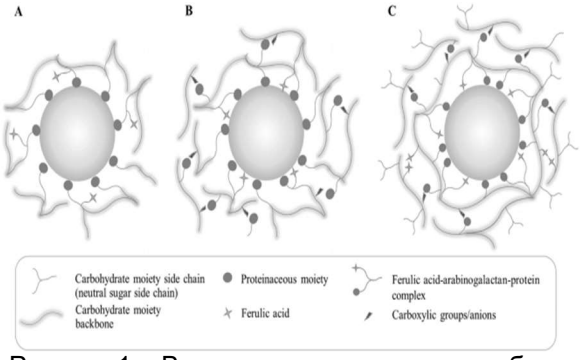

Рисунок 1 – Варианты механизма адсорбции свекловичного пектина на границе раздела фаз «масло – вода» при стабилизации эмульсии (адаптировано из [14]): (а) модель петлевой и хвостовой адсорбции, (б) модель многослойной адсорбции, (в) модель адсорбции комплекса «феруловая кислота-арабиногалактан-белок»

Figure 1 - Variants for the mechanism of sugar beet pectin adsorption on the oil-water interface during emulsion stabilization (adapted from [14]): (a) loop and tail adsorption model, (b) multilayer adsorption model, (c) model of adsorption of the ferulic acid-arabinogalactan-protein complex

Leroux с коллегами в [15] предложил относительно простой механизм эмульгирования в присутствии пектина – модель петлевой и хвостовой адсорбции, согласно которой в среде «масло – вода» ковалентно связанный с арабиногалактанами в составе пектина белок выступает в роли своеобразного якоря, гидрофобно взаимодействуя с поверхностью шарика масла, уменьшая тем самым поверхностное натяжение. При этом галактуронановая часть формирует «хвосты», направлен-

ные вовне от поверхности шарика. При наличии в пределах одной молекулы пектина нескольких участков, связанных с белком, они также вступают во взаимодействие с шариком масла. В результате фрагмент молекулы пектина между этими участками образует петлю. Несущие отрицательный заряд галактуронановые «хвосты» формируют заряд внешней поверхности масляно-пектинового комплекса, вследствие чего между соседними комплексами возникают силы электростатического отталкивания, препятствующие разделению эмульсии.

В то же время роль «якоря» могут играть также ацетильные и ферулоильные группы [16, 17]. В этом случае белок, присутствующий в составе пектина, ацетильные и ферулоильные группы вступают в гидрофобное взаимодействие с внешней поверхностью масляной капли, тогда как свободная углеводная часть пектиновых молекул формирует слой, покрывающий масляный шарик. При этом карбоксильные группы ассоциированных пектиновых молекул вступают в электростатическое взаимодействие с белковой составляющей свободных молекул пектина, приводя к образованию следующего слоя. Таким образом, может формироваться многослойная пектиновая оболочка вокруг каждого масляного шарика.

Однако в более поздних работах [12, 18] было показано, что, вероятнее всего, при образовании эмульсии в присутствии пектина имеет место более сложный механизм, задействующий метоксилированные карбоксильные группы в образовании дополнительных взаимодействий с гидрофорбной поверхностью масляного шарика, связи между ферулоильными группами пектиновых молекул соседних слоёв, а также – арабинановые, галактуновые и арабиногалактановые боковые ответвления, формирующие внешний гидратированный слой за счёт сорбции молекул воды дисперсионной среды.

По данным [19], при прочих равных условиях эмульгирующая способность пектиновых веществ в наибольшей степени проявляется при низких значениях pH (в пределах 2), существенно снижаясь при уменьшении активной кислотности до нейтральных значений (pH 6) (рисунок 2). При низких значениях pH вследствие уменьшения степени диссоциации свободных карбоксильных и гидроксильных групп в условиях избытка катионов H^+ увеличивается прочность взаимодействия гидрофобных составляющих пектиновых молекул с поверхностью масляного шарика и уменьшается электростатическое отталкивание между отрицательно заряженными молекулами пектина. В результате формируется более плотная пектино-гидратная оболочка, препятствующая агрегации шариков.

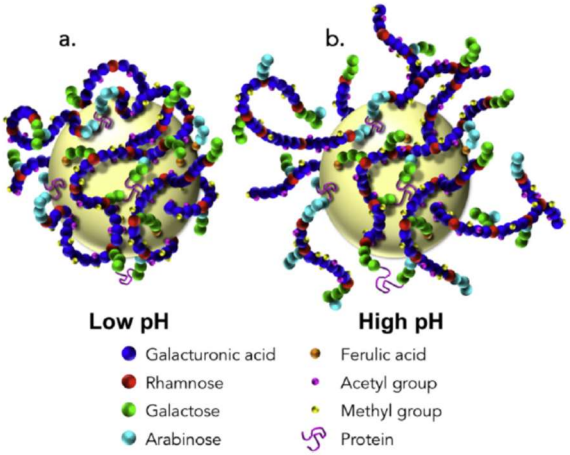

Рисунок 2 – Сорбция пектиновых веществ на поверхности жировой капли в воде (адаптировано из [13])

Figure 2 - Sorption of pectin substances on the surface of fat droplets in water (adapted from [13])

Среди коммерческих пектинов наиболее выраженными эмульгирующими свойствами обладают свекловичный и тыквенный пектины [20].

На стабильность эмульсий оказывают влияние катионы металлов и активная кислотность среды. Так, в [19] показано, что чем выше сродство пектиновых веществ к катионам, тем стабильность ниже и наоборот. При этом порядок влияния катионов металлов на стабильность эмульсии уменьшается в ряду Ca^{2+}> Mg^{2+}> Al^{3+}> Cr^{3+}> Zn^{2+}> Fe^{3+}. Стабильность эмульсий уменьшается в отсутствии ферулоильных остатков, при снижении степени полимеризации арабинановых, галактановых и арабиногалактановых боковых ответвлений. При существенном нивелировании предыдущих факторов к дальнейшему уменьшению стабильности эмульсий приводит также снижение степени метоксилирования карбоксильных групп и ацетилирования гидроксильных групп уронидных остатков.

В настоящее время рассматривают два основных механизма стабилизации эмульсии – создание стерического препятствия для самопроизвольного агрегатирования масляных шариков и создания условий возникновения значимого электростатического отталкивания между соседними частицами [21] (рисунок 3). Эти механизмы могут быть задействованы как изолированно, так и совместно.

В соответствии с особенностями моле-

кулярной структуры пектиновых молекул есть все основания предполагать, что в присутствии их именно комбинация двух механизмов обеспечивает стабилизацию суспензий.

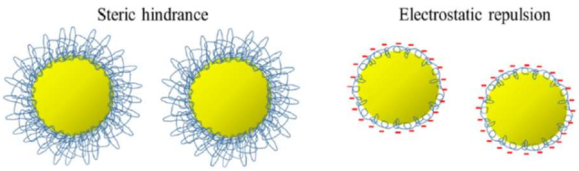

Рисунок 3 – Два механизма стабилизации эмульсий (адаптировано из [21])

Figure 3 - Two mechanisms of emulsion stabilization (adapted from [21])

Одним из востребованных технологических свойств пектина в составе продуктов является его желирующая способность, под которой понимают способность при определённых условиях образовывать оструктуренный гель [22]. Согласно существующим представлениям, основополагающим критерием, определяющим механизм желирования, является степень этерификации карбоксильных групп уронидных остатков пектиновых веществ метанолом [23]. Кроме того, некоторые авторы [24, 25] отмечают, что на процесс желирования могут оказывать влияние и такие молекулярные факторы, как уронидная и ацетильная составляющие, а также молекулярная масса. В силу химических особенностей, высокометоксилированные пектины (с DM > 50 %) желируют в кислой среде (pH ≤ 3,6) в присутствии значительного количества низкомолекулярных сахаров за счёт образования большого количества водородных связей между гидроксильными и карбоксильными группами и гидрофобного взаимодействия между метоксилированными карбоксильными группами в зонах межмолекулярного взаимодействия [26] (рисунок 5).

Рисунок 5 – Механизм желирования высокометоксилированного пектина в кислой среде [26]

Figure 5 - Gelling mechanism of highly methoxylated pectin in acidic medium [26]

В свою очередь, низкометоксилированные пектины (с DM < 50 %) вследствие наличия большого количества свободных карбоксильных групп желируют преимущественно в присутствии поливалентных катионов (рисунок 6).

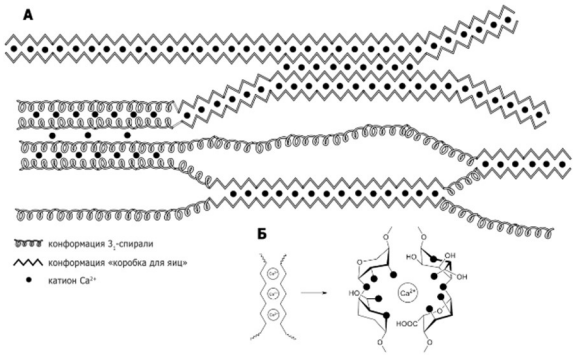

Рисунок 6 – Механизм желирования низкометоксилированного пектина в присутствии катионов Ca^{2+} [27]: А) «кабельная модель» по Goldberg et al. [28]; Б) модель конформации «коробка для яиц», адаптированная на основе модели галактуроната кальция по Braccini & Pérez [29] (на Б чёрные кружки – атомы кислорода, участвующие в формировании координационной связи)

Figure 6 - Gelling mechanism of low-methoxylated pectin in the presence of Ca2+ cations [27]: (A) The "cable model" according to Goldberg et al. [28]; B) model of the "egg box"-conformation, adapted from the model of calcium galacturonate by Braccini & Pérez [29] (black circles on B are oxygen atoms involved in the formation of the coordination bond)

Традиционно такой тип желирования объясняют образованием комплекса «пектин – катионы» в конформации так называемой «коробки для яиц» (калька с английского термина «eggbox»), где катионы в зонах взаимодействия связаны с карбоксильными группами галактуронидных остатков пектиновых молекул солевыми связями, а также множественными координационными связями с окрестными атомами кислорода [29]. Такого рода конформации имеют плоскую структуру. При этом значительная часть пектиновых молекул имеет конформацию правовращающей трёхзвенной спирали, в результате чего такие участки приобретают форму петель, а между ними и катионами поливалентных металлов в зонах межмолекулярного взаимодействия возникают хаотические солевые связи [27, 28]. Вне зависимости от механизма желирования высокая ацетильная составляющая оказывает отрицательное влияние на процесс.

Многофункциональность пектина является следствием высокой гетерогенности его молекулярной структуры, зависящей от достаточно большого количества факторов, таких как вид биоресурсов, из которых он про-

изведён, условия роста и развития растительной ткани, условия и способ извлечения, химический состав среды и т.д. При этом следствием гетерогенности молекулярной структуры является сложность прогнозирования проявления физико-химических свойств пектина в силу того, что до настоящего времени не установлено однозначного функционального соответствия совокупности молекулярных характеристик выраженности проявления того или иного физико-химического свойства. Известны лишь некоторые «реперные» показатели, такие как степень этерификации (*DM*) карбоксильных групп пектина метанолом: при прочих равных условиях: если *DM* > 60 %, то такой пектин лучше желирует в кислой среде и в присутствии высокой концентрации сахара, а при *DM* < 40 % лучше желирует в присутствии поливалентных катионов. Следствием этого является необходимость каждый раз эмпирически подбирать вариант использования пектина для достижения заданных технологических целей, что достаточно затратно как по времени, так и по ресурсам.

В связи с вышеизложенным весьма актуальными являются исследования, направленные на выявление функциональной взаимосвязи молекулярных характеристик пектинов и комплекса свойств пищевых систем в целом и на молочной основе в частности.

Целью являлось исследование функциональной взаимосвязи молекулярных характеристик пектинов и их технологических свойств в составе пищевых систем.

МЕТОДЫ

В качестве объектов исследований были использованы данные о молекулярных характеристиках и технологических свойствах пектиновых веществ, а также об иерархии влияния катионов, присутствующих в среде, на эмульгирующую способность пектиновых веществ, представленные в доступных иностранных литературных источниках.

Для формирования оценочных критериев классификации технологических свойств пектинов использовали принцип желательности Харрингтона по [30, 31] с каноническим представлением частной функции:

$$d_i = \exp\left\{-\exp\left[-\left(a_i + b_i \cdot x_i\right)\right]\right\}\Big|_{i\in\square}, \qquad (1)$$

где d_i – значение *i*-й частной функции желательности, доли 1; a_i и b_i – константа и коэффициент *i*-й частной функции желательности; x_i – независимая переменная *i*-й частной функции желательности.

Математическую обработку данных осуществляли с помощью табличного процессора Microsoft Excel 2010 с установленными надстройками «Пакет анализа» и «Поиск решения».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На основании системного анализа литературных источников было установлено, что по технологическим свойствам, проявляемым пектином в составе пищевых систем, все извлекаемые из растительной ткани пектины могут быть классифицированы на четыре основные группы: по эмульгирующей, стабилизирующей и желирующей способностям, а также как модификаторы вязкости. Данная классификация предполагает возможность прогнозирования целевых технологических свойств пектинов на основе анализа их молекулярных характеристик.

Для обеспечения практической применимости данной классификации нами были определены ключевые молекулярные факторы пектиновых молекул, формирующие в совокупности технологические свойства. Априорно полагая наличие выраженного влияния на технологические свойства пектина величины и плотности заряда пектиновых молекул, в качестве одних из ключевых молекулярных факторов были определены доли этерифицированных метанолом (метоксилированных) и амидированных карбоксильных групп в общей совокупности карбоксильных групп уронидных остатков, уронидная составляющая и молекулярная масса. К ключевым факторам были отнесены ацетильная и феруловая составляющие, а также молярные доли остатков α-D(+)-галактуроновой кислоты, рамнозы, галактозы и арабинозы.

Анализ данных показал, что адекватная оценка степени проявления технологических свойств пектина может быть выполнена только на основании критериев, включающих в свой состав комбинации молекулярных факторов. Так были установлены виды критериев, учитывающих величину удельного заряда пектиновой молекулы (D_{Sch}), влияние неравномерности распределения заряда с учётом доли зарядообразующих остатков (D_{Ach}), а также усреднённой степени развитости боковых ответвлений (D_{br}):

$$D_{Sch} = \frac{\left|100 - DM - 2\cdot DAm\right|}{M_w}, \qquad (2)$$

$$D_{Ach} = \left|100 - DM - 2\cdot DAm\right| \times \times\left(100 - DM\right)\cdot P_{GalA}\cdot 10^{-4}, \qquad (3)$$

$$D_{br} = \frac{Gal + Ara}{Rha + GalA} + 1, \quad (4)$$

где *Dam* – доля амидированных карбоксильных групп уронидных остатков, %; M_w – молекулярная масса, кДа; P_{GalA} – уронидная составляющая, %; *GalA*, *Rha*, *Gal*и *Ara* – мольные концентрации остатков, соответственно, α-D(+)-галактуроновой кислоты, *L*-рамнозы, галактозы и арабинозы, моль %.

Принимая во внимание объективный факт того, что отдельные ключевые факторы тесно связаны с уронидной составляющей и, соответственно, степень их участия в формировании технологических свойств пропорциональна ей, для данных факторов (*F*) были установлены их нормируемые значения (*F**) в следующей форме:

$$F^* = F \cdot P_{GalA} \cdot 10^{-2}. \quad (5)$$

В сложных случаях для таких технологических свойств, как эмульгирующая и стабилизирующая способности, разработанная система критериев била дополнена критериями-комплексами:

$$D_{surf} = D_{Sch} \cdot \left(P^*_{Fer} + 1\right), \quad (6)$$

$$D_{st} = \frac{\left(P_{ac} + 1\right) \cdot \left(P_{Fer} + 1\right)}{D_{Sch}}, \quad (7)$$

где P_{ac} и P_{Fer} – соответственно, ацетильная и уронидная составляющие, %.

В отношении двух функционально-технологических свойств (модификация вязкости и желирующая способность), установлена зависимость комбинации критериев, необходимых для однозначной идентификации принадлежности, от величины фактора *DM* с критическим его значением 50 %.

Полная разработанная система критериев классификации таких технологических свойств пектинов, как эмульгирующая, стабилизирующая и желирующая способности, а также модификация вязкости, представлена в таблице 1. Для каждого критерия были установлены условия, определявшие форму частной функции желательности. Каждое условие включает одну пару значений критериев и соответствующие им значения частной функции желательности.

Таблица 1 – Оценочные критерии классификации технологических свойств пектинов

Table 1 - Evaluation criteria for classification of pectin' technological properties of pectins

Технологические свойства	Критерии	Условия, определяющие форму частной функции желательности
1	2	3
Эмульгирующая способность	P^*_{ac}	$Cond_{d_1} = \left[\frac{d_{11}}{k_{11}} :\Leftrightarrow \frac{0.63}{1.6}; \frac{d_{12}}{k_{12}} :\Leftrightarrow \frac{0.37}{2.2}\right]$
	D_{surf}	$Cond_{d_2} = \left[\frac{d_{21}}{k_{21}} :\Leftrightarrow \frac{0.63}{0.004}; \frac{d_{22}}{k_{22}} :\Leftrightarrow \frac{0.37}{0.01}\right]$
Стабилизирующая способность	D_{st}	$Cond_{d_1} = \left[\frac{d_{11}}{k_{11}} :\Leftrightarrow \frac{0.63}{82}; \frac{d_{12}}{k_{12}} :\Leftrightarrow \frac{0.37}{40}\right]$
Модификация вязкости	D_{Ach}	$Cond_{d_1} = \left[\frac{d_{11}}{k_{11}} :\Leftrightarrow \frac{0.80}{5.9}; \frac{d_{12}}{k_{12}} :\Leftrightarrow \frac{0.63}{14.8}\right]$
	D_{br} (при $DM > 50$)	$Cond_{d_2} = \left[\frac{d_{21}}{k_{21}} :\Leftrightarrow \frac{0.80}{1.27}; \frac{d_{22}}{k_{22}} :\Leftrightarrow \frac{0.37}{1.21}\right]$
	DM (при $DM > 50$)	$Cond_{d_3} = \left[\frac{d_{31}}{k_{31}} :\Leftrightarrow \frac{0.80}{72}; \frac{d_{32}}{k_{32}} :\Leftrightarrow \frac{0.37}{58}\right]$
	P_{Fer} (при $DM \le 50$)	$Cond_{d_2} = \left[\frac{d_{21}}{k_{21}} :\Leftrightarrow \frac{0.63}{0.18}; \frac{d_{22}}{k_{22}} :\Leftrightarrow \frac{0.37}{0.24}\right]$
	P^*_{ac} (при $DM \le 50$)	$Cond_{d_3} = \left[\frac{d_{31}}{k_{31}} :\Leftrightarrow \frac{0.37}{0.5}; \frac{d_{32}}{k_{32}} :\Leftrightarrow \frac{0.20}{1.7}\right]$
	DM (при $DM \le 50$)	$Cond_{d_4} = \left[\frac{d_{41}}{k_{41}} :\Leftrightarrow \frac{0.63}{28}; \frac{d_{42}}{k_{42}} :\Leftrightarrow \frac{0.20}{40}\right]$

Продолжение таблицы 1 / Continuation of table 1

1	2	3
Желирующая способность	D_{Sch}	$Cond_{d_1} = \left[\frac{d_{11}}{k_{11}} :\Leftrightarrow \frac{0.63}{0.01}; \frac{d_{12}}{k_{12}} :\Leftrightarrow \frac{0.37}{0.06} \right]$
	DM^* (при $DM > 50$)	$Cond_{d_2} = \left[\frac{d_{21}}{k_{21}} :\Leftrightarrow \frac{0.80}{72}; \frac{d_{22}}{k_{22}} :\Leftrightarrow \frac{0.37}{58} \right]$
	P_{ac} (при $DM > 50$)	$Cond_{d_3} = \left[\frac{d_{31}}{k_{31}} :\Leftrightarrow \frac{0.63}{0.12}; \frac{d_{32}}{k_{32}} :\Leftrightarrow \frac{0.37}{0.70} \right]$
	DM^* (при $DM \le 50$)	$Cond_{d_2} = \left[\frac{d_{21}}{k_{21}} :\Leftrightarrow \frac{0.63}{18}; \frac{d_{22}}{k_{22}} :\Leftrightarrow \frac{0.20}{40} \right]$

Поскольку логарифмически преобразованная форма канонической формулы (1) имеет вид уравнения прямой $-\ln\left(-\ln d_i\right) = a_i + b_i \cdot x_i$, следовательно, задание двух точек является исчерпывающим условием, необходимым для расчёта численных значений константы a_i и коэффициента b_i.

Разработанный подход позволяет использовать эмпирические оценочные критерии, представляющие собой частную функцию желательности, если формирование технологического свойства определено одним исходным критерием, либо обобщённой функцией желательности вида:

$$D = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^{n} d_i}\Bigg|_{n \in \square}, \qquad (8)$$

где D – обобщённое значение желательности, доли 1; n – количество частных функций желательности, входящих в обобщённое значение, шт.

При этом оценочные критерии представляют собою интервальные показатели, условием приемлемости которых служит соответствие значения интервалу [0.63; 1.00]. То есть пектин может быть классифицирован как однозначно проявляющий определённое технологическое свойство, если значение соответствующего данному свойству оценочного критерия находится в указанном интервале.

Однако при прочих равных условиях на проявление такого технологического свойства, как стабилизирующая способность, весьма неоднозначное влияние оказывает присутствие в среде фактора, сродство к которому определяется непосредственно природой пектиновых молекул. Этим фактором являются катионы металлов, способные связываться со свободными и амидированными карбоксильными группами пектиновых молекул, в случае поливалентности образуя межмолекулярные солевые мостики и/или комплексные соединения с задействованием множественных координационных связей.

Таблица 2 – Предположительный ряд влияния катионов металлов на стабильность эмульсий по степени его уменьшения (значения электрохимических потенциалов активностей катионов представлены на основании данных из [32])

Table 2 - Proposal series of metal cations influence on emulsion stability by the degree of its reduction (values of electrochemical potentials of cations' activities are presented on the basis of data from [32])

Направление уменьшения влияния	Катионы металлов (активность, В)									
↓	Li^+ (-3.040)	Cs^+ (-3.026)	Ba^{2+} (-2.912)	K^+ (-2.931)	Sr^{2+} (-2.899)	Ca^{2+} (-2.868)	Na^+ (-2.710)	Mg^{2+} (-2.372)	Be^{2+} (-1.847)	Al^{3+} (-1.676)
	U^{3+} (-1.660)	Ti^{3+} (-1.209)	Mn^{2+} (-1.185)	V^{2+} (-1.175)	Cr^{3+} (-0.744)	Zn^{2+} (-0.762)	Fe^{2+} (-0.447)	Cd^{2+} (-0.403)	Co^{2+} (-0.280)	Ni^{2+} (-0.257)
	Mo^{3+} (-0.200)	Sn^{2+} (-0.138)	Pb^{2+} (-0.126)	Fe^{3+} (-0.037)	Ge^{4+} (0.124)	W^{3+} (0.100)	Bi^{3+} (0.308)	Cu^{2+} (0.342)	Ag^+ (0.800)	Hg^{2+} (0.851)
Направление уменьшения влияния	→									

Примечание: закрашенные ячейки соответствуют рокировкам катионов с близкими значениями электрохимической активности, но с разной валентностью (пары «Ba^{2+} – K^+» и «Ge^{4+} – W^{3+}» – прогнозируемые в соответствии с предложенным механизмом)

Анализ существующих представлений о порядке влияния катионов металлов на стабильность эмульсии показал, что получающийся ряд (в отношении катионов Al^{3+}, Ca^{2+}, Cr^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}и Zn^{2+}) практически идеально соответствует электрохимическому ряду активности металлов, за исключением Cr^{3+} и Zn^{2+}. Последнее, вероятно, связано с тем, что при сопоставимых (в пределах ~ 0.02 В) значениях активности сродство пектиновых веществ с катионами с большей степенью окисления – выше. Данное предположение даёт возможность прогнозирования влияния и других катионов на стабилизацию пектином эмульсий, расширяя их спектр. Исходя из этих соображений, можно предположить следующий ряд по степени уменьшения влияния на стабильность эмульсий (таблица 2). Переменные предложенного ряда явно указывают ключевые его факторы – величину электрохимической активности и валентность. Однако попытки определения математического описания положения того или иного катиона в данном ряду успеха не принесли, оставляя на данный момент степень проявления влияния катиона на стабильность эмульсии в виде эмпирического ряда. Исследования в данном направлении будут продолжены.

Также на данном этапе не удалось встроить предложенный ряд в систему критериев классификации пектинов по технологическим свойствам, что определяет целесообразность проведения дальнейших исследований в данном направлении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведённых исследований была разработана классификация пектинов по технологическим свойствам на основе их молекулярных характеристик, основанная на двухуровневой системе критериев. Первый уровень критериев включает комбинации ключевых молекулярных характеристик, определяющих величину и равномерность заряда пектиновых молекул, их разветвлённость и насыщенность факторами межмолекулярного взаимодействия. Второй уровень критериев включает совокупность оценочных критериев как значений частных или обобщённых функций желательности, аргументами которых являются критерии первого уровня. Установлен интервал значений оценочных факторов [0.63; 1.00], принадлежность которому определяет целесообразность применения пектина как обладающего соответствующим технологическим свойством.

Предложено обоснование ряда катионов металлов по степени убывания их влияния на устойчивость эмульсий, образованных с использованием пектинов, основанное на соответствии данного ряда ряду электрохимических активностей катионов с учётом большего влияния катионов с большей степенью окисления в парах, активность которых отличается не более чем на 0.02 В. Предложен расширенный ряд катионов, позволяющий прогнозировать их влияние на стабильность эмульсий.

Определена необходимость проведения дальнейших исследований, направленных на встраивание предложенного ряда в разработанную систему классификации пектинов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Зобкова З.С., Коровина Н.С. Развитие ассортимента пищевых, в том числе молочных продуктов функционального и специализированного назначения // Пищевые технологии будущего: инновационные идеи, научный поиск, креативные решения : Сборник материалов V международной научно-практической молодёжной конференции, посвящённой памяти Р.Д. Поландовой. Москва : ООО "Белый Ветер", 2023. С. 95–102.

2. Юрова Е.А.,Фильчакова С.А., Ананьева Н.В. Молоко как основа для производства специализированных продуктов питания с улучшенными нутритивными свойствами // Вестник КрасГАУ. 2022. 5(182). С. 206–215. https://doi.org/10.36718/1819-4036-2022-5-206-215.

3. Бычкова Т.С., Сухотская Д.А. Применение антиоксидантов растительного происхождения в технологии молочной продукции // Товароведение, технология и экспертиза: инновационные решения и перспективы развития: Материалы III национальной научно-практической конференции. Москва : Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии – МВА имени К.И. Скрябина». 2022. С. 31–37.

4. Зависимость относительной биологической ценности йогурта от вида стабилизирующих добавок / З.С. Зобкова [и др.] // Молочная промышленность. 2021. (1). С. 24–26. https://doi.org/10.31515/1019-8946-2021-01-24-26.

5. Донская Г.А. Инновационные технологии обработки молока // Пищевая промышленность. 2021. (7). 55–58. https://doi.org/10.52653/PPI.2021.7.7.017.

6. Донченко Л.В., Фирсов Г.Г. Пектин: основные свойства, производство и применение. М. : ДеЛипринт, 2007. 276 с.

7. Mohnen D. Pectin structure and biosynthesis // Current Opinion in Plant Biology. 2008. 11(3). P. 266–277. https://doi.org/10.1016/j.pbi.2008.03.006.

8. Bush Ph.L. (ed.). Pectin: Chemical Properties, Uses and Health Benefits. Nova Science Pub Inc., 2014. 268 p.

9. Yapo B.M., Gnakri D. Pectic Polysaccharides and Their Functional Properties / Ramawat K.G., Mérillon J.-M. (Eds) Polysaccharides: Bioactivity and Biotechnology. Springer, Cham; 2015. P. 1729–1749. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16298-0_6.

10. Полисахарид – контролируемая кристаллизация лактозы в сгущённом молоке с сахаром / И.А. Барковская [и др.] // FOOD METAENGINEERING. 2023. 1(4). С. 11–27. https://doi.org/10.37442/fme.2023.4.25.

11. Alba K., Kontogiorgos V. Emulsification

properties of pectin / Kontogiorgos V. Pectin: technological and physiological properties. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2020. P. 83–97. https://doi.org/10.1007/978-3-030-53421-9_5.

12. The Emulsifying and Emulsion-Stabilizing Properties of Pectin: A Review / E.D. Ngouémazong [et al] // Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. 2015. 14(6). P. 705–718. https://doi.org/10.1111/1541-4337.12160.

13. Alba K., Kontogiorgos V. Pectin at the oil-water interface: Relationship of molecular composition and structure to functionality // Food Hydrocolloids. 2017. (68). P. 211–218. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.07.026.

14. Sugar Beet Pectin and Its Diverse Uses / M. Djordjević [et al] / Misra V., Srivastava S., Mall A.K. (eds) Sugar Beet Cultivation, Management and Processing. Springer, Singapore, 2022. P 971–1005 https://doi.org/10.1007/978-981-19-2730-0_48.

15. Emulsion stabilizing properties of pectin / J. Leroux [et al] // Food Hydrocolloids. 2003. 17(4). P. 455–462. https://doi.org/10.1016/S0268-005X(03)00027-4.

16. Liu Zh., Guo X., Meng H. Added ferulic acid enhances the emulsifying properties of pectins from different sources // Food Hydrocolloids. 2020. 100, 105439. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105439.

17. Siew C.K., Williams P.A. Role of protein and ferulic acid in the emulsification properties of sugar beet pectin // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2008. 56(11). P. 4164–4171. https://doi.org/10.1021/jf073358o.

18. Chen H., Fu X., Luo Zh. Effect of molecular structure on emulsifying properties of sugar beet pulp pectin // Food Hydrocolloids. 2016. 54(A). P. 99–106. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.09.021.

19. Influence of cations, pH and dispersed phases on pectin emulsification properties / Ş. Üründüoğlu [et al] // Current Research in Food Science. 2021. (4). P. 398–404. https://doi.org/10.1016/j.crfs.2021.05.008.

20. Influence of Arabinan Fine Structure, Galacturonan Backbone Length, and Degree of Esterification on the Emulsifying Properties of Acid-Extracted Sugar Beet Pectins / H. Eichhöfer [et al] // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2023. 71(4). P. 2105–2112. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.2c07460.

21. Multiscale combined techniques for evaluating emulsion stability: A critical review / H. Niu [et al] // Advances in Colloid and Interface Science. 2023. (311). 102813. https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102813.

22. Донченко Л.В. Технология пектина и пектинопродуктов : учеб. пособие. М. : ДеЛи, 2000. 256 с.

23. BeMiller J.N. Carbohydrate Chemistry for Food Scientists (Third Edition). Cambridge: Woodhead Publishing and AACC International Press, 2019. 427 p. https://doi.org/10.1016/C2016-0-01960-5.

24. Preparation and properties of enzymatically and chemically modified sugar beet pectins / H.Ch. Buchholt [et al] // Carbohydrate Polymers. 2004. 58(2). P. 149–161. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.06.043.

25 Williams M.A.K. Pectin Gelation and Its Assembly into Functional Materials / Kontogiorgos V. Pectin: Technological and Physiological Properties. Springer Cham, 2020. P. 125–148. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-53421-9_7.

26. Value Addition to Agro-Industrial Waste Through Pectin Extraction: Chemometric Categorization, Density Functional Theory Analysis, Rheology Investigation, Optimization Using Response Surface Methodology and Prospective Applications Through Hydrogel Preparation / H. Rana [et al] // Journal of Polymers and the Environment. 2023. https://doi.org/10.1007/s10924-023-03103-6.

27. Kayser M. Studien zu den chemischen Modifizierungen von Pektin und Polygalacturonsäure / Dissertation zur Erlangung des wissenschaftlichen Grades „Doctor rerumnaturalium“. Jena: Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2020. 149 p. https://doi.org/10.22032/dbt.44860 (In Germ.).

28. Methyl-esterification, de-esterification and gelation of pectins in the primary cell wall / R. Goldberg [et al] / Visser J., Voragen A.G.J. (Eds). Progress in Biotechnology. V. 14. 1996. P. 151–172. https://doi.org/10.1016/S0921-0423(96)80253-X.

29. Braccini I., Pe´rez S. Molecular Basis of Ca^{2+}-induced Gelation in Alginates and Pectins // Biomacromolecules. 2001. 2(4). P. 1089–1096. https://doi.org/10.1021/ bm010008g.

30. Галстян А.Г. Развитие научных основ и практические решения совершенствования технологий, повышения качества и расширения ассортимента молочных консервов : дис. … д-ра техн. наук. М. : 2009. 312 с.

31. Bikbulatov E.S., Stepanova I.E. Harrington's desirability function for natural water quality assessment // Russian Journal of General Chemistry. 2011. (81). P. 2694–270. https://doi.org/10.1134/S1070363211130111.

32. Vanýsek P. Electrochemical Series / Haynes W.M., Lide D.R., Bruno Th.J. (Eds) CRC Handbook of Chemistry and Physics. 95th Ed.Boca Raton: CRC Press, 2014. P. 5–80. https://doi.org/10.1201/b17118.

Информация об авторах

В. В. Кондратенко – кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории биотехнологии молока и молочных продуктов ФГАНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности».

Е. Ю. Агаркова – доктор технических наук, заведующий лабораторией биотехнологии молока и молочных продуктов ФГАНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности».

Information about the authors

V.V. Kondratenko - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Senior Researcher, Laboratory for Milk and Dairy Products Biotechnology, All-Russian Research Dairy Institute.

E.Yu. Agarkova - Doctor of Technical Sciences, Head of Laboratory for Milk and Dairy Products Biotechnology, All-Russian Research Dairy Institute.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 23 июня 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 06 мая 2024.

The article was received by the editorial board on 23 Juny 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 06 May 2024.