

Г.А.Ходжумян

ПРИЧИНЫ ПОТЕМНЕНИЯ ЗАМОРОЖЕННЫХ ПЛОДОВ АБРИКОСА ПРИ ДЕФРОСТАЦИИ

Продолжительность хранения плодов абрикоса даже при температуре $+1^{\circ}\text{C}$ не превышает 20-25 дней. Это послужило причиной разработки более усовершенствованных методов его хранения, а именно путем замораживания. При этом продолжительность хранения достигает девяти и более месяцев. Однако при дефростации плоды темнеют, теряют свой натуральный вид и привлекательность.

Процесс потемнения наступает, когда имеются все необходимые для этого условия, а именно кислород, ферменты и вещества, на которые действуют последние.

Дефростация при отсутствии кислорода, под вакуумом, в атмосфере инертных газов, азота и углекислоты предохраняет плоды от потемнения. Инактивация ферментов также предохраняет плоды от потемнения. Замороженные плоды не темнеют и при многих других условиях, при которых исключается один из упомянутых трех факторов. У замороженных плодов ферменты при дефростации функционируют интенсивнее. В убитых клетках свободные ферменты и те, которые адсорбированы на пластидах, десорбируются и действуют бессистемно.

Однако до настоящего времени не установлено, на какие вещества они действуют при дефростации, что впоследствии приводит к окрашиванию плодов абрикоса. Выяснению этого вопроса и посвящена настоящая работа.

Объектом исследования служили три сорта абрикоса: Еревани, Сатени и Ареша. Плоды первых двух сортов при

дефростации темнеют, а последнего - не темнеют. Это явление дало нам основание путем сопоставления результатов химических исследований определить вещества, вызывающие потемнение дефростированных плодов абрикоса указанных сортов.

Качественная реакция экстрактов темнеющих сортов абрикоса с солями железа показала наличие в них полифенолов (зеленоватое окрашивание). Поэтому исследования были направлены на поиски полифенола, вызывающего потемнение.

Вначале определялась скорость потемнения плодов при их дефростации. Для этой цели замороженные плоды ставились на дефростацию в очищенном и неочищенном от кожуры виде. Наблюдения за ходом потемнения плодов проводились сразу, затем через 30, 60, 180 минут и 24 часа,

Оценке интенсивности потемнения проводилась визуально по пятибалльной системе.

Оценка "пять" ставилась плодам, по окраске полностью непомятым свежим плодам, а "единица" - плодам, потерявшим внешний вид и, тем более, цвет. Результаты наблюдения показали, что в первые 30 минут, как очищенные, так и неочищенные замороженные плоды сохраняют свой натуральный цвет, затем через 60 мин. начинается потемнение. Резкое потемнение у сорта Еревани наступает через 180 мин. При тех же условиях плоды сорта Ареша темнеют в очень слабой степени.

Оценку 4 балла сорт Ареша не снизил даже через 24 часа после дефростации. Эти наблюдения указывали на наибольшее содержание веществ, вызывающих потемнение плодов, у сортов Еревани и Сатани и относительно меньшее - у Ареша.

Из литературы известно, что полифенолы при окислении приобретают темный цвет. Продукты их окисления растворяются в обычных растворителях: воде, ацетоне,

спирте. Как показали опыты, пигменты, полученные в результате потемнения плодов абрикоса, не растворялись в упомянутых растворителях. Это подтвердило предположение, что потемнение вызывают полифенолы.

Испытанные препараты одиннадцати полифенолов и чайного катехина показали усиление потемнения мякоти плодов от добавления фенола, гидрохинона, пирокатехина, пирогаллола и хлорогеновой кислоты. Хотя упомянутые препараты и усиливают потемнение мякоти плодов, но нет основания считать причиной потемнения одно из этих веществ, пока не будет установлено их наличие в плодах абрикоса.

В экстрактах плодов окисляемость определялась раствором перманганата в присутствии индигокармина в растворе серной кислоты.

Окисляемость и ход потемнения плодов определялись на одном и том же плоде. При этом навески брались по мере измельчения плода теркой. Определялась окисляемость мякоти свежих и замороженных плодов сразу через 30, 60, 90, 180 мин. и 24 часа. Раствор перманганата вначале расходуется больше и в конце сходит на нет (табл. I). Закономерное уменьшение расхода раствора перманганата у сортов Еревани и Сатени полностью коррелирует со степенью потемнения мякоти плодов. При этом больше раствора перманганата расходуется на непотемневшую мякоть и меньше — на потемневшую.

Расход раствора перманганата у сорта Ареша при тех же условиях почти одинаков. Показатель окисляемости свежей мякоти сорта Еревани за 24 часа уменьшается в 10,0 раз, замороженный — в 13,0, у сорта Ареша соответственно — 1,13 и 1,17.

Неми определялась и окисляемость экстракта в различных слоях мякоти плодов сортов абрикоса. Анализировались кожура, мякоть и мякоть около косточки. Полученные данные показывают большую окисляемость в кожуре

и относительно мелкую - около косточки (табл.2).

Таблица I

Окисляемость экстракта и интенсивность
потемнения мякоти свежих и замороженных
плодов сорта ворикоса

Продолжительность потемнения	Окисляемость 100г мякоти раст- вором 0,1 пер- манганата в мл.			Интенсивность потемнения по 5 балльной си- стеме		
	Ере- вани	Сате- ни	Аре- ши	Ере- вани	Сате- ни	Аре- ши
С в е ж и е						
Сразу после измель- чения	64,1	27,5	5,7	5,0	5,0	5,0
То же через 30 мин.	60,7	22,0	5,6	5,0	5,0	5,0
- " - " 60 мин.	52,7	20,0	5,6	4,0	4,0	4,0
- " - " 90 мин.	27,3	16,5	5,6	2,5	3,0	4,0
- " - " 180 мин.	15,7	5,6	2,0	3,0	3,0	4,0
- " - " 24 часа	6,4	5,0	5,0	1,0	2,0	4,0
З а м о р о ж е н н ы е						
Сразу после измель- чения	66,9	32,1	5,9	5,0	5,0	5,0
Через 30 мин	60,7	32,0	5,6	5,0	5,0	5,0
- " 60 мин.	44,5	22,2	5,5	4,0	4,0	4,0
- " 90 мин.	22,3	13,9	5,0	2,0	3,0	4,0
- " 180 мин.	9,6	5,6	5,0	1,0	3,0	4,0
- " 24 часа	5,1	2,7	5,0	1,0	1,0	4,0

Модельными растворами установлено усиление интен-
сивности потемнения мякоти плодов при добавлении фено-
ла, гидрохинона, пирокатехина, пирогаллола и хлорогено-
вой кислоты.

Таблица 2

Окисляемость 100г мякоти различных
слоев плодов сортов абрикоса в мл 0,1н раствора
перманганата

Часть плода	С о р т а		
	Ареши	Сатени	Еревани
Кожура	10,39	28,45	70,52
Мякоть под кожурой	5,21	20,20	52,23
Мякоть около косточки	5,18	18,28	50,23

Из этих веществ исключаются фенол, гидрохинон и пирогаллол, так как они с реактивом Хёпфера на хлорогеновую кислоту не дают положительной реакции, в то время как водный экстракт темнеющих плодов дает положительную реакцию.

Реактив Хёпфера с хлорогеновой кислотой дает интенсивно красное окрашивание, но еще интенсивнее дает чистый препарат пирокатехина. В связи с данными в литературе о том, что пирокатехин в растениях редко встречается, он исключается из вышеупомянутого перечня (I). Предварительные исследования показывают, что из полифенолов, вызывающих потемнение дефростированных плодов, наиболее возможной является хлорогеновая кислота. Учитывая это обстоятельство, мы задались целью доказать наличие или отсутствие ее в плодах абрикоса в свежем и замороженном состоянии.

Качественное определение хлорогеновой кислоты в плодах абрикоса методом хроматографии на бумаге проводилось следующим образом. Исследуемый материал высушивался серноокислым натрием (безводным), затем из него в аппарате Сокслета экстрагировались вещества, растворимые в ацетоне (сухом).

Ацетон удалялся, остаток растворялся в малом количестве воды, фильтровался из последней в делительной

воронке, экированысь вещества, растворимые в серном эфире. Из эликата удалялся эфир, остаток растворялся в 96% эталоне, спиртовый раствор хроматографировался на бумаге (Ленинградская средняя № 2). Растворителем был взят н-бутанол, уксусная кислота, вода (40:12:28). Просмотр хроматограмм проводился в УФ-свете; свидетелями были взяты хлорогеновая кислота и входящие в ее состав компоненты, кофейная и хинная кислоты (0,0025 г в I мл). При этом были обнаружены хлорогеновая кислота (R_f - 0,75) и очень слабые пятна кофейной (R_f - 0,75) и хинной (R_f - 0,90) кислот.

Хлорогеновая кислота очень хорошо обнаруживается благодаря своей способности давать прекрасное освещение в УФ-свете.

Таким образом, в мякоти свежих и замороженных плодов абрикоса сорта Бревани обнаружено наличие хлорогеновой кислоты.

Хлорогеновая кислота в дефростированных потемневших плодах не обнаруживалась. Это послужило доказательством того, что причиной потемнения плодов является наличие в них хлорогеновой кислоты. В плодах абрикоса сорта Ареша хлорогеновая кислота была обнаружена в виде следов. Дальнейшие исследования поэтому проводились путем количественного определения хлорогеновой кислоты методом, описываемым ниже.

Исследовались плоды абрикоса и по содержанию в них катехинов. Качественное определение последних в свежих и замороженных плодах проводилось методом хроматографии на бумаге, описанным М.Н. Запроматовым (1964). В качестве свидетеля был взят чистый чайный катехин (I-) эпигаллокатехин; (+) галлокатехин; (-) эпикатехингаллат.

Из пяти чайных катехинов в свежих плодах был обнаружен (-) эпикатехин и (-) эпигаллокатехингаллат. В дефростированных плодах были обнаружены

лишь их следы. В связи с этим дальнейшие исследования проводились также по количественному определению катехинов ванилиновым методом. В ходе работы возникла необходимость проведения предварительной обработки материала для определения окисляемости экстракта раствором перманганата, катехинов и хлорогеновой кислоты в одной навеске 5 г. мякоти плодов, после добавления нескольких капель 0,5% раствора серной кислоты растирались с кварцевым песком до получения однородной массы. Затем эту массу тем же раствором переносили в мерную колбу емкостью 50 мл и ставили на водяную баню. Экстракцию проводили в течение 10 мин. после начала кипения. Затем содержимое колбы остуживали, доводили до метки и фильтровали. Из фильтра брали 5 мл для определения показателя окисляемости, 1 мл для определения катехинов и 1 мл для определения хлорогеновой кислоты.

Количество хлорогеновой кислоты определяли с помощью ФФКа, используя реакцию Хёпфнера. Шкала составлялась на чистом растворе хлорогеновой кислоты.

Раствор Хёпфнера каждый раз готовился свежим, путем добавления на 10 мл 5% раствора азотистокислого натрия двух капель 50% раствора серной кислоты.

Точность метода проверялась открытием: 90 и более процентов хлорогеновой кислоты, добавленной в мякоть плодов (табл.3).

Данные количественного определения катехинов и хлорогеновой кислоты при потемнении мякоти свежих и замороженных плодов сортов абрикоса приводятся в табл.4.

У сортов абрикоса максимальное количество хлорогеновой кислоты и катехинов определено после измельчения свежих и замороженных плодов. Вначале оно уменьшается по мере потемнения мякоти, максимальные показатели получаются у мякоти, потемневшей полностью.

Мякоть плодов сорта Ареша, которая при дефростации практически не темнеет, содержит хлорогеновую кислоту

Таблица 3

Обнаруженное количество хлорогеновой кислоты и катехинов, добавленных на мякоть плодов абрикоса сорта Еревани (в процентах)

Добавленное количество хлорогеновой кислоты на 5г мякоти в мг	Обнаружена хлорогеновая кислота в		Добавленное количество хлорогеновой кислоты на 5г мякоти в мг	Обнаружен катехин	
	мг	%		мг	%
Мякоть	5,5		Мякоть	0,7	
— + I мг	6,428	92,8	Мякоть +2,5 мг	2,97	90,8
— + I мг	6,416	91,6	— +2,5мг	2,92	88,8
— +0,75мг	6,20	93,6	— +2,0 "	2,484	89,2
— +0,75"	6,178	90,4	— +2,0 "	2,528	91,4
— +0,50"	5,963	92,6	— +1,5 "	2,086	92,4
— +0,50"	5,944	88,8	— +1,5 "	2,059	90,6
— +0,25"	5,726	90,2	— +1,0	1,60	90,0
— +0,25"	5,730	91,8	— 1,0	1,64	94,4
H ₂ O+2,5	2,35	94,4	H ₂ O+2,5	2,305	92,2
— +2,5	2,305	92,2	— +2,5	2,255	90,2

и катехины несравненно меньше.

Плоды сорта Еревани по сравнению с сортом Ареша содержат хлорогеновую кислоту и катехины в 10 и более раз больше, которые окисляясь, при дефростации плодов придают им темный цвет.

Содержание хлорогеновой кислоты по сравнению с катехином у сорта Ареша больше в 4 раза, а у сорта Еревани — в 8-9 раз.

Как указывает Опарин А.И. (1922), хлорогеновая кислота играет важную роль в ферментативных окислительных процессах растений, являясь хромогеном дыхательного пигмента.

В связи с этим интересно было сопоставить количест-

Таблица 4

Динамика хлорогеновой кислоты и катехинов
при потемнении мякоти свежих и заморожен-
ных плодов абрикоса

Продолжитель- ность потемне- ния	Сухие вещест- ва в %	Хлорогеновая кислота		Катехины	
		в мг %			
		свежих	заморо- женных	свежих	заморо- женных
А р а ш и					
Сразу	20,0	10,0	10,0	2,5	2,8
Через час		10,0	10,2	2,0	2,5
" 3 "		5,0	5,0	1,5	1,5
" 5 "		5,2	5,0	1,5	1,5
" 24 "		5,0	5,2	1,5	1,4
С а т е н и					
Сразу	21,5	50,0	58,0	8,5	8,8
Через час		40,0	40,2	2,5	8,0
" 3 "		30,0	25,1	2,0	2,2
" 5 "		10,0	10,0	1,5	1,6
" 24 "		5,0	5,4	1,25	1,20
Б р е в а н и					
Сразу	17,0	115,0	120,0	14,0	16,0
Через час		95,0	80,0	8,2	8,0
" 3 "		45,0	40,0	5,2	5,0
" 5 "		28,0	17,0	5,0	8,6
" 24 "		12,0	9,0	8,4	8,0

венное содержание хлорогеновой кислоты с активностью
окислительных ферментов.

Из окислительных ферментов определялись полифенолоксидаза и пероксидаза (табл.5).

Таблица 5

Содержание хлорогеновой кислоты и активность окислительных ферментов в плодах абрикоса при дефростации

Наименование сорта	Дата анализа	Продолжительность потемнения	Хлорогеновая к-та в мг. %	Активность	
				полифенолоксидазы	пероксидазы
Бревани	21/III	Сразу после измельчения	115,0	31 сек.	3 сек.
—	—	То же через 3 ч.	45,0	51 "	3 "
—	22/III	То же через 24ч.	12,0	82 "	4 "
Ареши	21/III	Сразу после измельчения	10,0	9 "	1 "
—	21/III	То же через 3 ч.	5,0	18 "	2 "
—	22/III	То же через 24 ч.	5,0	16 "	3 "

Как показывают наши исследования, между содержанием хлорогеновой кислоты и активностью окислительных ферментов наблюдается определенная связь. При относительно большем содержании хлорогеновой кислоты активность ферментов усиливается, а при меньшем — слабеет. Все вышесказанное указывает на существующую связь между содержанием хлорогеновой кислоты и катехинов в плодах сортов абрикоса и степенью их потемнения при дефростации.

В ы в о д ы

Проведенная работа по вопросу выяснения причины потемнения дефростированных плодов абрикоса дает основание сделать следующие предварительные выводы:

1. Интенсивность потемнения замороженных плодов при дефростации у сортов различная. Интенсивнее темнеют плоды сорта Еревани и Сатени. Практически не темнеют плоды сорта Ареши.

2. Интенсивность потемнения мякоти свежих и замороженных плодов усиливается от добавления препаратов 0,025 г фенола, гидрохинона, пирокатехина, пирогаллола и хлорогеновой кислоты на 10 г мякоти. Эти препараты вызывают также потемнение мякоти плодов сорта Ареши, плоды которого практически не темнеют.

3. При воздействии реактива Гопфнера на хлорогеновую кислоту плоды абрикоса сорта Еревани дают резко положительную реакцию, а сорта Ареши — лишь слабую.

4. Окисляемость экстракта мякоти плодов раствором (0,1 N) перманганата, содержание хлорогеновой кислоты и катехинов при потемнении плодов закономерно уменьшаются. За 24 часа показатель окисляемости экстракта свежих плодов у сорта Еревани уменьшается в 9,0 раз, у замороженных в 11,0, при тех же условиях у сорта Ареши соответственно 1,16 и 1,2. Содержание хлорогеновой кислоты в мякоти свежих плодов Еревани уменьшается в 9,5, замороженных — в 18 раз, у сорта Ареши как свежей, так и замороженной — в 2 раза. Содержание катехинов уменьшается у мякоти свежих плодов Еревани в 2,8, у замороженных — в 4 раза, у сорта Ареши соответственно в 2 и 2,5 раза.

5. Различные слои мякоти плодов сортов абрикоса по показателю окисляемости отличаются друг от друга. При этом расходуется раствора больше на кожуру и меньше — на мякоть под кожурой и около косточки. Расход раствора на различные слои мякоти плодов сорта Еревани относительно больше, чем у других сортов.

6. Отмечается определенная связь между содержанием хлорогеновой кислоты и катехинов в плодах абрикоса и интенсивностью их потемнения при дефростации. Это показывает, что потемнение дефростированных плодов абрикоса зависит от содержания в них хлорогеновой кислоты и катехинов (-) эпикатехин и (-) эпигаллокатехин-галлат .

ЛИТЕРАТУРА

- Гусева А.Р. и Борохина М.Т. Биохимия, т.20, в.1, 1955.
Запрометов М.Н. Биохимия катехинов, 1964.
Прокошев С.М. и Баранова В.З. Биохимия плодов и овощей, сб.5, 1959.
Оперин А.И. Изв. Росс. Ак. н., 16, 585, 1922.

ԵՐԱՆԻ ԱՄԻԵՐԱԾ ՊՏՈՒՆԵՐԻ ՍԵՎԱՅՄԱՆ
ՊԱՏՄԱՆՆԵՐԸ ԴԵՖՐՈՍԱՑԻԱՅԻ ԺԱՄԱՆԱԿ

/Ամփոփում/

Երևանի պտուղների պահպանումը ցածր ± 1 / ջերմաստիճանի պայմաններում 25-30 օրից չի անցնում, այն դեպքում, երբ այդ նույն պտուղները $-40-50^{\circ}$ -ի տակ սառեցնելիս պահպանվում են 9 և ավելի ամիս -18° -ի տակ/, բայց այդ ձևով պահպանված պտուղները օգտագործելուց առաջ, երբ ենթարկվում են դեֆրոստացիայի կորցնում են իրենց արտաքին բնական տեսքը և սևանում են:

Քրոմատոգրաֆիկ անալիզի եղանակով որոշվել է թարմ և սառեցրած պտուղներում քլորազենաթթվի և կառնիխինների առկայությունը և նրանց փոփոխությունը /օքսիդացման աստիճանը/ կապված պտուղների սևացման հետ:

Ուսումնասիրության ժամանակ պարզվել է, որ դեֆրոստացիայի ժամանակ նրևանի սորոը ավելի ուժեղ է սևանում քան Սաթենի սորոը, իսկ Արեշի սորոը համարյա չի սևանում: Այստեղից կարելի է եզրակացնել, որ նրևանի սորոը մի քանի անգամ հարուստ է այդ նյութերով, որոնք դեֆրոստացիայի ժամանակ օքսիդանում են և պատճառ են դառնում պտուղների սևացմանը:

Որակական որոշումից հետո կատարվել է քլորազենաթթվի քանակական որոշումը ըստ Գոֆների ռեակցիայի և կառնիխինների որոշումը վանիլինի մեթոդով: Պարզվել է, որ 24 ժամվա ընթացքում նրևանի սորոի թարմ պտղում քլորազենաթթուն պակասում է 9,5 անգամ, իսկ սառեցրած պտուղներում 13-անգամ: Կառնիխինները թարմ պտղում պակասել են 2,8, սառեցրած պտուղներում 4-անգամ: Սաթենի սորոի մոտ պակասումը եղել է համարյա նույն հարաբերությունում, իսկ Արեշի սորոի թարմ և սառեցրած պտուղներում 24 ժամվա ընթացքում քլորազենաթթուն պակասել է 2 անգամ, իսկ կառնիխինները՝ թարմ պտուղներում 2, սառեցրածում 2,5 անգամ:

Երևանի պտուղների տարբեր շերտերը սևացման ժամանակ պարու-
նակում են տարբեր քանակի քլորազենաթթու և կատեխիններ: Մաշկում
ավելի շատ, քան մսայումբում և կորիզին մոտ գտնված շերտում:

Այս բոլորից կարելի է եզրակացնել, որ Երևանի սևացող պտուղ-
ների սորտերում քլորազենաթթվի, կատեխինների և սևացման աստիճա-
նի միջև կա կորելացիոն կապ: Դեֆրոստացիայի ժամանակ ամենց ու-
ժեղ սևանում են այն սորտերի պտուղները, որոնք հարուստ են այդ
նյութերով: