

KVANTITATÍVNE A KVALITATÍVNE ZMENY PEKTÍNOVÝCH LÁTOK V POLOTOVAROCH PRIPRAVENÝCH Z PLANÝCH JABLÍK

MILOSLAV KALÁB

Oddelenie glycidov a biochémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Podľa zpráv slovenských konzervárenských odborníkov urodí sa na Slovensku každoročne značné množstvo planých jablák (*Malus silvestris*). Ročná úroda sa odhaduje až na 1000 vagónov. Jablone sú však roztrúsené po celom Slovensku, najmä na okrajoch lesov. Rozloženie maximálneho výskytu planých jablák uvádza F. Klemková [1]. Konzervárne môžu tieto plody získať výkupom od obyvateľstva, ktorému pri znalosti miestnych pomerov prinášajú vítanú možnosť vedľajšieho zárobku.

Doteraz však neodpovedal záujem o tieto jablká ich akosti, a predsa nepatria plané jablká medzi podradné ovocie. Majú niekoľko významných vlastností, ktorými sa môžu dobre uplatniť v konzervárskom priemysle. Je to ich charakteristická príjemná aróma, výhodný pomer cukrov a kyselín a vysoký obsah vitamínu C. Pre tieto vlastnosti prichádzajú plané jablká do úvahy pri výrobe ovocných štiav, ktorými možno rezať šťavy tých ušľachtilejších plodov, ktoré majú mdlú príchuť. Riešenie tejto úlohy, ktorou sa zaoberal F. Strmiska [2] a F. Klemková [1], dáva možnosť zužitkovať plánkové výlisky bohaté na akostný pektín. Nedostatok surovín pre výrobu pektínu, ktorého význam v hospodárstve stále stúpa, prejavuje sa na celom svete. Od jablčných a citrusových výliskov, ktoré nestačia uspokojiť dopyt, prechádza sa i na repné rezky a odsemenené lôžka snečnic. Pritom sa u nás kvalitná surovina — plané jablká — spracuje len v malom množstve a jej väčšia časť prichádza ešte stále nazmar, hoci sa môže využiť racionálnejšie než mnohé kultúrne ovocie. Semená planých jablák sú totiž hľadaným vývozným tovarom. Používajú sa na vypestovanie odolných podnoží pre kultúrne jablone predovšetkým v západnej Európe, kde sú veľmi cenené.

Pre svoju prácu, v ktorej som sledoval kvantitatívne a kvalitatívne zmeny pektínových látok v dreni a pulpe, vybral som plané jablká práve preto, aby som na ne znovu upozornil.

Hoci je literatúra o pektínových látkach veľmi bohatá, plané jablká zostali z tohto hľadiska takmer nepovšimnuté. Okrem už uvedených autorov zmieňuje sa o pektínových látkach planých jablák F. V. Cerevitinov ([3], str. 65).

V tejto práci som výhradnú pozornosť venoval zmenám pektínových látok, ku ktorým dochádza pri skladovaní polotovarov drene a pulpy.

Experimentálna časť

Dve vzorky drene boli v laboratórnom meradle vyrobené z dvoch bližšie necharakterizovaných odrôd planých jablák, ktoré dodali Východoslovenské konzervárne, n. p., závod

Poprad. Po 20 minútovom rozparení v beztlakovom autokláve dreňovali sa jablká na ručnom dreňovacom stroji Tutti-Frutti. Vzniknutá dreň, ochladená na 25 °C a zakonzervovaná na obsah 0,125 % SO₂, uskladnila sa v 5 litrových fľašiach pri laboratórnej teplote.

Dve vzorky pulpy pripravil ten istý národný podnik z dvoch iných odrôd planých jabĺk. Rozdrvené plody sa zakonzervovali roztokom H₂SO₃ na 0,125 % SO₂ a skladovali sa v jednolitrových fľašiach.

Zatiaľ čo z drene sa vzorky navažovali priamo, pri pulpe predchádzalo rozmelenie celého obsahu sklenice (teda i nálevu) na šľahači značky Pragomix. Pre analýzu sa brala iba takto vzniknutá kaša.

Jemne rozmelnený materiál sa podobne ako pektín čistil podľa Deuela ([4], str. 17). Vyčistená a vysušená drvina sa používala pre analýzy na obsah pektínu.

Extrakcia pektínu sa uskutočňovala v jedn hodinových intervaloch. Pektín bol vyžrážaný ([5], str. 114) zo spojených vákuove zahustených extraktov a vysušený pri laboratórnej teplote.

Kvantitatívna analýza pektínu sa vykonala dvoma metódami: titračnou metódou podľa Deuela ([4], str. 17) a dekarboxylačnou metódou čiastočne podľa M. Vendera [6], CO₂ sa však stanovil titračne [7].

Kvalitatívne zmeny pektínových látok boli charakterizované stupňom esterifikácie, počítaným z titračných údajov (Deuel), a viskozitou roztokov rozpustného pektínu.

Viskozita roztokov pektínu o koncentrácii pektínu $c < 0,140$ % bola stanovená pri teplote $20,00 \pm 0,05$ °C v prostredí 0,155 M-NaCl [8]. V práci uvádzame priemerné hodnoty η_{sp}/c .

Tabuľka 1
Kvantitatívne zmeny pektínových látok v dreni I

Doba skladovania (v dňoch)	Obsah pektínu ako kyselina polygalakturónová v % na pôvodnú hmotu					Pomer b/a
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	
0	1,58	1,10	0,60	0,27	—	0,70
59	1,52	1,05	0,61	0,26	0,58	0,69
92	1,48	1,05	0,63	0,24	0,61	0,71
125	1,44	0,98	0,62	0,25	0,63	0,68
165	1,47	1,00	0,68	0,22	0,63	0,68
195	1,42	0,98	0,66	0,23	0,59	0,69
216	1,43	0,98	0,72	0,20	0,61	0,69
297	1,42	0,92	0,73	0,14	0,56	0,65
339	1,40	0,92	0,76	0,10	0,53	0,66
380	1,35	0,90	0,80	0,05	0,58	0,67

a priama dekarboxylácia neupravenej vzorky (zdanlivý obsah pektínu),

b dekarboxylácia drviny po predchádzajúcej extrakcii drene 60 % etanolom (obsah celkového pektínu),

c dekarboxylácia rozpustného pektínu,

d dekarboxylácia pektínu získaného hydrolýzou 0,5 % roztokom HCl,

b/a pomer medzi zdanlivým a skutočným obsahom celkového pektínu

e (iba pri dreniach) titrácia pektínu vyžrážaného etanolom z vodných extraktov (rozpustný pektín).

Výsledky a diskusia

Kvantitatívne zmeny obsahu pektínových látok sú charakterizované radom údajov. Na základe zprávy Balabuchovej ([3], str. 88) a W. Eggenbergera [9] vykonali sa pokusy s tzv. „priamou“ dekarboxyláciou. Neupravené vzorky drviny boli dekarboxylované bez predchádzajúceho odstránenia cukrov a kyselín. Uvoľnený kyslíčnik uhličitý, ktorý pochádzal jednak z uronidov (pektínu), jednak z ostatných prítomných látok, ktoré za podmienok dekarboxylácie CO_2 uvoľnili, bol totiž prepočítaný na kyselinu polygalakturónovú. V tab. 1, 2, 3 a 4 sú tieto hodnoty v stĺpci *a*. Porovnaním s hodnotami obsahu celkového pektínu (stĺpec *b*) sa javí istá konštantnosť vzájomného pomeru hodnôt *b/a*, pokiaľ ide o tú istú vzorku drene alebo pulpy. V tab. 5 sú podané hranice, v ktorých sa uvedené hodnoty pohybovali. Stálosť týchto hodnôt „priamej“ dekarboxylácie umožňuje rýchle orientačné stanovenie obsahu celkového pektínu v materiáli so známym pomerom *b/c*.

Tabuľka 2

Kvantitatívne zmeny pektínových látok v dreni II

Doba skladovania (v dňoch)	Obsah pektínu ako kyselina polygalakturónová v % na pôvodnú hmotu					Pomer <i>b/a</i>
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	
0	1,35	1,08	0,79	0,20	0,70	0,80
59	1,32	1,09	0,81	0,19	0,71	0,83
92	1,33	1,12	0,81	0,19	0,75	0,84
125	1,32	1,08	0,83	0,14	0,73	0,82
165	1,23	1,07	0,84	0,17	0,78	0,87
195	1,27	1,05	0,92	0,15	0,80	0,83
216	1,22	1,03	0,87	0,15	0,75	0,84
297	1,20	0,96	0,85	0,09	0,80	0,80
339	1,18	0,97	0,86	0,06	0,82	0,82
380	1,17	0,95	0,86	0,04	0,87	0,81

Význam označení je uvedený pri tab. 1.

Vzhľadom na to, že kvantitatívne zmeny pektínových látok sú približne rovnaké pri oboch vzorkách drene, avšak odlišné od vzájomne podobného priebehu pri oboch vzorkách pulpy, sú tieto zmeny charakterizované vzorkou dreň I a pulpa I na obr. 1.

Rozloženie pektínu v dreni bolo odlišné od rozloženia pektínu v pulpe. Zatiaľ čo pulpu bolo možné považovať za pokračované skladovanie plodov (nízky počiatkový obsah rozpustného pektínu a vysoký obsah nerozpustného pektínu), v dreni došlo tepelným spracovaním k hydrolýze nerozpustného pektínu na

Tabuľka 3

Kvantitatívne zmeny pektínových látok v pulpe I

Doba skladovania (v dňoch)	Obsah pektínu ako kyselina polygalakturónová v % na pôvodnú hmotu				Pomer <i>b/a</i>
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	
20	2,05	1,64	0,10	1,20	0,80
90	1,72	1,34	0,15	0,94	0,78
145	1,56	1,18	0,21	0,78	0,76
179	1,50	1,20	0,25	0,78	0,80
261	1,40	1,13	0,31	0,65	0,81
340	1,31	1,05	0,40	0,40	0,80

Význam označení je uvedený pri tab. 1.

Tabuľka 4

Kvantitatívne zmeny pektínových látok v pulpe II

Doba skladovania (v dňoch)	Obsah pektínu ako kyselina polygalakturónová v % na pôvodnú hmotu				Pomer <i>b/a</i>
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	
20	2,30	1,36	0,12	1,08	0,59
90	1,80	1,10	0,17	0,65	0,61
145	1,43	0,90	0,20	0,52	0,63
179	1,35	0,81	0,30	0,46	0,60
261	1,06	0,72	0,38	0,28	0,68
340	0,98	0,69	0,45	0,10	0,70

Význam označení je uvedený pri tab. 1.

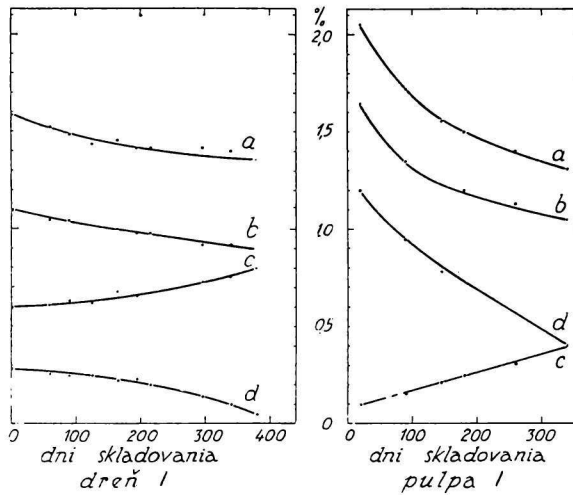
Tabuľka 5

Pomer medzi hodnotami získanými dekarboxyláciou plánkových polotovarov neupravených („priamou“ dekarboxyláciou) a polotovarov extrahovaných 60 % etanolom

Materiál	Pomer <i>b/a</i>		
	minimum	maximum	priemer
dreň I	0,65	0,71	0,68
dreň II	0,80	0,87	0,83
pulpa I	0,76	0,81	0,79
pulpa II	0,59	0,70	0,63

rozpuštný pektín, ktorého je vo výsledných polotovarochoch väčšia časť. V dreni sú odbúravacie procesy veľmi zmiernené, v pulpe majú za následok rýchly úbytok pektinových látok.

Presvedčivým dôkazom o výhodách dreňovania oproti pulpovaniu nie je stupeň esterifikácie (obr. 2), ale predovšetkým priebeh viskozity rozpustného pektínu (obr. 3).

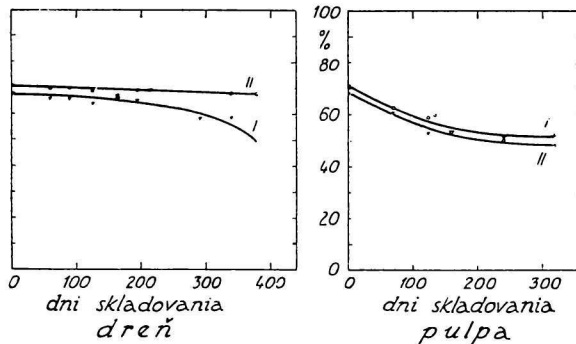


Obr. 1. Priebeh kvantitatívnych zmien pektinových látok v dreni I a pulpe I v závislosti od doby skladovania.

na osi úsečiek: doba skladovania v dňoch

na osi poradníc: obsah pektínu ako kyselina polygalakturónová v % na pôvodnú hmotu

a — zdanlivý obsah celkového pektínu (priama dekarboxylácia), *b* — obsah celkového pektínu, *c* — obsah rozpustného pektínu, *d* — obsah nerozpustného pektínu.

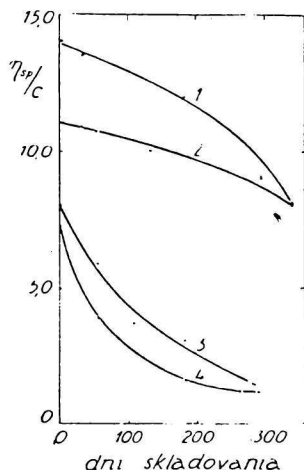


Obr. 2. Priebeh stupňa esterifikácie rozpustného pektínu v plánkovej dreni a pulpe v závislosti od doby skladovania.

na osi úsečiek: doba skladovania v dňoch

na osi poradníc: stupeň esterifikácie v %

Napriek výhradám k hodnotám molekulových váh pektínu, počítaným z viskozimetrického merania [10], uvádzam v tab. 6 čísla, ktoré by podľa Owensovho výpočtu [8] rádože odpovedali hodnotám molekulovej váhy pektínu v plámkových polotovaroach na začiatku a na konci skladovania.



Obr. 3. Priebeh viskozity η_{sp}/c rozpustného pektínu plánkovej drene a pulpy v závislosti od doby skladovania.
na osi úsečiek: doba skladovania v dňoch
na osi poradníc: hodnota η_{sp}/c
1 — dreň I, 2 — dreň II, 3 — pulpa I, 4 — pulpa II.

Tabuľka 6

Zmeny molekulových váh pektínu v skladovaných plánkových polotovaroach
(Hodnoty molekulových váh stanovené viskozimetricky)

Zdroj pektínu	Doba skladovania v dňoch	Molekulová váha	
		na začiatku sledovania	na konci sledovania
dreň I	336	140 000	95 000
dreň II	336	124 000	100 000
pulpa I	292	100 000	30 000
pulpa II	292	95 000	25 000

Analytické výsledky, ktoré som získal pri sledovaní kvantitatívnych a kvalitatívnych zmien pektínových látok v drevi a pulpe planých jabĺk, potvrdzujú známu výhodu dreňovania oproti pulpovaniu ([11], str. 11). Hoci sa porovnávali vzorky z rôzne veľkých obalov, možno povedať, že pokiaľ sa pri príprave drene obmedzujú tepelné vplyvy na práve nevyhnutnú mieru — predovšetkým na inaktiváciu pektolytických enzýmov a na zmäknutie tkaniva — vystretá dreň sa okamžite účinne chladí a konzervuje kyslíčnikom siričitým na predpísanú hodnotu (bez toho, že by sa táto hodnota prekračovala); získava sa akostný, dobre skladovateľný polotovar. Rýchle ochladenie a správne zakonzervovanie je podmienkou, aby sa v drevi bez strát na množstve a kvalite uchoval všetok prítomný pektín.

V pulpe dochádza k veľmi rýchlemu poklesu obsahu všetkých pektínových látok predovšetkým v počiatočnom období. O degradačných procesoch svedčí najmä prudký pokles viskozity rozpustného pektínu. Obidva javy indikujú celkové zhoršenie vlastností pektínových látok, od ktorých potom závisí konzistencia hotového výrobku.

Pri tomto porovnaní vystupuje otázka, prečo je odbúranie pektínových látok intenzívnejšie v správne pripravenej pulpe na rozdiel od riadne pripravenej drene.

V pulpe nastáva po zaliatí plodov konzervačným prostriedkom v krátkej dobe usmrtenie buniek pre nedostatok kyslíka a začína sa proces autolýzy. V reťazi autolytických procesov, ktoré sú všetky degradačnej povahy, prejavujú sa aj pektolytické enzýmy. (Ich prejav je tým silnejší, čím zrelšie boli plody.) Po určitej dobe — po vniknutí konzervačného prostriedku (SO_2) do vnútra plodu — činnosť týchto enzýmov sa silne potlačí, čo sa prejavuje i v zmiernení degradačných procesov. Ako však vidieť na uvedených prípadoch, je to už veľmi neskoro, pretože pektín je z väčšej časti odbúraný. Jeho akosť nemožno zanedbávať a odbaviť poukazom na to, že sa pri výrobe nátierok zúčastní na tvorbe rôsolov predovšetkým pektín pôvodne nerozpustný, ktorý sa na rozpustný prevádza len hydrolýzou pri rozváraní pulpy. Z analytických údajov je zrejmé, že množstvo rozpustného pektínu vzniknutého skladovaním je značné a že i prevyšuje obsah nerozpustného pektínu. Hoci by sledovanie pH a obsahu SO_2 počas skladovania umožnilo pravdepodobne lepšie vyjadriť kvantitatívne i kvalitatívne zmeny pektínových látok, tieto údaje zreteľne hovoria v prospech drene, ktorá vykazuje oveľa lepšie skladovacie vlastnosti než pulpa.

Súhrn

Z planých jabĺk obsahujúcich 1,0—1,5 % pektínových látok a prakticky doteraz nevyužívaných sa pripravilo po dvoch vzorkách drene a pulpy. Na týchto polotovaroach sa počas jednoročného skladovania robili analýzy pektínu.

Pomer medzi hodnotou zdanlivého („priama“ dekarboxylácia) a skutočného obsahu pektínov zostával konštantný pri tej istej vzorke polotovaru, čo umožňuje rýchle orientačné stanovenie pektínu v skladovaných polotovaroach, pri ktorých bol tento pomer už raz stanovený.

Počas skladovania sa sledoval obsah celkového, nerozpustného a rozpustného pektínu. Obsah celkového a nerozpustného pektínu klesal v pulpe oveľa rýchlejšie než v dreni. Najmä však rýchle klesala viskozita rozpustného pektínu pulpy (o 83 %) na rozdiel od drene (o 26 % a 42 %). Analytické výsledky poukazujú na silné odbúracie procesy v pulpe a lepšiu skladovaciu schopnosť drene, v ktorej sa uchováva akostnejší pektín. Tieto výsledky majú predovšetkým technologický význam. Súčasne z údajov vyplýva, že plané jablká ob-

sahujú pomerne značné množstvo (1,0—1,5 %) kvalitného pektínu (stupeň esterifikácie rozpustného pektínu je asi 70 % a jeho viskozita $\eta_{sp}/c > 10$).

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ И КАЧЕСТВЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ В ПОЛУФАБРИКАТАХ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ ИЗ ДИКИХ ЯБЛОК

МИЛОСЛАВ КАЛАБ

Отделение глицидов и биохимии Химического института Словацкой Академии Наук в Братиславе

Выводы

Из диких яблок, содержащих 1,0—1,5 % пектиновых веществ и до сих пор неиспользованных, были приготовлены образцы сульфитированного пюре и сульфитированных плодов, из каждого две пробы. В этих полуфабрикатах в течении одногодичного хранения были проведены определения пектина.

Отношение между значением кажущегося («прямая» декарбоксиляция) и действительным содержанием пектина оставалось постоянным у той же самой пробы полуфабриката, что позволяет быстрое ориентировочное определение пектина у храненых полуфабрикатов, у которых это отношение было однажды уже определено.

В течении укладки было следовано общее содержание нерастворимого и растворимого пектина. Содержание общего нерастворимого пектина уменьшалось у сульфитированных плодов значительно быстрее, чем у сульфитированного пюре. Особенно быстро понижалась вязкость растворимого пектина у сульфитированных плодов (на 83 %) по сравнению с сульфитированным пюре (на 26 % и 42 %). Аналитические результаты показывают на глубокие процессы разложения у сульфитированных плодов и на лучшую способность хранения сульфитированного пюре, в котором сохраняется более доброкачественный пектин. Эти результаты имеют прежде всего технологическое значение. Одновременно из полученных результатов следует, что дикие яблоки содержат относительно большое количество (1,0—1,5 %) пектина хорошего качества (степень эстерификации растворимого пектина около 70 % и его вязкость $\eta_{sp}/c > 10$).

Поступило в редакцию 20. 12. 1957 г.

QUANTITATIVE AND QUALITATIVE CHANGES OF THE PECTIC SUBSTANCES IN THE SEMIMANUFACTURED PRODUCTS FROM WILD APPLES

MILOSLAV KALÁB

Chemical Institute of the Slovakian Academy of Sciences, Division of Glycides and Biochemistry, Bratislava

Summary

Two samples of squash and two samples of crushed fruits were prepared from the wild apples containing 1.0—1.5 % pectic substances, and conserved with SO₂. The wild apples practically are not yet exploited. Quantitative and qualitative changes of the pectic substances were determined in these semimanufactured products during the storage lasting one year.

The ratio of the value of the apparent („direct“ decarboxylation) and the real content of pectic substances remained constant in the same sample of the product. This fact

enables quick approximate determination of pectic substances in the product, where this ratio once has been determined already.

During the storage the content of total, insoluble and soluble pectin was followed. That one of total and insoluble pectin decreased in crushed fruits more rapidly than in the squash. Especially the viscosity of the soluble pectin decreased more rapidly in crushed fruits (83 %) in contradistinction to the squash (26 % and 42 %). The analytical results show that there are intense degradation processes in crushed fruits and that the squash has better storage ability, that means that pectin of better quality is preserved. These results are especially of technological importance. From these data it is evident as well that the wild apples contain relatively much (1,0—1,5 %) pectin of high quality (the esterification degree of the soluble pectin about 70 % and its viscosity $\eta_{sp}/c > 10$).

Received on 20th December 1957

LITERATÚRA

1. Klemová F., *Biochémia planých jablák a možnosti ich zužitkovania pri tekutej výrobe*, diplomová práca, SVŠT, Bratislava 1957. — 2. Strmiska F., *Chémia výroby ovocných šťiav (I). Pektolytické enzýmy a pektolýza*, kandidátska dizertačná práca, SVŠT, Bratislava 1957. — 3. Cerevitinov F. V., *Chemické složení a fyzikální vlastnosti ovoce a zeleniny*, Praha 1952. — 4. Bulíř J., *Rozbory ovoce a výrobků z něho*, Praha 1951. — 5. Kertesz Z. I., *The Pectic Substances*, New York 1951. — 6. Vender M., *Listy cukrovar. 69*, 11—15 (1955). — 7. Čůta F., Kohn R., *Chem. listy 40*, 17 (1946). — 8. Slavičková A., *Práce Moravskoslezské Akademie věd přírodních 24*, 75—108 (1952). — 9. Eggenberger W., *Ber. schweiz. bot. Ges. 59*, 91—154 (1949). — 10. Kaláb M., *Kvantitativní a kvalitativní změny pektinových látek v planých jablkách a jejich polotovarech*, kandidátska dizertačná práca, SAV, Bratislava 1957. — 11. Petz L., Saul H., *Handbuch für die Marmeladenherstellung*, Leipzig 1954.

Došlo do redakcie 20. 12. 1957