

УДК 664.8.037.1

Кинетика реакции окисления аскорбиновой кислоты при холодильном хранении столовых сортов винограда в контролируемой атмосфере

Д-р техн. наук **В.С. Колодязная**, kvs_holod@mail.ru,
аспирант **Ш.М. Коидов**, koidov88@mail.ru

Университет ИТМО
191002, Россия, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

В данной статье приведены результаты исследований по хранению столовых сортов винограда в контролируемой атмосфере, создаваемой с помощью нового, высокопрочного, газоселективного материала на основе трековых мембран. В замкнутом объеме путем саморегулирования при дыхании плодов создается газовая среда с пониженным содержанием кислорода и повышенным диоксида углерода. Исследованы изменения содержания аскорбиновой кислоты при хранении столовых сортов винограда Киш-миш и Тайфи розовый с применением трековых мембран, имеющих различные диаметры пор. Определены константы скорости реакции псевдопервого порядка окисления аскорбиновой кислоты. Показано, что максимальное количество аскорбиновой кислоты сохраняется в опытных образцах сорта Киш-миш при температуре хранения $t = (3 \pm 1)^\circ\text{C}$ до 75 сут, сорта Тайфи розовый – до 120 сут, в контрольных – до 45 и 90 сут соответственно. Выявлены преимущества холодильного хранения столовых сортов винограда Киш-миш и Тайфи розовый в газовой среде, создаваемой с помощью газоселективной композиционной мембраны площадью $S = (16 \pm 2) \text{ см}^2/\text{кг}$, состоящей из подложки на основе трековой мембраны из полиэтилентерефталата и селективного слоя на основе кремний-органического блок-сополимера концентрацией 2,2% с диаметром пор $d = 0.2 \text{ мкм}$.

Ключевые слова: столовые сорта винограда; холодильное хранение; трековые мембраны; контролируемая атмосфера; аскорбиновая кислота.

The kinetics of the oxidation of ascorbic acid in the refrigeration storage of table grapes in a controlled atmosphere

D.Sc. **V.S. Kolodiaznaia**, kvs_holod@mail.ru,
Sh.M. Koidov, koidov88@mail.ru

ITMO University
191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9

This article presents the results of studies on storage of table grapes in a controlled atmosphere, created by a new, high-strength, gas selectivity material on the basis of track membranes. In the enclosed volume through self-regulation in the fruit respiration gas atmosphere with reduced oxygen content and increased carbon dioxide. The changes in ascorbic acid content during storage of table grapes Kishmish and Tayfi pink using track membranes with different pore diameters. The rate constants of the pseudo first order reactions of oxidation of ascorbic acid. It is shown that the maximum amount of ascorbic acid in the test samples stored Kishmish variety of storage at a temperature $t = (3 \pm 1)^\circ\text{C}$ and 75 days, varieties Tayfi pink – 120 days in controlling – 45 and 90 days respectively. The advantages of cold storage of table grapes Kishmish and Tayfi pink in the gas environment created by a gas selectivity of the composite membrane area $S = (16 \pm 2) \text{ cm}^2/\text{kg}$, consisting of the substrate on the basis of the track membrane made of polyethylene terephthalate and selective layer based on silicon organic block copolymer concentration of 2.2% with a pore diameter of $d = 0.2 \text{ mkm}$.

Keywords: table grapes; cold storage; track membranes; controlled atmosphere; ascorbic acid.

Среди биологически активных веществ столовых сортов винограда важное значение имеют водорастворимые витамины и особенно витамин С, отличающийся высокой лабильностью при различных способах технологической обработки и хранения.

Витамин С в природных условиях активен в трех формах: L-аскорбиновая кислота, дегидроаскорбиновая кислота и аскорбиген (комплекс аскорбиновой кислоты с белком), и все они участвуют во многих биохимических реакциях клеточного метаболизма.

С-витаминной активностью обладает L-аскорбиновая и дегидроаскорбиновая кислота [1, 2].

В молекуле аскорбиновой кислоты имеется двойная связь, поэтому она способна обратимо окисляться и восстанавливаться. При обратимом окислении образуется дегидроаскорбиновая кислота ($C_6H_6O_6$), что обуславливается наличием в молекуле редко встречающейся в природе энольной группы. Последняя способна чрезвычайно легко окисляться в дикетогруппу, обуславливая тем самым исключительную восстановительную способность аскорбиновой кислоты. Витамин С является одним из компонентов антиоксидантной системы организма. Этот витамин участвует в монооксигеназных реакциях при смешанном НАДН и НАДФН гидроксировании. При участии витамина С и АТФ происходит транспорт железа и включение его в состав феррина тканей. Аскорбиновая кислота выполняет также коферментную функцию в составе фермента тиоглюкозидазы [3].

При обосновании технологических параметров хранения винограда одним из важных показателей является содержание витамина С.

Цель работы – исследовать кинетику реакции окисления аскорбиновой кислоты при холодильном хранении столовых сортов винограда с применением трековых мембран.

Объектами исследования выбраны широко распространенные в Средней Азии столовые сорта винограда Киш-миш черный и Тайфи розовый, выращенные в почвенно-климатических условиях Таджикистана в 2013 г.

Киш-миш черный – бессемянный сорт винограда ранне-среднего периода созревания. Относится к эколого-географической группе восточных сортов винограда. Период от начала распускания почек до полной зрелости ягод составляет 128–130 дней. Урожай собирают с середины июня до конца июля. Урожайность высокая — 100–250 ц/га. Сорт сильно поражается оидиумом, антракнозом и гроздовой листоверткой [4].

Тайфи розовый – столовый сорт винограда позднего срока созревания, издавна культивируются в Таджикистане, откуда распространился в другие страны. От начала распускания почек до съемной зрелости винограда проходит 167 дней. Урожай винограда собирают с конца сентября до конца октября. Вызревшие ягоды темно-розовые с фиолетовым оттенком, покрыты тонким восковым налетом, в ягоде 2–3 семени средней величины. Кожица толстая, с внутренней стороны ярко-красная. Мякоть плотная, мясисто-хрустящая, приятного вкуса. Тайфи розовый слабоустойчив к милдью и оидиуму, повреждается паутинным клещом [5].

Для создания контролируемой атмосферы (КА) использовали газоселективную мембрану (ГСМ), разработанную в лабораториях НИИСК им С.В. Лебедева и Физико-технического института им А.Ф. Иоффе РАН. Объектом исследования при хранении винограда в МГС выбрана газоселективная композиционная мембрана, состоящая из подложки на основе трековых мембран (ТМ) из ПЭТФ и селективного слоя на основе кремний – органического блок-сополимера; использовали – 2,2% раствор блок-сополимера в толуоле; диаметр пор – $d = 0,2$ и $d = 0,6$ мкм, плотность пор – $1,7 \text{ см}^{-2}$, пористость объемная – (5–6)%. Материал мембраны – полиэтилентерефталат (ПЭТФ), толщина мембраны – 10 мкм, селективность размерная (90–99)% [6, 7].

Виноград исследуемых сортов, предварительно взвесив, укладывали в полимерные контейнеры вместимостью 0,5–1,0 кг. Контрольные образцы винограда хранили в обычной атмосфере в контейнерах без крышек; опытные образцы хранили в контейнерах с герметично закрытыми крышками. В них вставлены газоселективные мембраны. По результатам предварительных исследований, выбрана площадь мембраны из расчета $(16 \pm 2) \text{ см}^2 / \text{кг}$ с учетом интенсивности дыхания изучаемых сортов винограда [8, 9, 11].

Концентрация кислорода, диоксида углерода и азота в замкнутом объеме контейнеров создавались за счет использования мембраны, отличающейся селективной проницаемостью по данным газам.

Контрольные и опытные образцы винограда хранили при температуре $(3 \pm 1)^\circ\text{C}$. Относительная влажность воздуха в камере хранения самопроизвольно устанавливалась и изменялась в период хранения в интервале 86–94%. При данных условиях хранения ($d = 0,2$ мкм) в контейнерах создавалась концентрация диоксида углерода $\text{Cco}_2 = (6 \pm 1)\%$ и кислорода $\text{Co}_2 = (4 \pm 1)\%$.

После сбора урожая и периодически в процессе хранения в контрольных и опытных образцах винограда определяли следующие кислоты: восстановленную L-аскорбиновую (АК), дегидроаскорбиновую (ДАК), по методу Тильманса в модификации В. Соколовского [10].

Эксперименты проводили в трехкратной повторности, данные обрабатывали методом математической статистики с нахождением доверительного интервала при вероятности 0,95% с использованием стандартных компьютерных программ.

На рис. 1–4 приведены средние арифметические значения исследуемых показателей при холодильном хранении столовых сортов винограда.

На рис. 1 и 2 показаны зависимости изменения содержания L-аскорбиновой кислоты от продолжительности хранения винограда сорта Киш-миш черный и Тайфи розовый.

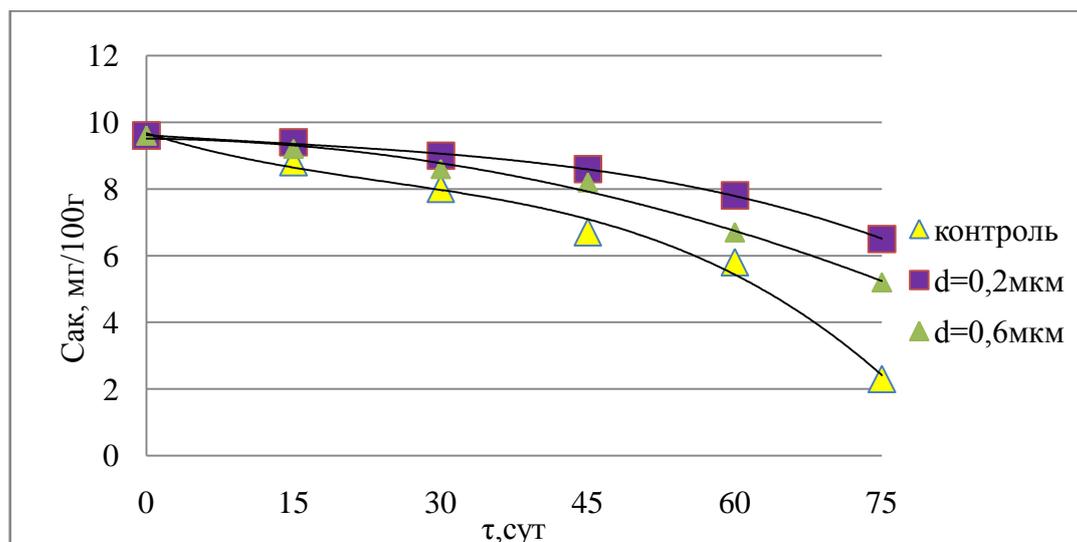


Рис. 1. Кинетические кривые изменения содержания L-аскорбиновой кислоты столового сорта Киш-миш черный при холодильном хранении с применением трековых мембран

Получены уравнения регрессии, характеризующие изменение содержания L-аскорбиновой кислоты:

$$S_{ак} = -0,0011\tau^2 - 0,006\tau + 9,38; \quad R^2 = 0,9732, \text{ (контроль)}$$

$$S_{ак} = -0,0007\tau^2 - 0,003\tau + 9,51; \quad R^2 = 0,9931, \text{ (d = 0.2мкм)}$$

$$S_{ак} = -0,0006\tau^2 + 0,003\tau + 9,54; \quad R^2 = 0,9906, \text{ (d = 0.6мкм)}.$$

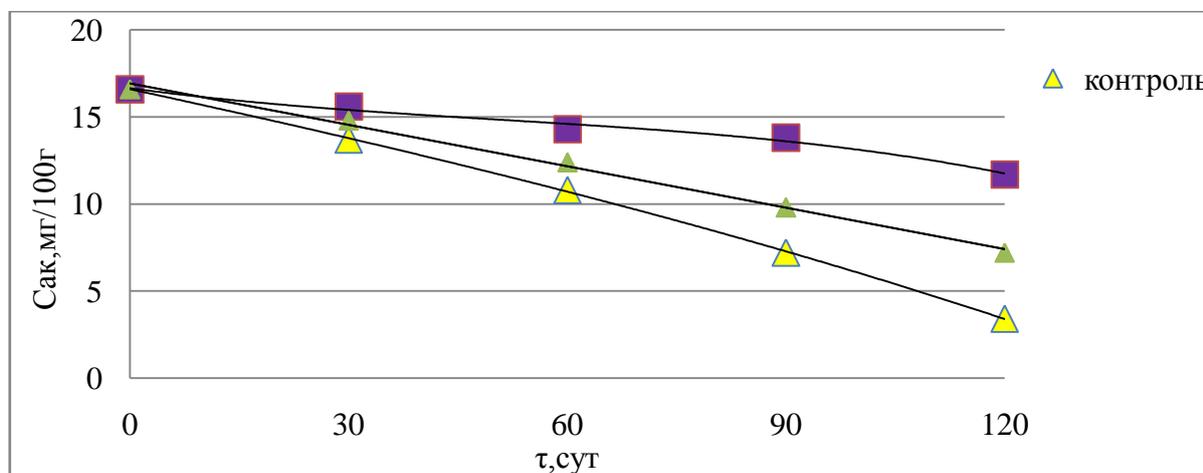


Рис. 2. Кинетические кривые изменения содержания L-аскорбиновой кислоты столового сорта Тайфи розовый при холодильном хранении с применением трековых мембран

Получены уравнения регрессии, характеризующие изменение содержания L-аскорбиновой кислоты при хранении сорта Тайфи:

$$S_{ак} = -0,0002\tau^2 - 0,086\tau + 16,56; \quad R^2 = 0,9998, \text{ (контроль)}$$

$$S_{ак} = -0,0001\tau^2 - 0,025\tau + 16,52; \quad R^2 = 0,9753, \text{ (d=0.2мкм)}$$

$$S_{ак} = -0,0001\tau^2 - 0,062\tau + 16,66; \quad R^2 = 0,9994, \text{ (d=0.6мкм)}.$$

На рис. 3 и 4 показаны зависимости изменения содержания ДАК от продолжительности хранения винограда сорта Киш-миш черный и Тайфи розовый.

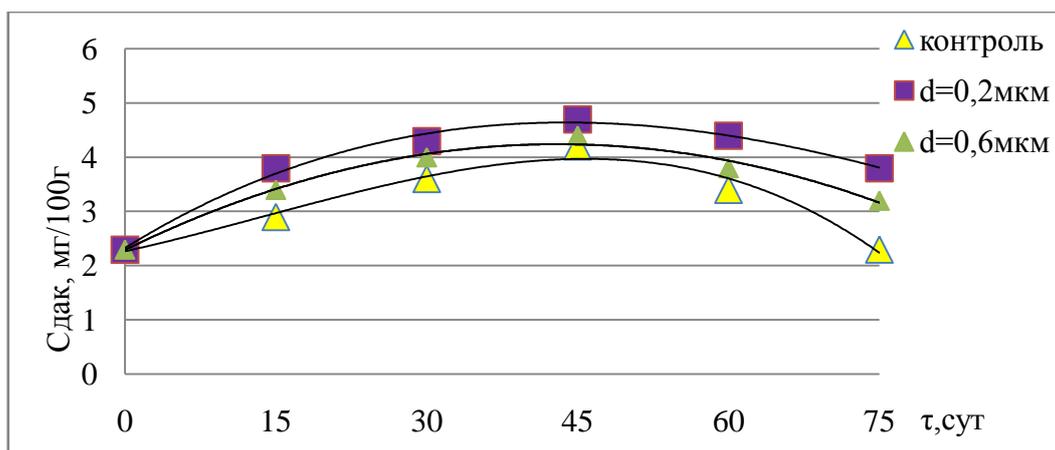


Рис. 3. Кинетические кривые изменения содержания ДАК при холодильном хранении столового сорта Киш-миш черный с применением трековых мембран

Получены уравнения регрессии, характеризующие изменение содержания ДАК:

$$С_{дак} = -0,0012\tau^2 + 0,0903\tau + 2,10; \quad R^2 = 0,8946, \text{ контроль}$$

$$С_{дак} = -0,0011\tau^2 + 0,0908\tau + 2,28; \quad R^2 = 0,9811, \text{ d} = 0.2 \text{ мкм}$$

$$С_{дак} = -0,0011\tau^2 + 0,1\tau + 2,37; \quad R^2 = 0,9863, \text{ d} = 0.6 \text{ мкм.}$$

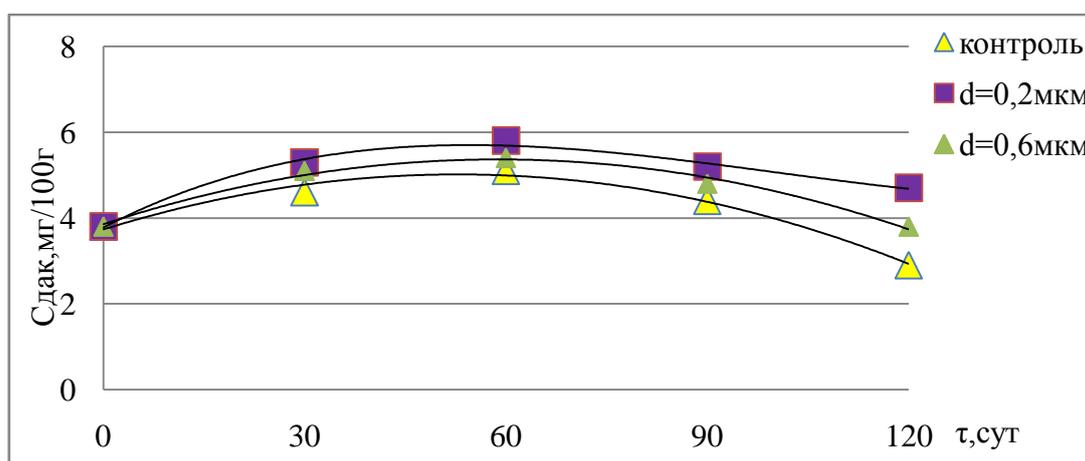


Рис. 4. Кинетические кривые изменения содержания ДАК при холодильном хранении столового сорта Тайфи розовый с применением трековых мембран

Получены уравнения регрессии, характеризующие изменение содержания ДАК:

$$С_{дак} = -0,0005\tau^2 + 0,0486\tau + 3,73; \quad R^2 = 0,9828, \text{ контроль}$$

$$С_{дак} = -0,0004\tau^2 + 0,0514\tau + 3,85; \quad R^2 = 0,9827, \text{ d} = 0,2 \text{ мкм}$$

$$С_{дак} = -0,0004\tau^2 + 0,0542\tau + 3,89; \quad R^2 = 0,9367, \text{ d} = 0,6 \text{ мкм.}$$

Как следует из рис. 1–4, содержание L-аскорбиновой и дегидроаскорбиновой кислот в опытных образцах винограда сортов Киш-миш и Тайфи розовый незначительно изменяется в течение 60 и 90 сут хранения, в контрольных образцах резко уменьшается после 45 и 90 сут хранения соответственно. Максимальные значения Сак и Сдак характерны для исследуемых сортов винограда, хранящихся в КА, создаваемой трековой мембраной диаметром пор $d = 0,2 \text{ мкм}$ и селективного слоя толщиной 10 мкм на основе кремнийорганического блоксополимера концентрацией 2,2%.

Выводы

Исследованы изменения содержания L-аскорбиновой кислоты и ДАК при хранении столовых сортов винограда Киш-миш и Тайфи розовый с применением трековых мембран, имеющих различные диаметры пор.

Показано, что максимальное количество L-аскорбиновой кислоты и ДАК сохраняется в опытных образцах сорта Киш-миш при температуре хранения $t = 3 \pm 1^\circ\text{C}$ до 75 сут, сорта Тайфи розовый – до 120 сут, в контрольных – до 45 и 90 сут соответственно.

Выявлены преимущества холодильного хранения столовых сортов винограда КишОмиш и Тайфи розовый в газовой среде, создаваемой с помощью газоселективной композиционной мембраны, площадью $S = (16 \pm 2) \text{ см}^2/\text{кг}$, состоящей из подложки на основе трековой мембраны из полиэтилентерефталата и селективного слоя на основе кремнийорганического блок-сополимера концентрацией 2,2% с диаметром пор $d = 0.2 \text{ мкм}$.

Литература

1. Манжесов В.И., Попов И. А Шедрин Д.С. Технология хранения растениеводческой продукции. Воронеж: Изд-во ВГАУ. 2009. 249с.
2. Иванов Т.Н и др. Технология хранения плодов, ягод и овощей. Орел: ГТУ. 2009. 203 с.
3. Щербатов В.Г. Биохимия. 2-е изд., переработанное и дополненное. СПб.: ГИОРД, 2003. 440 с.
4. Кишмиш черный / Все о винограде [Электронный источник] Режим доступа: <http://vinograd.info/sorta/besemyannye/kishmish-chny.html> (дата обращения 15.01.15).
5. Тайфи розовый / Все о винограде [Электронный источник] Режим доступа: <http://vinograd.info/sorta/stolovye/taifi-rozovy.html> (дата обращения 15.01.15).
6. Березкин В.В., Нечаев А.Н., Виленский А.И. Асимметричные трековые мембраны. М: МГУПП. 2000. С.17-25.
7. Колодязная В.С., Койдов Ш.М. Фитопатологические заболевания столовых сортов винограда при холодильном хранении с применением трековых мембран // Материалы VI Международной научно-технической конференции «Низкотемпературные и пищевые технологии XXI века» (Санкт-Петербург, 13–15 ноября 2013 г.). СПб.: НИУ ИТМО, 2013. С. 413-414.
8. Цуранов О.А., Крысин А.Г. Холодильная техника и технология / под ред. В.А. Гуляева. СПб.: Лидер, 2004. 448 с.
9. Бабакин Б.С. и др. Энергосберегающие холодильные технологии транспортировки хранения и дозаривания фруктов. М.: ДеЛи плюс, 2013. 192 с.
10. Базарнова Ю.Г. Методы исследования свойств сырья и пищевых продуктов. СПб: НИУ ИТМО. 2012. 76 с.
11. Колодязная В.С., Койдов Ш.М., Шеленга М.В. Кинетика реакций окисления субстратов дыхания столовых сортов винограда при холодильном хранении с применением трековых мембран // Вестник Международной академии холода. 2015. № 1.

References

1. Manzhesov V.I., Popov I. A Shedrin D.S. *Tekhnologiya khraneniya rastenievodcheskoi produktsii*. Voronezh, VGAU, 2009, 249 p.
2. Ivanov T.N i dr. *Tekhnologiya khraneniya plodov, yagod i ovoshchei*. Orel, GTU, 2009, 203 p.
3. Shcherbakov V.G. *Biokhimiya*. SPb., GIORD, 2003, 440 p.
4. Kishmish chernyi. Vse o vinograde URL: <http://vinograd.info/sorta/besemyannye/kishmish-chny.html>.
5. Taifi rozovyi. Vse o vinograde URL: <http://vinograd.info/sorta/stolovye/taifi-rozovy.html>.
6. Berezkin V.V., Nechaev A.N., Vilenskii A.I. *Asimmetrichnye trekovye membrany*. M., MGUPP, 2000, pp. 17-25.
7. Kolodyaznaya V.S, Koidov Sh.M. Fitopatologicheskie zabolevaniya stolovykh sortov vinograda pri kholodil'nom khraneni s primeneniem trekovykh membrane. *Materialy VI Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii «Nizkotemperaturnye i pishchevye tekhnologii XXI veka» (Sankt-Peterburg, 13–15 noyabrya 2013 g.)*. SPb., NIU ITMO, 2013, pp. 413-414.
8. Tsuranov O.A., Krysin A.G. *Kholodil'naya tekhnika i tekhnologiya*. In ed. V.A. Gulyaeva. SPb., Lider, 2004, 448 p.
9. Babakin B.S. i dr. *Energoberegayushchie kholodil'nye tekhnologii transportirovki khraneniya i do-zarivaniya fruktov*. M., DeLi plyus, 2013, 192 p.
10. Bazarnova Yu.G. *Metody issledovaniya svoystv syr'ya i pishchevykh produktov*. SPb., NIU ITMO, 2012, 76 p.
11. Kolodyaznaya V.S., Koidov Sh.M., Shelenga M.V. Respiration substrates oxidation kinetics of grape for table use at refrigerated storage with track membranes. *Vestnik Mezhdunarodnoi akademii kholoda*. 2015. No 1.