

УДК 664.037

Влияние контролируемой атмосферы на физиолого-биохимические процессы и показатели качества яблок при холодильном хранении

Д-р техн. наук В.С. Колодязная, kvs_holod@mail.ru

канд. техн. наук М.М. Данина, marina_dako@mail.ru

Ш.М. Коидов, koidov88@mail.ru

Университет ИТМО

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

Для регулирования газового состава в камерах холодильного хранения растительной продукции, в том числе яблок, отечественными и зарубежными исследователями предложены различные газоселективные мембраны на основе тканевых и полимерных материалов. Они отличаются коэффициентами вариации, проницаемостью, селективностью и прочностью.

В данной статье для хранения различных сортов яблок использована новая композиционная мембрана, состоящая из подложки на основе трековых мембран из полиэтилентерефталата и селективного слоя на основе кремнийорганического блок-сополимера.

Установлены кинетические зависимости изменения интенсивности дыхания, суммы органических кислот, моно- и дисахаридов и аскорбиновой кислоты от продолжительности хранения различных сортов яблок в контролируемой атмосфере (КА).

Получены уравнения регрессии, характеризующие эти зависимости. Определены константы скорости реакций псевдопервого порядка окисления моно- и дисахаридов, органических кислот и аскорбиновой кислоты.

Показано, что при хранении яблок в КА замедляются физиолого-биохимические процессы, максимально сохраняются биологически активные вещества.

Выявлены преимущества холодильного хранения яблок в КА, создаваемой с помощью газоселективной композиционной мембраны площадью (22 ± 2) см²/кг, состоящей из подложки на основе трековой мембраны из полиэтилентерефталата и селективного слоя на основе кремнийорганического блок-сополимера концентрацией 2,2% с диаметром пор $d = 0,6$ мкм.

Ключевые слова: контролируемая атмосфера, трековая мембрана, яблоки, холодильное хранение, физиолого-биохимические процессы, качество.

Effect of controlled atmosphere on the physiological and biochemical processes and indicators of quality apples at refrigeration storage

D. Sc. V.S. Kolodyaznaya, kvs_holod@mail.ru

Ph. D. M.M. Danina, marina_dako@mail.ru

Sh.M. Koidov, koidov88@mail.ru

ITMO University

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

To regulate the gas composition in the cells cold storage plant products, including apples, domestic and foreign researchers proposed different gas selectivity of the membrane-based tissue and polymer materials. They differ in the coefficients of variation, permeability and selectivity stability.

In this article for storage of various apple varieties used new composite membrane consisting of a substrate on the basis of the track membranes of polyethylene terephthalate and selective layer based on organosilicon block copolymer.

Kinetic changes depending on the intensity of respiration, amounts of organic acids, mono- and disaccharides and ascorbic acid on the duration of storage of different varieties of apples in a controlled atmosphere (CA).

Regression equations describing these relationships. The rate constants of the pseudo first order reactions of oxidation of mono- and disaccharides, organic acids and ascorbic acid.

It is shown that the storage of apples in the spacecraft slowed physiological and biochemical processes, the most biologically active substances are stored.

The advantages of cold storage of apples spacecraft produced composite gas selectivity through the membrane area (22 ± 2) cm^2/kg , consisting of a substrate on the basis of the track membrane made of polyethylene terephthalate and a selective layer based on organosilicon block copolymer concentration of 2.2% with a pore diameter = 0.6 μm .

Keywords: controlled atmosphere, track membrane, apples, cold storage, physiological and biochemical processes, quality.

Эффективность длительного хранения свежих плодов, ягод и овощей, снижение их потерь от фитопатологических и физиологических заболеваний зависит от многих факторов, важнейшими из которых являются сортовые особенности, агротехника выращивания, температурно-влажностной режим, концентрация кислорода, диоксида углерода и азота [1, 2, 3].

Процесс обмена веществ в растительной клетке представляет совокупность биохимических и физико-химических процессов, включающих последовательные, параллельные, циклические, сложные и простые реакции. Все эти реакции строго связаны друг с другом, что создает возможность для тонкой адаптации к условиям среды. Реакции обычно протекают по тому пути, который обеспечивает оптимальную скорость превращения веществ в данных условиях. Это положение известно под названием принципа Хиншельвуда. Знание этого принципа имеет большое значение для определения направления химических превращений в сложных сопряженных системах реакций.

Вся сеть биохимических процессов в целом представляет собой открытую систему, в которой запасенные на стадии выращивания вещества при хранении претерпевают в ней различные химические превращения и удаляются в виде конечных продуктов обмена. Для каждого вещества процессы синтеза в системе, превращения в ней и удаления в виде продуктов обмена взаимнокомпенсированы, в результате чего концентрации веществ и скорости превращений поддерживаются на постоянном уровне. Это обеспечивается системами регулирования путем взаимного согласования всех констант скоростей химических реакций и констант переноса веществ через клеточные мембраны. При изменении внешних условий сеть биохимических реакций переходит с одного стационарного состояния на другое, что обеспечивается системами регулирования путем изменения кинетических параметров системы [3, 4].

В настоящее время для хранения свежей плодово-ягодной продукции в КА предложены мембраны различных типов, изготовленные из разных полимерных и тканевых материалов. Они отличаются газопроницаемостью, адгезионными свойствами, прочностью, и эксплуатационными характеристиками [5, 6].

В лаборатории НИИСК им С.В. Лебедева и Физико-технического института им А.Ф. Иоффе РАН разработаны образцы нового типа газоселективного мембранного материала, в качестве подложки для которого используется трековые мембраны, изготавливаемые на основе полиэтилентерефталатных пленок на циклотроне ФТИ им А.Ф. Иоффе и обладающие высокими адгезионными свойствами по отношению к силоксановым полимерам. Получение наноразмерных пор в полимерных материалах осуществлялось с помощью ионных пучков.

Цель работы – исследовать изменения физиолого-биохимических процессов и показателей качества яблок при холодильном хранении в контролируемой атмосфере

Объекты и методы исследования

Объектами исследования выбраны яблоки следующих сортов:

– сорт Пепин Шафранный ранне-осеннего срока созревания округло-конической формы, имеет зеленовато-желтую окраску на ровной, гладкой поверхности со слабо выраженным желто-красным оттенком. Паренхимная ткань крестовая, плотная, сочная винносладкого вкуса с пряным тонким ароматом. Урожай собран в конце сентября 2013 г.

– сорт Грушовка поздне-осеннего срока созревания округлой приплюснутой формы; кожица имеет глянцевую светло-желтую гладкую поверхность; паренхимная ткань светлая, желтоватого оттенка с характерным ароматом и кисловатым вкусом; урожай собран в середине октября.

Яблоки выращивали по общепринятой технологии в коллекционном саду Павловской опытной станции НИИ им. Вавилова, урожай 2013 г.

Для создания контролируемой газовой среды использовали газоселективную мембрану, разработанную совместно в лабораториях НИИСК им. С. Лебедева и физико-технического института им. А.Ф. Иоффе.

Композиционные мембраны, состоящие из подложки на основе трековых мембран (ТМ) из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и селективного слоя на основе кремнийорганического блок-сополимера; диаметр пор – 0,6 мкм [8]. Контролируемая атмосфера создавалась и регулировалась за счет дыхания плодов, помещенных в герметично закрытые полимерные контейнеры, имеющие газоселективную мембрану [5, 6].

Яблоки исследуемых сортов, предварительно взвесив, укладывали в полимерные контейнеры вместимостью 0,5–1,0 кг. Контрольные образцы яблок 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 $(22 \pm 2) \text{ см}^2/\text{кг}$ с учетом интенсивности дыхания изучаемых сортов яблок [7, 8].

Контрольные и опытные образцы яблок хранили при температуре $(3 \pm 1)^\circ\text{C}$. Относительная влажность воздуха в камере хранения самопроизвольно устанавливались и изменялась в период хранения в интервале 90–95%.

После сбора урожая и периодически в процессе хранения в контрольных и опытных образцах яблок определяли интенсивность дыхания, содержание моно- и дисахаридов, органических кислот и аскорбиновой кислоты.

Интенсивность дыхания яблок и общее содержание органических кислот определяли титрометрическим методом, аскорбиновой кислоты – методом Тильманса, моно- и дисахаридов – цианидным методом [9, 10].

Эксперименты проводили в 3–5-кратной повторности, данные обрабатывали методом математической статистики с нахождением доверительного интервала при вероятности 0,95 с использованием стандартных компьютерных программ.

В таблицах и на рисунках приведены средние арифметические значения исследуемых показателей и доверительный интервал.

Результаты и их обсуждение

Основным физиолого-биохимическим процессом при хранении яблок является дыхание, интенсивность которого характеризует расход моно- и дисахаридов и органических кислот и запасание энергий в форме АТФ.

На рисунке 1 показана зависимость изменения интенсивности дыхания сорта Грушовка, в таблице 1 – сорта Пепин Шафранный. Как следует из данных, максимальная интенсивность дыхания наблюдается через 4 месяца хранения как в контрольных, так и в опытных образцах, что характеризует окончание процесса созревания яблок. Увеличение интенсивности дыхания в этот период связано с повышением активности малатдегидрогеназы декарбоксилирующей (малик-фермента), который декарбоксилирует яблочную кислоту вначале до пировиноградной кислоты (ПВК), а затем до ацетальдегида и этилового спирта. Образование этих продуктов подавляет активность малик-фермента, что приводит к уменьшению интенсивности дыхания яблок после 4 мес хранения. Это связано также с преобладанием анаэробных процессов дыхания без существенных изменений количества поглощаемого кислорода.

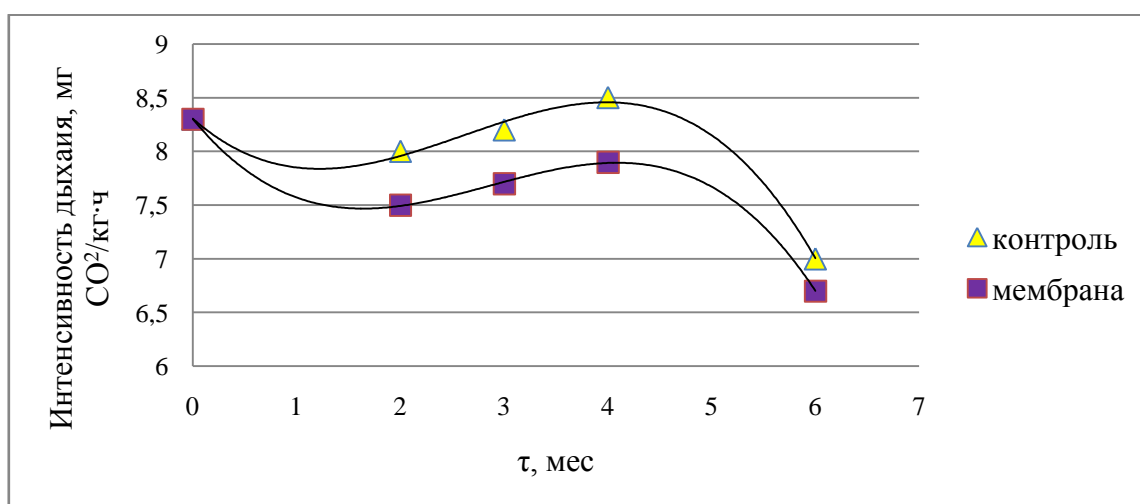


Рис. 1. Изменение интенсивности дыхания яблок сорта Грушовка при хранении в охлажденном состоянии

Таблица 1

Динамика интенсивности дыхания (J), содержания суммы моно- и дисахаридов (C_{мдс}), органических кислот (C_{ок}) и аскорбиновой кислоты (C_{ак}) яблок сорта Пепин Шафранный при холодильном хранении с применением трековых мембран

| τ, мес | J, мгСО ₂ /кг, ч | C _{мдс} , % | C _{ок} , % | C _{ак} , мг/100г |
|---------------------|-----------------------------|----------------------|---------------------|---------------------------|
| Контрольные образцы | | | | |
| 0 | 7,4±0,3 | 11,32±0,4 | 1,37±0,08 | 10,86±0,09 |
| 2 | 7,4±0,3 | 10,07±0,09 | 1,15±0,06 | 9,03±0,07 |
| 4 | 8,7±0,4 | 8,54±0,07 | 0,74±0,03 | 8,14±0,07 |
| 6 | 9,8±0,4 | 6,63±0,05 | 0,62±0,03 | 7,34±0,06 |
| Опытные образцы | | | | |
| 0 | 7,4±0,3 | 11,32±0,09 | 1,37±0,08 | 10,86±0,14 |
| 2 | 7,0±0,3 | 10,86±0,08 | 1,27±0,06 | 9,78±0,12 |
| 4 | 7,7±0,4 | 9,84±0,06 | 1,03±0,04 | 9,04±0,11 |
| 6 | 8,3±0,4 | 8,76±0,07 | 0,87±0,03 | 8,96±0,11 |

Получены уравнения регрессии, характеризующие изменение интенсивности дыхания:

Грушовка

- $J = -0,058\tau^3 + 0,46\tau^2 - 0,85\tau + 8,40$; $R^2 = 0,993$ (контроль)
- $J = -0,058\tau^3 + 0,5\tau^2 - 1,17\tau + 8,40$; $R^2 = 0,999$ (мембрана)

Пепин Шафранный

- $J = -0,054\tau^3 + 0,42\tau^2 - 0,72\tau + 7,40$; $R^2 = 0,946$ (контроль)
- $J = -0,044\tau^3 + 0,36\tau^2 - 0,64\tau + 7,40$; $R^2 = 0,956$ (мембрана)

Из данных, полученных в результате эксперимента следует, что интенсивность дыхания опытных образцов яблок исследуемых сортов ниже, чем контрольных.

При обосновании технологических параметров хранения плодов важное значение имеет установление стадий данного процесса, на которых растительная клетка, представляющая собой самовоспроизводящуюся биохимическую систему, может поддержать в себе необходимую концентрацию химических веществ, в частности углеводов, органических кислот и аскорбиновой кислоты, постоянно вовлекаемых в обменные процессы.

Низкомолекулярные углеводы, а именно моно- и дисахариды, играют центральную роль в метаболизме плодов. Кроме того, моно- и дисахариды вместе с органическими кислотами представляют собой основную составляющую вкуса растительной продукции. Изменение содержания этих веществ служат одним из важнейших критериев пригодности пищевых плодов к длительному хранению. На рисунках 2 и 3 показано изменение содержания суммы моно- и дисахаридов и органических кислот в яблоках сорта Грушовка при хранении, в таблице 1 сорта Пепин Шафранный.

Как следует из представленных данных, количество этих соединений в процессе хранения яблок уменьшается как в контрольных, так в опытных образцах. Уменьшение моно-и дисахаридов и органических кислот связано с их окислением и расходом на дыхание. Кроме того, органические кислоты подвергаются окислительному декарбоксилированию, превращаясь в другие продукты обмена веществ, которые принимают участие в анаболических процессах синтеза и восстановления, требующие затрат энергии. Но скорость превращения их в опытных образцах ниже, чем в контрольных.

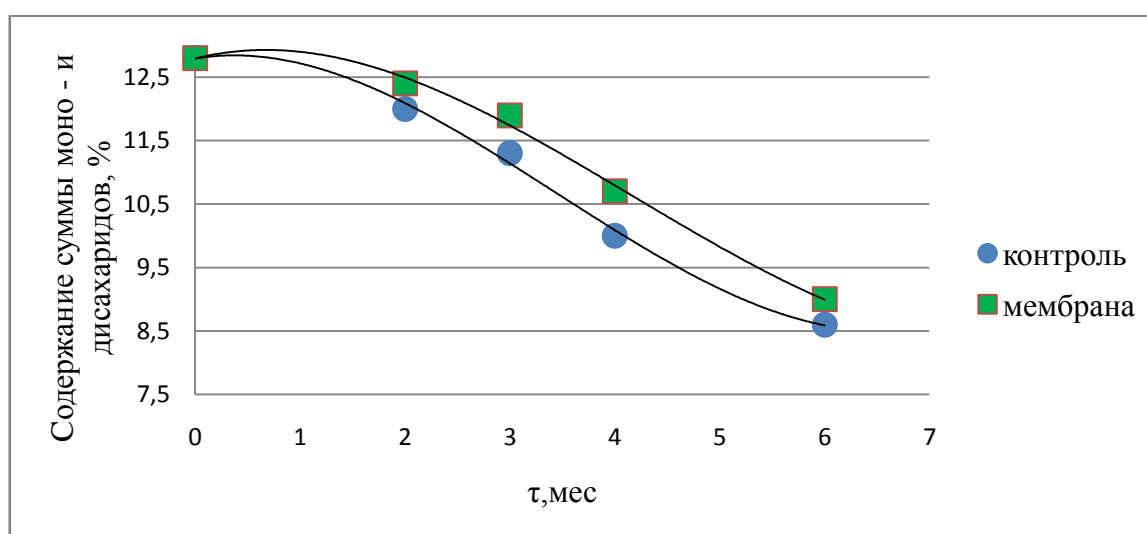


Рис. 2. Кинетические кривые изменения содержания суммы моно – и дисахаридов яблоках сорта Грушовка при хранении в охлажденном состоянии

Получены уравнения регрессии, характеризующие изменение содержания суммы моно – и дисахаридов:

Грушовка

- $C_y = 0,037\tau^3 - 0,39\tau^2 + 0,28\tau + 12,79; R^2 = 0,996$ (контроль)
- $C_y = 0,027\tau^3 - 0,34\tau^2 + 0,42\tau + 12,79; R^2 = 0,995$ (мембрана)

Пепин Шафранный

- $C_y = 0,041\tau^3 - 0,44\tau^2 + 0,47\tau + 11,32; R^2 = 0,999$ (контроль)
- $C_y = 0,043\tau^3 - 0,44\tau^2 + 0,58\tau + 11,32; R^2 = 0,998$ (мембрана)

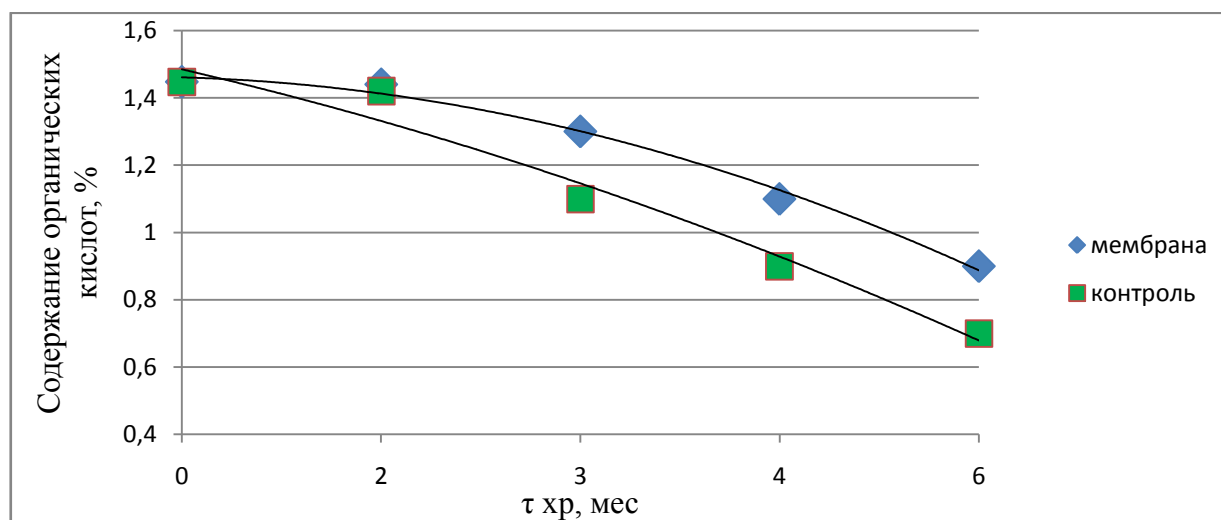


Рис. 3. Кинетические кривые изменения содержания органических кислот в яблоках сорта Грушовка при хранении в охлажденном состоянии

Получены уравнения регрессии, характеризующие изменение содержания органических кислот:

Грушовка

- $C_{ок} = -0,016\tau^2 - 0,11\tau + 1,61; R^2 = 0,970$ (контроль)
- $C_{ок} = -0,031\tau^2 + 0,046\tau + 1,45; R^2 = 0,992$ (мембрана)

Пепин Шафранный

- $C_{ок} = 0,017\tau^2 - 0,22\tau + 1,37; R^2 = 0,9970$ (контроль)
- $C_{ок} = 0,01\tau^2 - 0,17\tau + 1,37; R^2 = 0,9580$ (мембрана)

Исследованы изменения содержания восстановленной формы аскорбиновой кислоты в зависимости от продолжительности хранения яблок сорта Грушовка (рис. 4) сорта Пепин Шафранный (таблица 1.).

Как следует из представленных данных, количество этой кислоты снижается как в контрольных, так и в опытных образцах. Это связано с тем, что легко отдавая протоны, аскорбиновая кислота участвует во многих восстановительных реакциях, причем восстановительные свойства ее усиливаются под действием фермента аскорбатоксидазы. В качестве функциональной группы аскорбатоксидаза содержит медь, поэтому она чувствительна к действию агентов, ингибирующих ферменты.

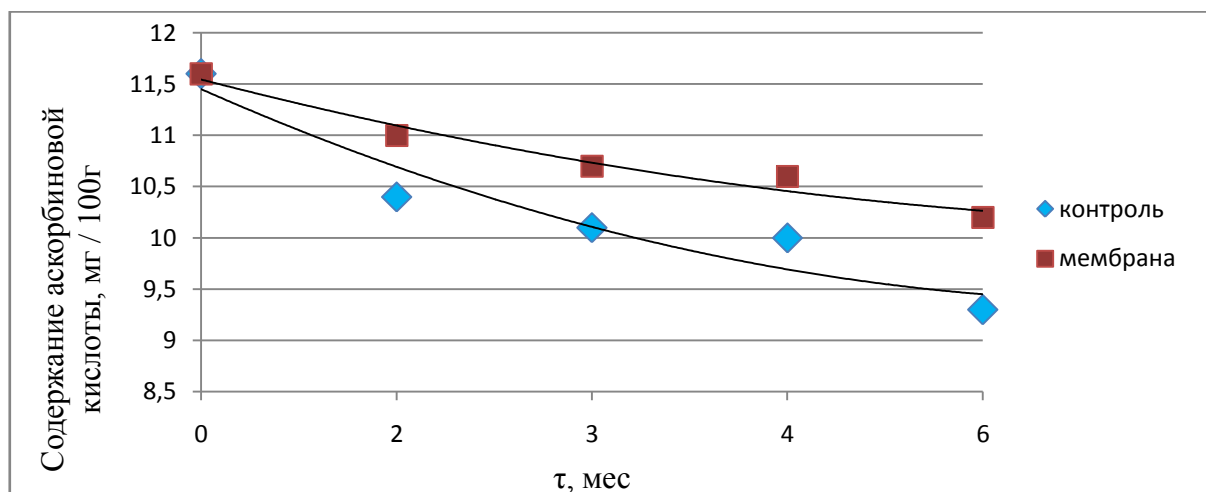


Рис. 3. Кинетические кривые изменения содержания аскорбиновой кислоты в яблоках сорта Грушовка при хранении в охлажденном состоянии

Получены уравнения регрессии, характеризующие изменение содержания аскорбиновой кислоты:

Грушовка

- $C_{ак} = 0,085\tau^2 - 1,01\tau + 12,40$; $R^2 = 0,920$ (контроль)
- $C_{ак} = 0,042\tau^2 - 0,58\tau + 12,10$; $R^2 = 0,964$ (мембрана)

Пепин Шафранный

- $C_{ак} = 0,064\tau^2 - 1,26\tau + 10,86$; $R^2 = 0,976$ (контроль)
- $C_{ак} = 0,035\tau^2 - 1,06\tau + 10,86$; $R^2 = 0,980$ (мембрана)

По результатам проведенных исследований рассчитаны константы скорости реакций псевдопервого порядка превращения моно- и дисахаридов (K_1), органических кислот (K_2) и аскорбиновой кислоты (K_3) при хранении яблок в обычной (контроль) и контролируемой атмосфере (мембрана).

Таблица 2

Константы скорости реакций превращения моно- и дисахаридов, органических кислот и аскорбиновой кислоты, ($\tau = 6$ мес)

| Сорта яблок | $K_1, \text{мес}^{-1}$ | | $K_2, \text{мес}^{-1}$ | | $K_3, \text{мес}^{-1}$ | |
|-----------------|------------------------|----------|------------------------|----------|------------------------|----------|
| | контроль | мембрана | контроль | мембрана | контроль | мембрана |
| Грушовка | 0,066 | 0,059 | 0,121 | 0,079 | 0,037 | 0,021 |
| Пепин Шафранный | 0,088 | 0,042 | 0,130 | 0,075 | 0,064 | 0,031 |

Как следует из таблицы 2, скорость реакций превращения исследуемых соединений при хранении яблок в контролируемой атмосфере значительно ниже, чем в обычной, что позволяет максимально сохранить пищевую и биологическую ценность плодов.

Выводы

Установлены кинетические зависимости изменения интенсивности дыхания, суммы органических кислот, моно- и дисахаридов и аскорбиновой кислоты от продолжительности хранения различных сортов яблок в контролируемой атмосфере.

Получены уравнения регрессии, характеризующие эти зависимости. Определены константы скорости реакций псевдопервого порядка окисления моно- и дисахаридов и органических кислот.

Показано, что при хранении яблок в КА замедляются физиолого-биохимические процессы, максимально сохраняются биологически активные вещества.

Выявлены преимущества холодильного хранения яблок в КА, создаваемой с помощью газоселективной композиционной мембраны площадью (22 ± 2) см²/кг, состоящей из подложки на основе трековой мембраны из полиэтилентерефталата и селективного слоя на основе кремнийорганического блок-сополимера концентрацией 2,2% с диаметром пор $d = 0,6$ мкм.

Литература

1. Манжесов В.И., Попов И.А., Шедрин Д.С. Технология хранения растениеводческой продукции. Воронеж: ВГАУ, 2009. 249 с.
2. Иванов Т.Н. и др. Технология хранения плодов, ягод и овощей. Орел: ГТУ, 2009. 203 с.
3. Колодязная В.С., Кипрушкина Е.И., Седова А.Л., Задворнова Т.А. Факторы повышения качества плодов при холодильном хранении // Проблемы экономики и управления в торговле и промышленности. 2013. №1. С. 46-52.
4. Бабакин Б.С. и др. Энергосберегающие холодильные технологии транспортировки, хранения и дозирования фруктов. М.: ДеЛи плюс, 2009. 192 с.
5. Кипрушкина Е.И., Колодязная В.С., Чеботарь В.К. Экономически безопасные методы в интегрированной защите и сохранении растительной продукции // Пищевая промышленность. 2013. №2. С.4-7.
6. Мурашев С.В., Вержук В.Г., Белова А.Ю. Раннее прогнозирование потерь плодовой продукции при холодильном хранении // Процессы и аппараты пищевых производств. 2011. № 1.
7. Березкин В.В., Нечаев А.Н., Виленский А.И. Асимметричные трековые мембраны. М: МГУПП, 2009, С.17-25.
8. Основы создания модифицированной газовой среды для хранения цветочной продукции (часть 2) [Электронный ресурс]. URL: <http://www.valleyflora.ru/osnovy-sozdaniya-sredy-2.html> (дата обращения 03.03.2015).
9. Широков Е.А. Технология хранения и переработки овощей с основами стандартизации. М.: Агропромиздат, 2009. 280 с.
10. Колодязная В.С., Коидов Ш.М. Кинетика реакций окисления субстратов дыхания столовых сортов винограда при холодильном хранении с применением трековых мембран // Вестник Международной академии холода. 2015. № 1. С. 29-31.
11. Колодязная В.С., Булькран М.С. Кинетика реакций превращения органических кислот при холодильном хранении цитрусовых плодов Ортаник // Вестник Международной академии холода. 2014. № 4. С. 22-25.
12. Базарнова Ю.Г. Методы исследования свойств сырья и пищевых продуктов. СПб: НИУИТМО. 2012. 76 с.
13. Румянцева О. Н., Кравченко Д.А. Исследование влияния условий предварительной обработки и замораживания на изменение содержания витамина С при хранении яблок различных сортов // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Процессы и аппараты пищевых производств». 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. Kolodyaznaya V.S., Kiprushkina E.I., Sedova A.L., Zadvornova T.A. *Factory povysheniya kachestva plodov pri kholodil'nom khraneni*. *Problemy ekonomiki i upravleniya v trgovle i promyshlennosti*. 2013. №1. pp. 46-52.

4. Babakin B.S. i dr. *Energoberegayushchie kholodil'nye tekhnologii transportirovki, khraneniya i dozirovaniya fruktov*. Moscow, DeLi plyus, 2009, 192 p.
5. Kiprushkina E.I., Kolodyaznaya V.S., Chebotar' V.K. Ekonomicheski bezopasnye metody v integrirovannoi zashchite i sokhraneni rastitel'noi produktsii. *Pishchevaya promyshlennost'*. 2013. №2. pp. 4-7.
6. Murashev S.V., Verzhuk V.G., Belova A.Yu. Rannee prognozirovanie poter' plodovoi produktsii pri kholodil'nom khraneni. *Protsessy i apparaty pishchevykh proizvodstv*. 2011. № 1.
7. Berezkin V.V., Nechaev A.N., Vilenskii A.I. *Asimmetrichnye trekovye membrany*. Moscow, MGUPP, 2009, pp.17-25.
8. *Osnovy sozdaniya modifitsirovannoi gazovoi sredy dlya khraneniya tsvetochnoi produktsii (chast' 2)* [Elektronnyi resurs]. URL: <http://www.valleyflora.ru/osnovy-sozdaniya-sredy-2.html> (data obrashcheniya 03.03.2015).
9. Shirokov E.A. *Tekhnologiya khraneniya i pererabotki ovoshchei s osnovami standartizatsii*. Moscow, Agropromizdat Publ., 2009. 280 p.
10. Kolodyaznaya V.S, Koidov Sh.M. Kinetika reaktsii okisleniya substratov dykhaniya stolovykh sortov vinograda pri kholodil'nom khraneni s primeneniem trekovykh membrane. *Vestnik Mezhdunarodnoi akademii kholoda*. 2015. № 1. pp. 29-31.
11. Kolodyaznaya V.S., Bul'kran M.S. Kinetika reaktsii prevrashcheniya organicheskikh kislot pri kholodil'nom khraneni tsitrusovykh plodov Ortanik. *Vestnik Mezhdunarodnoi akademii kholoda*. 2014. № 4. pp. 22-25.
12. Bazarnova Yu.G. *Metody issledovaniya svoistv syr'ya i pishchevykh produktov*. St. Petersburg, NIUITMO. 2012. 76 p.
13. Rumyantseva O. N., Kravchenko D.A. Issledovanie vliyaniya uslovii predvaritel'noi obrabotki i zamorazhivaniya na izmenenie sodержaniya vitamina C pri khraneni yablok razlichnykh sortov. *Scientific journal NRU ITMO Series "Processes and equipment for food production"*. 2015. № 1.