

УДК 634.3

Кинетика реакций превращения органических кислот при холодильном хранении цитрусовых плодов Ортаник

Д-р техн. наук В. С. КОЛОДЯЗНАЯ¹, М. С. БУЛЬКРАН²

¹kvs_holod@mail.ru, ²bmohamedsaid@yahoo.fr

Университет ИТМО

921002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

В решении проблемы длительного хранения цитрусовых плодов, поступающих в Россию из стран с тропическим и субтропическим климатом, важное значение имеет не только снижение потерь от инфекционных и физиологических заболеваний, но и максимально возможное сохранение биологической ценности. Цитрусовые плоды Ортаник отличаются высоким содержанием биологически активных веществ (БАВ), в том числе органических кислот (ОК), которые относятся к парафармацевтикам. При хранении плодов ОК участвуют в окислительно-восстановительных реакциях, скорость которых зависит от вида плодов, температуры и продолжительности хранения. В статье, на примере цитрусовых плодов Ортаник, выращенных в почвенно-климатических условиях Алжира, впервые методом газожидкостной хроматографии и масс-спектрометрии исследован состав и кинетика изменения содержания органических кислот в процессе хранения при низких положительных температурах. В этих плодах определено 18 органических кислот, из которых преобладают лимонная, яблочная, хинная и глюконовая кислоты. Установлено, что сумма ОК при хранении плодов в течение 60 суток снижается на 29%. Показано, что максимальная скорость превращения характерна для лимонной, щавелевой, галактуроновой и цитраконовой кислот, минимальная — для хинной, бензойной и эритроновой кислот.

Ключевые слова: цитрусовые плоды Ортаник, органические кислоты, холодильное хранение, кинетика реакций окисления.

Transformation's kinetic reaction of organic acids during the cold storage Tangor (Ortanique)

D. Sc. V. S. KOLODYAZNAYA¹, M. S. BOULKRANE²

¹kvs_holod@mail.ru, ²bmohamedsaid@yahoo.fr

ITMO University

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

Both maximum preservation of biological value and minimizing damage from physiological and infectious diseases are of great importance for long-term storage of citrus fruits being imported into Russia from subtropical countries. Tangor (Ortanique) fruits are of great biologically active substances content, with organic acids referred to as parapharmaceuticals being among them. Organic acids are subjected to oxidation-reduction reaction during storage, speed of reaction depending on type of fruits, the temperature and time of storage. In this paper composition and kinetics of changes in the organic acid content during storage at low positive temperatures are analyzed by gas-liquid chromatography and mass spectrometry for the first time. Ortanique fruits from Algeria have been chosen as the material for experiments. 18 organic acids have been identified in the fruits, citric, malic, quinic and gluconic ones being the predominant. The total content of organic acids is shown to decrease by 29% during 60 day storage.

The citric, oxalic, and galacturonic and citraconic acids are shown to have maximum rate of conversion, with benzoic, erythric and quinic acids having the minimum one.

Keywords: Tangor (Ortanique) citrus fruits, organic acids, cold storage, oxidizing kinetic.

В настоящее время в мире производится около 100 млн т цитрусовых плодов, в том числе 30 млн т мандаринов и их гибридов — клементинов. В Алжире выращивается и поставляется на российский рынок около 100 тыс. т мандаринов и их гибридов [1].

Цитрусовые плоды отличаются высоким содержанием биологически активных веществ, в том числе, аскорбиновой кислоты, биофлавоноидов, макро-и микроэлементов и являются благоприятной средой для развития микроорганизмов. Инфекционные и физиологические заболевания

плодов значительно сокращают продолжительность хранения, снижают качество и пищевую ценность цитрусовых плодов. Для повышения сопротивляемости клементинов к основным возбудителям инфекционных заболеваний в период транспортировки и хранения проводят послеуборочную обработку плодов фунгицидными препаратами.

В настоящее время для обработки цитрусовых плодов допускаются следующие фунгициды: дифенил (в количестве не более 0,07г/кг), ортофенилфенол и Na-ортофенилфенолат (0,012г/кг), тиабендазол (0,006г/кг) [2].

Для обработки плодов перед упаковкой используют также воск, который представляет собой чаще всего смесь парафинового масла и карнаубского воска, допускается применение пчелиного воска, полиолефиновой смолы, карнаубского воска, копала и других [3].

В настоящее время высказываются противоречивые мнения по поводу температуры хранения цитрусовых плодов и ее влияния на физиолого-биохимические процессы, протекающие в растительной ткани при хранении. При этом, важное значение имеет участие в обменных процессах органических кислот, которые являются донорами ионов водорода, и предшественниками синтеза многих органических соединений. Органические кислоты, особенно лимонная, яблочная, хинная, винная и глюконовая в цитрусовых плодах являются важными компонентами, которые наряду с моно-и дисахаридами формируют их вкус [4].

Целью данной работы является изучение кинетики превращения органических кислот в плодах Ортаник в зависимости от продолжительности хранения при низких положительных температурах.

Объекты и методы исследования

Цитрусовые плоды Ортаник (Ortanique) представляют собой гибрид апельсина (*Citrus sinensis*) и танжерина (*Citrus deliciosa* var *Tangerina*). Название Ортаник запатентовано Ямайкой, откуда с 1957 г. начались поставки фрукта на международный рынок [5]. В настоящее время эти плоды выращивают в странах Средиземноморья, в том числе в Алжире. При проведении экспериментов использовали цитрусовые плоды Ортаник, выращенные в саду национального института фруктовых деревьев и виноградарства города Скикда по общепринятой технологии, урожай — декабрь 2013 г. Плоды доставлены в Санкт-Петербург самолетом.

Плоды Ортаник в потребительской степени зрелости имеют слегка приплюснутую форму диаметром 8–10 см, кожура тонкая, легко очищающаяся. Мякоть очень сочная, содержит 4–6 семян.

Для определения органических кислот в плодах Ортаник при холодильном хранении использовали методику пробоподготовки, разработанную в отделе биохимии и молекулярной биологии ВИР им. Н. И Вавилова. Навеску 6–10 г измельченных плодов заливали 96% этиловым спиртом (из расчета 80% его конечной концентрации), кипятили на водной бане с обратным холодильником 10 мин, охлаждали под струей воды, затем спирт сливали в колбу, и навеску растирали, промывая многократно свежими порциями 80% этилового спирта отсасыванием его на воронке Бюхнера [6]. Качественное и количественное изучение органических кислот проводили в этом отделе с помощью газо-жидкостной хроматографии с масс-спектрометрией (ГЖХ МС) на хроматографе «Agilent 6850» (США), используя капиллярную колонку HP-5MS 5% фенилметилполисилоксана (30,0 м, 250 мкм, 0,25 мкм) и при скорости потока инертного газа (гелий) 0,5 мл/мин. Температура нагревания колонки была: начальная 130 °С, конечная 250 °С, скорость нагревания 4 °С/мин. Температура детектора 250 °С, температура инжектора 300 °С, объем

вводимой пробы — 1,0 мкл. Органические кислоты идентифицировали с применением электронной библиотеки.

Результаты и их обсуждение

Механизм химических и биохимических реакций превращения органических кислот сложный и включает как окисление, так и декарбоксилирование их с образованием лабильных промежуточных соединений. При изучении механизмов реакций на основе химико-кинетического подхода, важное значение имеет последовательность трансформации различных органических кислот в промежуточные соединения, принимающие участие в биосинтезе аминокислот, белков, жирных кислот, липидов и других веществ.

Глубина и интенсивность этих процессов зависят от семейства, вида и сорта цитрусовых плодов, почвенно-климатических условий выращивания, степени зрелости, физиологического состояния плодов и технологии хранения [7].

Кинетическое исследование заключалось в постановке экспериментов по изучению изменения содержания различных органических кислот в зависимости от продолжительности хранения при температуре 3–5 °С.

В табл. 1 приведены данные по содержанию органических кислот в цитрусовых плодах Ортаник после сбора урожая и через 60 сут хранения при указанной температуре. В этих плодах определено 18 органических кислот, из которых преобладают лимонная, молочная, яблочная, хинная и глюконовая кислоты. Исследования показали, что в процессе хранения плодов Ортаник общее содержание органических кислот уменьшается.

Таблица 1

Изменение содержания органических кислот при хранении цитрусовых плодов Ортаник

Наименование органических кислот	Содержание ОК, мг/100г	
	до хранения	после 60 сут хранения
Молочная кислота	19,0±0,8	14,3±1,2
Глицериновая кислота	7,4±0,5	3,1±0,3
Щавелевая кислота	0,10±0,01	1,30±0,02
Яблочная кислота	260±2,7	241±8
Пировиноградная кислота (ПВК)	1,3±0,1	1,30±0,02
Эритроновая кислота	6,5±0,3	11,3±0,6
Бензойная кислота	0,7±0,1	1,2±0,02
Никотиновая кислота	0,20±0,03	0,40±0,06
Цитраконовая кислота	8,6±0,4	68,4±4,6
Глюконовая кислота	9,3±0,6	9,5±1,1
Фталевая кислота	7,0±0,3	6,0±0,3
Аконитовая кислота	6,5±0,3	21,0±0,9
Лимонная кислота	5023±34	2701±18
Галактуроновая кислота	1,6±0,2	641±6
Винная кислота	1,10±0,04	1,10±0,04
Сахарная кислота	0,7±0,02	1,3±0,1
Хинная кислота	101±12	159±3
Дегидроабетиновая кислота	3,6±0,4	5,6±0,4
Сумма ОК	5463	3890

Это связано с тем что, органические кислоты могут вовлекаться в обменные процессы, в том числе в процессы дыхания. Известно, что они являются субстратами дыхания и, как следствие, источниками энергии. Кроме того, органические кислоты могут быть предшественниками для синтеза жирных кислот, аминокислот, фенольных и других соединений [8–10].

На рис. 1, 2 показана кинетика изменения содержания яблочной и щавелевой кислот в процессе хранения цитрусовых плодов Ортаник.

Однако, скорость реакций превращения органических кислот существенно зависит от их структуры. Так, наибольшим изменениям подвергаются лимонная, яблочная, молочная, глицериновая и протокатеховая кислоты. Количество этих кислот в процессе хранения значительно уменьшается (табл. 1). В то же время существенно увеличивается содержание щавелевой (рис. 2), эритроновой, бензойной, никотиновой, цитраконовой, аконитовой, галактуроновой, хинной и дегидроабетиновой кислот. Количество таких кислот, как глюконовая, фталевая, винная и пировиноградная в процессе хранения плодов существенно не изменяется. Как правило, на стадиях созревания и начального периода хранения превращения органических кислот связаны с реакциями окисления, а на стадии старения плодов — декарбоксилирования. При этом одна органическая кислота может превращаться в другую, а конечным продуктом окисления в аэробных условиях является диоксид углерода и кислород, в анаэробных — ацетальдегид и этиловый спирт. Так, из яблочной кислоты в результате окисления образуется щавелевоуксусная кислота, а при декарбоксилировании — пировиноградная, которая может превратиться в ацетальдегид. Из этого соединения с участием фермента алкоголь-дегидрогеназы декарбоксилирующей образуется этанол [9,10].

Для расчета констант скорости реакций псевдопервого порядка окислительного декарбоксилирования органических кислот запишем кинетические уравнения, характеризующие скорость уменьшения концентрации органических кислот в виде:

$$d[C]/dt = -k_1 [C]. \quad (1)$$

Скорость увеличения концентрации образующихся кислот описывается уравнением

$$d[C]/dt = k_2 [C]. \quad (2)$$

При интегрировании уравнений (1) и (2) получим

$$[C] = C_0 \exp [-k_1 \tau]; \quad (3)$$

$$[C] = C_0 \exp [k_2 \tau]. \quad (4)$$

Для реакций псевдопервого порядка рассчитаны константы скорости реакций окислительного декарбоксилирования k_1 , k_2 , приведенные в табл. 2.

Как следует из табл. 2, значения k_1 , характеризующие скорость снижения количества органических кислот, максимальны для лимонной и глицериновой кислот. Значения k_2 , определяющие скорость увеличения кислот, максимальны для галактуроновой, щавелевой и цитраконовой, минимальны для хинной, бензойной и эритроновой кислот.

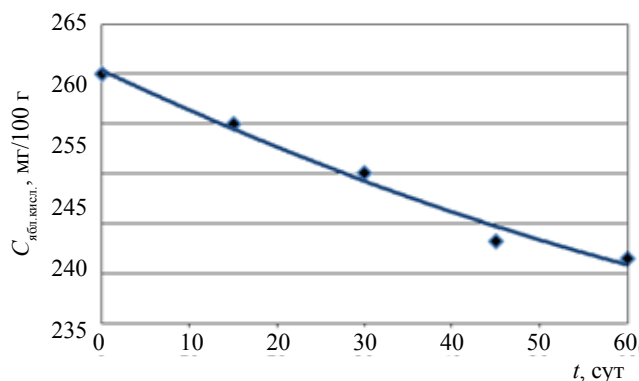


Рис. 1. Изменение содержания яблочной кислоты при холодильном хранении плодов Ортаник

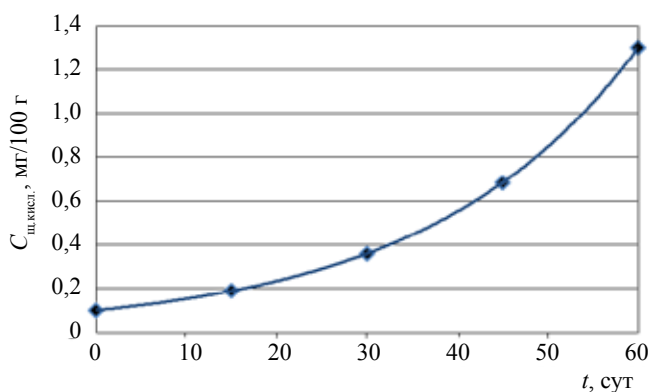


Рис. 2. Изменение содержания щавелевой кислоты при холодильном хранении плодов Ортаник

Таблица 2

Константы скорости реакций превращения органических кислот при хранении цитрусовых плодов Ортаник

Наименование органических кислот	$k_2, \text{сут}^{-1}$	Наименование органических кислот	$k_1, \text{сут}^{-1}$
Аконитовая кислота	0,0195	Глицериновая кислота	-0,0141
Щавелевая кислота	0,0427	Яблочная кислота	-0,0013
Эритроновая кислота	0,0092	Молочная кислота	-0,0047
Цитраконовая кислота	0,0350	Лимонная кислота	-0,0112
Бензойная кислота	0,0089	—	—
Галактуроновая кислота	0,0997	—	—
Хинная кислота	0,0075	—	—

На основании проведенных исследований показано, что в цитрусовых плодах Ортаник содержатся 18 органических кислот, принимающих участие в метаболизме растительной клетки при хранении плодов в условиях низких положительных температур. Определены константы скорости реакций окислительного декарбоксилирования органических кислот при хранении плодов.

Установлено, что в процессе хранения цитрусовых плодов Ортаник при низких положительных температурах сумма органических кислот уменьшается на 29%. При этом скорость реакций образования и распада органических кислот существенно зависит от их структуры и продолжительности хранения.

Список литературы (References)

1. Milind S. Ladaniya. Citrus fruit biology, technology and evaluation. 84 Theobald's Road, London WC1X 8RR, UK: Elsevier, 2008. P. 1–4.
2. FAO. Pesticide residues in food 2012. FAO, Rome. 2013. ISBN 9789251075586. Gutter, Y., 1970. Effectiveness of thiabendazole and benomyl in controlling green mould of Shamouti and Valencia oranges. *Israel J. Agric. Res.* 20, p. 91–95.
3. Dou, H., 2004. Effect of coating application on chilling injury of grapefruit cultivars. *Hortic. Sci.* 39, p. 558–561.
4. Igual, García-Martínez, Camacho, Martínez-Navarrete. Effect of thermal treatment and storage on the stability of organic acids and the functional value of grapefruit juice. *Food Chemistry*, 2010, Volume 118, Issue 2, p. 291–299.
5. Ларина Т. В. Тропические и субтропические плоды. Справочник. — М.: ДеЛи принт, 2002. 254 с. [Larina T. V. Tropical and subtropical fruits. Reference manual. Moscow, 2002. 254 p. (in Russian)]
6. Самородова-Бианки Г. Б., Стрельцина С. А. Исследование биологически активных веществ плодовых культур. — Л.: ВИР им. Н. И. Вавилова. 2009. 82 с. [Samorodova-Bianki G. B., Strel'tsina S. A. Research biological the active agents of fruit crops. Leningrad, 2009. 82 p. (in Russian)]
7. Колодязная В. С., Булькран. М. С. Пищевая ценность цитрусовых плодов кlementинов, выращиваемых в Алжире // Сбор. науч. тр. VI Международной научно-технической конференции «Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке», 13–15 ноября 2013. С. 413–414. [Kolodyaznaya V. S., Boulkrane M. S. Nutrition value of citrus fruits of the clementines which are grown up in Algeria. The Collection of scientific works of the International scientific and technical conference «The Low-temperature and Food Technologies in the XXI Century», 2013. p. 413–414. (in Russian)]
8. Колодязная В. С., Булькран. М. С. Кинетика изменения количества органических кислот в плодах кlementинов при холодильном хранении с применением биопрепаратов. // Сбор. науч. тр. III Всероссийского конгресса молодых ученых, 8–11 апреля, 2014.-С.40–42. [Kolodyaznaya V. S., Boulkrane M. S. Kinetics of change of amount of organic acids in fruits of clementines in case of refrigerating storage using biopreparates. The Collection of scientific works of the III All-Russian congress of young scientists, 2014. P. 40–42. (in Russian)]
9. Sun, X.-H., Xiong, J.-J., Zhu, A.-D., Zhang, L., Ma, Q.-L., Xu, J., Cheng, Y.-J., Deng, X.-X., 2012. Sugars and organic acids changes in pericarp and endocarp tissues of pumelo fruit during postharvest. *Scientia Horticulturae* 142, p. 112–117.
10. Chen, F. X., Liu, X. H., & Chen, L. S. (2009). Developmental changes in pulp organic acid concentration and activities of acid-metabolizing enzymes during the fruit development of two loquat (*Eriobotrya japonica* Lindl.) cultivars differing in fruit acidity. *Food Chemistry*, 114, p. 657–664.



Международная академия холода объявляет конкурсный прием

21 апреля 2015 г.

*в актовом зале Института холода и биотехнологий Университета ИТМО состоится
22-е Общее годовичное собрание Международной академии холода*

Согласно Уставу, право выдвижения предоставляется: президиумам национальных и региональных отделений МАХ, международным организациям, высшим учебным заведениям, ученым и специалистам.

Кандидаты представляют в Секретариат МАХ следующие документы:

Для индивидуальных членов:

- заявление на имя Президента МАХ академика А.В. БАРАНЕНКО об участии в конкурсе с указанием: искомого академического звания и секции МАХ; места работы и занимаемой должности; гражданства; даты рождения (число, месяц, год); служебного и домашнего адресов, телефонов, факсов (с индексом страны и города), E-mail и сайта организации;
- ходатайство члена Академии о выдвижении кандидата (форма произвольная);
- три фотографии размером 3×4 см (черно-белые или цветные);
- краткая информация о научно-производственной деятельности кандидата, перечень основных научных трудов, предполагаемое направление личного участия в деятельности МАХ.

Для юридических лиц (коллективные члены):

- заявление руководителя организации на имя Президента МАХ академика А.В. БАРАНЕНКО с просьбой о вступлении;
- краткая характеристика основных направлений деятельности организации;
- почтовый адрес, телефон, факс, E-mail и сайт организации.

Документы отправляются по почте (с пометкой «На конкурс») или доставляются непосредственно по адресу:
191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9, офис 1119, главному ученому секретарю МАХ Ю.А. Лаптеву.

Документы принимаются до 31 марта 2015 г

Для справок:

Тел./факс: (812) 571-69-12

E-mail: max_iar@irbt-itmo.ru ,max_iar@gunipt.spb.ru, laptev_yua@mail.ru