УДК 664.7:582.475

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОСЛЕУБОРОЧНОГО ДОЗРЕВАНИЯ СЕМЯН СОСНЫ КЕДРОВОЙ СИБИРСКОЙ

М.А Субботина*, Т.В. Лобова, И.В. Долголюк

ФГБОУ ВО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности (университет)», 650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47

**e-mail: smar08@mail.ru*

Дата поступления в редакцию: 23.05.2016
Дата принятия в печать: 09.07.2016

Известно, что существует взаимосвязь между линейными размерами семян, активностью ферментной системы и устойчивостью семян при хранении. Однако влияние разнокачественности свежеубранных семян сосны кедровой сибирской на процессы послеуборочного дозревания, формирующие их качество, не было исследовано в полной мере. Цель работы заключалась в изучении изменения качества семян кедровой сосны сибирской в процессе послеуборочного дозревания. Исследование показало, что скорость биохимических процессов различной направленности в недозрелых семенах значительно выше, чем в достигших уборочной зрелости, поэтому первоначально в них происходит более интенсивное накопление запасных веществ, в частности растительного масла, однако семена, не достигшие уборочной зрелости, априори не способны завершить дозревание вне растения и довольно быстро процессы, связанные с синтезом, уступают место деструктивным процессам гидролиза и окисления, что приводит не только к снижению выхода масла, но и к значительному ухудшению его качества, а если учесть то, что часть масла остается в жмыхе, то продукты деструкции липидов переводят кедровый жмых в разряд непищевых, что в свою очередь снижает рентабельность производства. Кроме того, при активно протекающих биохимических процессах происходит интенсивный обмен веществ, в частности выделение влаги, что в свою очередь при недостаточной аспирации семенной массы может привести к самосогреванию внутренних слоев семян и плесневению наружных, что в любом случае может привести к гибели семян как масложирового сырья. В результате проведенных исследований было выявлено, что степень зрелости семян оказывает настолько существенное влияние на устойчивость семян при хранении и качество масла, что становится очевидным целесообразность разработки индивидуальных технологий подготовки семян, различных по своим морфологическим характеристикам, к хранению и переработке.

Послеуборочное дозревание, хранение семян, качество масла, разнокачественность семян, качество семян сосны кедровой сибирской

Введение

Качество продуктов переработки растительного сырья в значительной степени зависит не только от первоначального качества сырья, но и от условий его подготовки к хранению и собственно хранения. Так как семена масличных культур убирают в стадии уборочной зрелости, т.е. раньше их полного созревания, свежеубранная семенная масса как биологическая система характеризуется низкой энергией прорастания и всхожестью, повышенной влажностью, в ней продолжаются сложные биохимические превращения и, как следствие, семенная масса характеризуется неустойчивостью из-за высокой биохимической активности. Масличные семена могут легко подвергаться глубоким разрушительным изменениям, что может привести к гибели семян как живых организмов. Для сохранения качества свежеубранных семян необходимо создавать специальные условия, способствующие завершению процессов синтеза и стабилизации качества, т.е. дозреванию. Условия хранения зависят от степени зрелости семян. Этому вопросу посвящены исследования, например, семян подсолнечника [1, 2]. В поступающей на переработку семенной массе кедровых орехов присутствуют семена различной степени зрелости – достигшие физиологической зрелости, недозрелые и незрелые. Разнокачественность семян, составляющих общую массу, вызывается как естественными причинами (матрикальная и экологическая), так и проявляется в результате техногенных воздействий [3, 4].

Как следует из проведенных ранее исследований, существует взаимосвязь между линейными размерами семян, активностью некоторых ферментов и устойчивостью семян при хранении [5, 6, 7]. В то же время влияние разнокачественности свежесобранных семян сосны кедровой сибирской на процессы послеуборочного дозревания, формирующие их качество, до сих пор не исследовано. Хотя очевидно, что условия течения биохимических процессов в семенах мелкой и крупной фракций будут различны из-за различий в уровне активности ферментов, обусловленных в первую очередь разной влажностью и формой связи влаги в крупных и мелких семенах.

Получение высококачественного кедрового масла требует технологических решений, исключающих снижение качества масличного сырья в период от уборки до технологической переработки.

Целью исследования являлось изучение зависимости изменения качества масла в семенах сосны кедровой сибирской в процессе их хранения от морфологических характеристик семян, степени их зрелости и влажности.

Объекты и методы исследований

Объектами исследований являлись свежесобранные семена сосны кедровой сибирской, произрастающей на территории Кемеровской области (Таштагольский район), урожая 2014 года.

Оценку естественной биохимической неоднородности семян проводили по активности ферментного комплекса, оказывающего наибольшее влияние на качество липидов (активности липазы и липоксигеназы), жизнеспособности (всхожести) семян, эквивалентному диаметру семян кедровой сосны сибирской.

Оценку технологического качества семян вели по показателям: кислотное число (КЧ) и перекисное число (ПЧ) масла в семенах, массовой доле сырого жира в ядре семян.

Массовую долю липидов определяли путем извлечения их растворителем в аппарате Сокслета, с последующим удалением растворителя, подсушиванием при (103±2) ºС и взвешиванием (ГОСТ 10857-64).

Кислотное число определяли методом титрования по ГОСТ 31933-2012. Метод основан на растворении масла в эфирно-спиртовой смеси с последующим титрованием имеющихся свободных жирных кислот водным или спиртовым раствором гидроокиси натрия в присутствии индикатора фенолфталеина до слабо-розового окрашивания (ГОСТ 31933). Перекисное число определяли по ГОСТ 51487-99. Метод основан на реакции взаимодействия продуктов окисления масел и животных жиров (перекисей и гидроперекисей) с йодистым калием в растворе уксусной кислоты и хлороформа с последующим количественным определением выделившегося йода раствором тиосульфата натрия титриметрическим методом (ГОСТ 51487). Активность липазы и липоксигеназы – по А.И. Ермакову [8].

Результаты и их обсуждение

Семенная масса, поступающая на перерабатывающие предприятия, представляет собой неоднородную массу, различающуюся влажностью, по степени зрелости и геометрическим размерам. Поскольку в одном районе, как правило, произрастает один род сосны, то геометрические размеры орехов могут характеризовать степень их зрелости. В табл. 1 представлены обобщенные данные разделения семенной массы кедровых орехов по биохимическим признакам и технологическим критериям. Семена в каждой фракции имеют различную биохимическую характеристику, и изменение их качества при продолжительном хранении будет протекать по-разному.

Анализ данных табл. 1 показал, что наибольшей масличностью и всхожестью обладают крупные семена, это можно объяснить тем, что они, как правило, имеют большую степень зрелости, чем мелкая фракция.

Таблица 1

Биохимическая и технологическая характеристики разных фракций семян

Показатель	Смесь	Крупные	Средние	Мелкие
Характеристика семян: - диаметр, мм	7,6±2,0	9,0±0,8	7,2±0,8	6,8±0,5
- масличность ядра, %	62,0±0,1	62,5±0,1	61,5±0,2	60,8±0,2
- влажность семян, %	9,5±0.3	8,9±0,2	9,1+0,1	9,7±0,2
- всхожесть, %	85,0±3,0	93,0±5,0	88,0±3,0	68,0±5,0
Активность ферментов: - липазы, мкмоль $C_{18:1}$/мг*мин	28,2±0,8	19,8±0,5	35,8±1,2	48,20±0,9
- липоксигеназы, мкмоль $C_{18:1}$/мг*мин	28,2±1,2	19,8±0,6	22,7±0,8	40,1±1,0
Характеристика масла: - КЧ, мг КОН/г	1,1±0,05	0,85±0,05	0,95±0,05	1,2±0,07
- ПЧ, ммоль активного кислорода / кг	2,8±0,03	2,05±0,02	3,2±0,03	4,1±0,03

Активность ферментов, напротив, вдвое выше у мелкой фракции, что объяснятся тем, что в крупной фракции семян биохимические процессы приостановлены, так как влажность в них меньше по сравнению с другими фракциями. В мелкой же фракции все биохимические процессы протекают все еще достаточно интенсивно, а поскольку мелкие семена не достигли состояния уборочной зрелости, то деструктивные процессы (гидролиз и окисление) в них преобладают над процессами, связанными с завершением синтеза запасных веществ, в частности липидов. Это вполне подтверждается уровнем кислотного и особенно перекисного чисел, которое вдвое больше у семян мелкой фракции.

На рис. 1–5 представлена динамика изменения показателей семян кедровой сосны сибирской в процессе хранения в течение 210 суток.

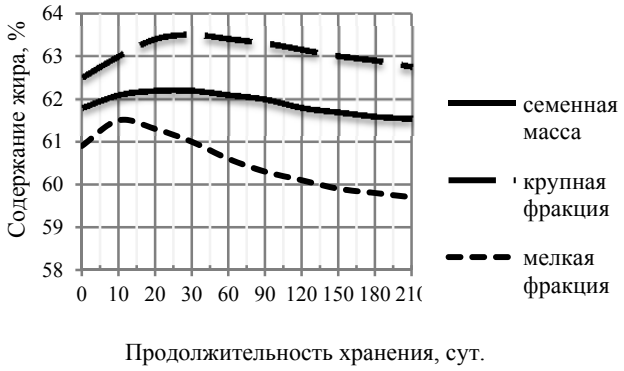

Рис. 1. Динамика накопления жира в семенной массе и различных фракциях в процессе хранения

Установлено, что содержание жира во всех фракциях в начальный период хранения увеличивается, причем скорость накопления липидов в мелкой фракции семян в первые сутки выше, чем у крупной и средней фракций, на что указывает угол

наклона участка кривой № 3. Однако период времени, в котором процессы синтеза превалируют над деструктивными процессами, вдвое меньше, чем у крупной фракции семян, и, как следствие, количество липидов, накопленных за 30 суток хранения крупной фракцией после уборки, почти вдвое больше, чем мелкой. Кроме того, скорость разрушения липидов в мелкой фракции семян значительно выше, чем в крупной, что связано с высокой активностью ферментной системы в недозрелых семенах.

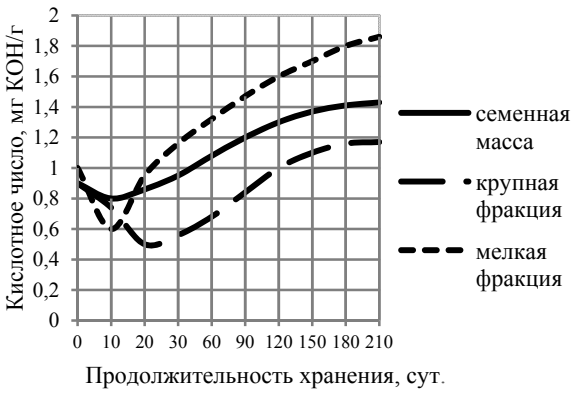

Рис. 2. Изменение кислотного числа масла в семенах во время хранения

Динамика изменения кислотного числа масла в семенах показывает, что в начальный период хранения кислотное число уменьшается во всех фракциях, однако в семенах мелкой фракции этот период вдвое короче, чем в семенах крупной фракции. Не завершив процесс дозревания, семена мелкой фракции проявляют склонность к самосогреванию, причем скорость деструктивных процессов в начальный период самосогревания почти также велика, как и скорость их дозревания в начальный период хранения. Это свидетельствует о высокой активности как ферментов, участвующих в синтезе, так и ферментов, участвующих в гидролизе глицеридов.

Время дозревания крупных семян, в которых свободные жирные кислоты связываются в ацилглицерины, вдвое больше, чем у семян мелкой фракции, и уровень кислотного числа у дозревших семян существенно ниже. В конце послеуборочного дозревания начинают преобладать разрушительные процессы во всех фракциях семян, но их скорость значительно ниже в крупной фракции, чем в мелкой фракции семян, о чем свидетельствует изменение угла наклона соответствующих кривых.

Динамика изменения кислотного числа (рис. 2) и активности липазы (рис. 3) в начальный период хранения семян свидетельствует о преобладании процесса синтеза над процессами гидролиза. При увеличении продолжительности хранения (более 30 суток) начинают превалировать деструктивные процессы, что подтверждается увеличением кислотного числа (рис. 2). У крупной фракции семян уровень активности липазы ниже, чем у семян мелкой фракции (кривая 3, рис. 3), что объясняет значительное накопление липидов (почти в 2 раза больше, чем у семян мелкой фракции) в процессе хранения.

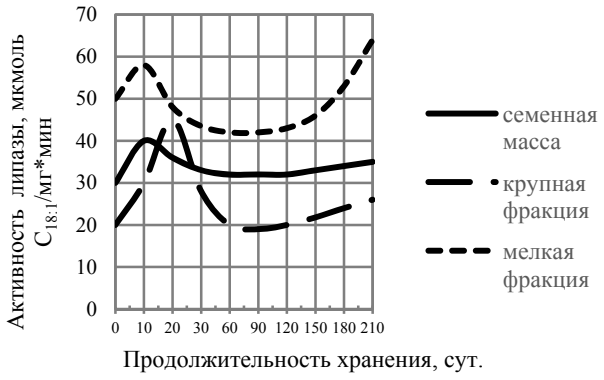

Рис. 3. Изменение активности липазы в семенах во время хранения

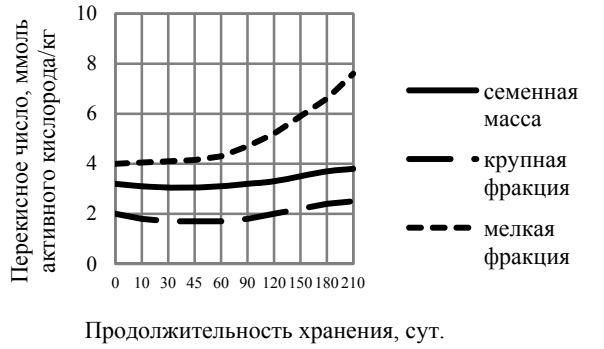

Рис. 4. Изменение перекисного числа масла в семенах во время хранения

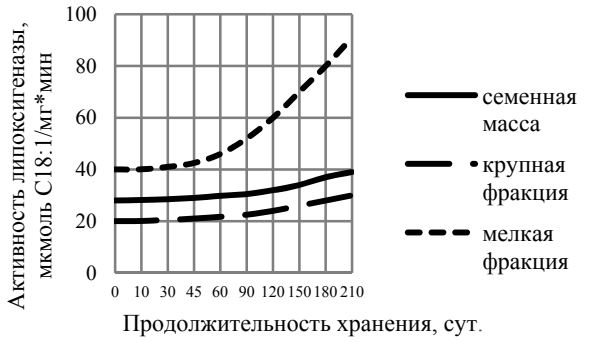

Рис. 5. Зависимость липоксигеназы семян сосны кедровой сибирской от продолжительности хранения

Динамика изменения перекисного числа полностью соответствует динамике изменения активности липоксигеназы (рис. 4 и 5). В первые 60 суток хранения активность липоксигеназы стабильна. При увеличении продолжительности хранения (более 60 суток) активность липоксигеназы возрастает, что совпадает с динамикой изменения перекисного числа.

В ходе исследований установлено, что семена кедровой сосны сибирской различных фракций значительно различаются по характеру и интенсивности протекающих в них биохимических

процессов. Анализ кривых свидетельствует, что в семенах мелкой фракции продолжительность послеуборочного дозревания невелика и составляет не более 10–15 дней, что не позволяет управлять процессом послеуборочного дозревания с помощью каких-либо технологических воздействий. В семенах крупной фракции наблюдается не только значительная продолжительность процесса накопления запасных веществ, но и сохранение качества масла в семенах.

Необходимо отметить, что по мере завершения в семенах послеуборочного дозревания увеличивается содержание фосфолипидов, что позволит повысить не только выход масла, но и его биологическую ценность.

В исходной семенной массе и мелких семенах наблюдается увеличение содержания фосфолипидов от 0,9 до (1,1±0,02) % в мелкой фракции семян и почти до (1,4±0,02) % – в крупной в пересчете на стеароолеолецитин.

Если оценивать продолжительность послеуборочного дозревания по изменению кислотного числа масла и активности липазы, то из полученных данных следует, что послеуборочное дозревание активнее протекает в мелких семенах. При этом можно говорить лишь о кратковременных положительных изменениях. Дальнейшее хранение характеризуется интенсивной порчей семян при возрастающей активности липазы и липоксигеназы. Такое поведение свежеубранных семян мелкой фракции позволяет считать их очень нестабильными, а положительное изменение кислотного числа из-за кратковременности не дает возможности его практического использования. Поэтому для мелких свежеубранных семян целесообразны либо хранение, гарантирующее максимальное торможение биохимических процессов, например, тепловая сушка, либо переработка их сразу после фракционирования.

Исходя из вышеизложенного можно сделать следующие выводы и рекомендации:

- семена, отличающиеся друг от друга по линейным размерам при хранении, ведут себя поразному;
- семена, не достигшие уборочной зрелости, при длительном хранении склонны к сплошному самосогреванию;
- семена, достигшие уборочной зрелости, при создании благоприятных условий хранения (очистка семян, оптимальная температура, доступ кислорода воздуха, выведение из семенной массы продуктов метаболизма) способны к послеуборочному дозреванию, которое сопровождается увеличением массовой доли запасных липидов и улучшением показателей качества получаемого кедрового масла.

Таким образом, представляется целесообразным при приемке масличного сырья фракционировать семена по линейным размерам, создавая таким образом однородные по размерам и свойствам партии семенной массы, и хранить их в индивидуальных условиях для каждой партии.

Список литературы

1. Мустафаев, С.К. Влияние начальной влажности семян подсолнечника на процессы послеуборочного дозревания и хранения / С.К. Мустафаев, А.А. Шаззо // Новые технологии. – 2011. – Вып. 3. – С. 48–51.

2. Смирнова, Н.С. Влияние предпосевной обработки на послеуборочное дозревание семян нового урожая // Молодой ученый. – 2015. – № 4. – С. 261–263.

3. Ксандопуло, С.Ю. Биохимические изменения масличных семян при послеуборочном дозревании // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 1996. – № 3-4. – С. 5–8.

4. Субботина, М.А. Научное обоснование и практическая реализация технологий молочных продуктов с использованием семян сосны кедровой сибирской: дис. ... д-ра техн. наук. – Кемерово, 2012. – 437 с.

5. Slabas, A. R.; Elborough, K.; Chase, D.; et al. Fatty acid synthesis in oilseeds Proceedings of the Phytochemical Society of Europe; Seed storage compounds: Biosynthesis, interactions, and manipulation, 1993, 35, 81-95.

6. Slabas, AR; White, A; O'Hara, P; et al. Investigations into the regulation of lipid biosynthesis in Brassica napus using antisense down-regulation. Biochemical Society Transactions, 2002, 30, 1056-1059.

7. O'Hara, P.; Slabas, A. R.; Fawcett, T. Flexibility and partitioning of storage products in seeds and leaves of Brassica napus as determined by antisense modulation of fatty acid biosynthesis. Journal of Experimental Botany Volume, 1999, 50, 57.

8. Методы биохимического исследования растений / А.И. Ермаков, В.В. Арасимович, Н.П. Ярош [и др.]; под ред. А.И. Ермакова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Агропромиздат, 1987. – 430 с.

STUDY ON POST-HARVEST RIPENING OF PINONS OF SIBERIAN STONE PINE

M.A. Subbotina*, T.V. Lobova, I.V. Dolgolyuk

Kemerovo Institute of Food Science and Technology (University), 47, Boulevard Stroiteley, Kemerovo, 650056, Russia

**e-mail: smar08@mail.ru*

Received: 10.03.2016
Accepted: 25.04.2016

It is a known fact that there is an interconnection between linear dimensions of pinons, enzyme system activity and pinon stability during storage. At the same time, the influence of quality of freshly harvested pinons of Siberian stone pine on post-harvest ripening forming their quality hasn't been fully investigated. The purpose of the research is to study quality alterations of pinons of Siberian stone pine during post-harvest ripening The research revealed that the rate of biochemical processes in under-ripe pinons is significantly higher, than that in ripe pinons, therefore at first more intensive accumulation of storage compounds including cedar oil takes place in them. However, pinons, which haven't reached maturity, a priori, are incapable to accomplish ripening outside the plant and processes connected with synthesis give place to deconstructive processes of hydrolysis and oxidation. As a result, this not only reduces oil output, but also leads to decreasing its quality. Some oil remains in cake, products of lipids destruction making the cake inedible, which lowers production profitability. In addition, biochemical processes proceeding actively, intense metabolism takes place, moisture exudation in particular. When pinons aspiration is scarce, self-heating of inside layers and mold formation of outside layers can take place. In any case, it may ruin the pinons as raw materials for fat and oil production. During research, it has been found that maturity level of pinons has a crucial influence on their storage consistency and oil quality. Therefore, reasonability to develop individual technologies for preparation of pinons having different morphological characteristics to storing, for storage and processing becomes obvious.

Post-harvest ripening, seeds storage, oil quality, quality of pinon of Siberian stone pine

References

1. Mustafaev S.K., Shazzo A.A. Vliyanie nachal'noy vlazhnosti semyan podsolnechnika na protsessy posleuborochnogo dozrevaniya i khraneniya [Influence of the initial humidity of sunflower seeds on the processes of post-harvest ripening and storage]. *Novye tehnologii* [New technologies], 2011, no. 3, pp. 48–51.

2. Smirnova N.S. Vliyanie predposevnoy obrabotki na posleuborochnoe dozrevanie semyan novogo urozhaya [Effect of pre-treatment to post-harvest ripening seeds of a new crop]. *Molodoy uchenyy* [Young Scientist], 2015, no. 4, pp. 261–263.

3. Ksandopulo S.Yu. Biokhimicheskie izmeneniya maslichnykh semyan pri posleuborochnom dozrevanii [Biochemical changes oilseeds during post-harvest ripening]. *Izvestia vuzov. Pishevaya tekhnologia* [News institutes of higher Education. Food technology], 1996, no. 3–4, pp. 5–8.

4. Subbotina M.A. *Nauchnoe obosnovanie i prakticheskaya realizatsiya tekhnologiy molochnykh produktov s ispol'zovaniem semyan sosny kedrovoy sibirskoy. Diss. dokt. tekhn. nauk* [Scientific substantiation and practical realization of dairy technology with pine seeds of Siberian cedar. Dr. eng. sci. thesis]. Kemerovo, 2012. 437 p.

5. Slabas A.R., Elborough K., Chase D., et al. Fatty acid synthesis in oilseeds Proceedings of the Phytochemical Society of Europe. *Seed storage compounds: Biosynthesis, interactions, and manipulation*, 1993, no. 35, pp. 81–95.

6. Slabas A.R., White A., O'Hara. P, et al. Investigations into the regulation of lipid biosynthesis in Brassica napus using antisense down-regulation. *Biochemical Society Transactions*, 2002, no. 30, pp. 1056–1059.

7. O'Hara P., Slabas A.R., Fawcett T. Flexibility and partitioning of storage products in seeds and leaves of Brassica napus as determined by antisense modulation of fatty acid biosynthesis. *Journal of Experimental Botany*, vol. 1999, no. 50, pp. 57.

8. Ermakov A.I., Arasimovich V.V., Yarosh N.P., et al. *Metody biokhimicheskogo issledovaniya rasteniy* [Methods of plant biochemical studies]. Leningrad, Agropromizdat Publ., 1987. 430 p.

Дополнительная информация / Additional Information

Субботина, М.А. Исследование процесса послеуборочного дозревания семян сосны кедровой сибирской / М.А. Субботина, Т.В. Лобова, И.В. Долголюк // Техника и технология пищевых производств. – 2016. – Т. 42. – № 3. – С. 84–90.

Subbotina M.A., Lobova T.V., Dolgolyuk I.V. Study on post-harvest ripening of pinons of Siberian stone pine. *Food Processing: Techniques and Technology,* 2016, vol. 42, no. 3, pp. 84–90. (in Russ.).

Субботина Маргарита Александровна
д-р техн. наук, доцент, профессор кафедры технологии жиров, биохимии и микробиологии, ФГБОУ ВО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности (университет)», 650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47, тел.: +7 (3842) 39-68-51, e-mail: smar08@mail.ru

Лобова Тамара Васильевна
канд. техн. наук, доцент кафедры технологии жиров, биохимии и микробиологии, ФГБОУ ВО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности (университет)», 650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47, тел.: +7 (3842) 39-68-51

Долголюк Ирина Владимировна
канд. техн. наук, старший преподаватель кафедры технологии жиров, биохимии и микробиологии, ФГБОУ ВО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности (университет)», 650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47, тел.: +7 (3842) 39-68-51

Margarita A. Subbotina
Dr.Sci.(Eng.), Associate Professor, Professor of the Department of Technology of Fats, Biochemistry and Microbiology, Kemerovo Institute of Food Science and Technology (University), 47, Boulevard Stroiteley, Kemerovo, 650056, Russia, phone: +7 (3842) 39-68-51, e-mail: smar08@mail.ru

Tamara V. Lobova
Cand.Sci.(Eng.), Associate Professor of the Department of Technology of Fats, Biochemistry and Microbiology, Kemerovo Institute of Food Science and Technology (University), 47, Boulevard Stroiteley, Kemerovo, 650056, Russia, phone: +7 (3842) 39-68-51

Irina V. Dolgolyuk
Cand.Sci.(Eng.), Senior Lecturer of the Department of Technology of Fats, Biochemistry and Microbiology, Kemerovo Institute of Food Science and Technology (University), 47, Boulevard Stroiteley, Kemerovo, 650056, Russia, phone: +7 (3842) 39-68-51