

УДК 582.951.4:631.563:543.54

МЕТОДИКА КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ДЕСОРБЦИИ СПЕЦИФИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ, ВЫДЕЛЯЕМЫХ ПРИ ХРАНЕНИИ КАРТОФЕЛЯ

И. М. ЛУКАШЕНКО, Г. А. КАЛИНКЕВИЧ, В. А. ИСИДОРОВ, С. И. СОЛОВЬЕВ,
Р. А. ХМЕЛЬНИЦКИЙ
(Кафедра физическом и коллоидном химии)

Разработана методика концентрирования и десорбции специфических компонентов, выделяющихся при хранении картофеля на ранних стадиях его заболевания. Данная методика может быть использована для определения начала гниения клубней при хранении.

Для успешного решения задач, поставленных в Продовольственной программе, большое значение имеет не только повышение урожайности сельскохозяйственных культур, но и улучшение качества хранения продуктов, что в полной мере относится и к картофелю. При хранении картофеля важно контролировать состояние клубней и своевременно обнаруживать скрытую инфекцию на разных стадиях их заболевания.

Начало гниения картофеля можно установить путем исследования окружающей картофель воздушной среды. В работах [1, 5, 6] показано, что картофель в хранилище и организмы, вызывающие его заболевание, подобно всем живым организмам, выделяют при дыхании характерные летучие вещества, которых в атмосфере больного картофеля содержится больше, чем в атмосфере здорового. Концентрация характеристических компонентов в атмосфере картофелехранилища чрезвычайно мала — 10^{-7} – 10^{-11} %, поэтому прямое аналитическое определение содержания указанных компонентов в воздушной среде возможно только при предварительном их концентрировании.

Целью настоящей работы была разработка методики концентрирования и десорбции специфических компонентов, выделяющихся из клубней картофеля при хранении на ранних стадиях их заболевания.

Прежде чем приступить к разработке метода определения начала заболевания клубней картофеля по выделяемым из него летучим веществам, необходимо было выбрать специфические компоненты, находящиеся в воздушной среде зараженного картофеля. С этой целью проводилось хромато-масс-спектрометрическое определение качественного и количественного составов продуктов по методике [3] в опытах, моделирующих процесс гниения в хранилище.

Используемые для анализа клубни предварительно были отмыты от земли, высушены и разделены на три части: одна из них служила контролем (целые незараженные клубни); другая — не заражалась, клубни разрезали пополам; третья была заражена мокрой гнилью и фитотфторой. Каждую часть клубней помещали в полиэтиленовый пакет емкостью 5 л, который имел один выход с отводной трубкой, открывающейся только во время взятия пробы.

Концентрирование выделяющихся летучих веществ производилось в сорбционных трубках, заполненных полимерным сорбентом Тенакс. Объем анализируемого газа составлял 2 л. Для анализа летучих компонентов использовали хромато-масс-спектрометр LKB-9000 с капиллярной стальной колонкой $45 \times 0,25$ мм, заполненной динонилфталатом (режим программирования температуры от 40 до 130° , скорость 3° в 1 мин). Десорбция осуществлялась непосредственно в прибор термическим способом. Результаты анализа представлены в таблице.

Как следует из таблицы, здоровые целые и разрезанные клубни практически не различаются по качественному составу летучих компонентов. Для зараженных клубней характерно резкое увеличение количества летучих компонентов, основными из которых являются ацетон,

этанол, *n*-бутиловый спирт, диметилсульфид, в минимальном количестве выделяются изопропиловый спирт, этилацетат и другие. Следует отметить, что ряд компонентов свойствен только большому картофелю.

В работах [5, 6] указывается, что на ранних стадиях загнивания клубней в воздушной среде, окружающей картофель, содержатся ацетон, этанол и метилэтилкетон, а на более поздних стадиях гниения — сернистые и некоторые другие кислородсодержащие соединения. Поэтому нами в качестве возможного критерия начала гниения картофеля было выбрано наличие в воздушной среде ацетона, этанола и метилэтилкетона.

Для концентрирования выбранных компонентов необходимо было подобрать соответствующий сорбент, облегчающий проведение десорбции. При этом методика концентрирования с последующей десорбцией, а также аппаратное оформление должны быть достаточно просты, что позволило бы производить большое количество анализов в короткие сроки.

Методика концентрирования и десорбции компонентов, выделяемых из картофеля, отработывалась сначала в лабораторных условиях с помощью специально созданной модельной установки. На рис. 1 представлена блок-схема этой установки. Макет хранилища представляет собой прямоугольный контейнер (из стали марки X18H10T) толщиной 0,8 мм и объемом 16,5 л. Размер контейнера позволяет помещать его, предварительно загрузив здоровыми и больными клубнями картофеля, в камеру холодильника типа «Иней» для поддержания определенной температуры хранения либо в термостатируемый шкаф для моделирования ускоренного гниения картофеля.

Контейнер (рис. 2) для загрузки, выгрузки и чистки снабжен фланцем, закрытым заглушкой с тефлоновой прокладкой. В боковой стенке контейнера на разной высоте размещены три фланца с заглуш-

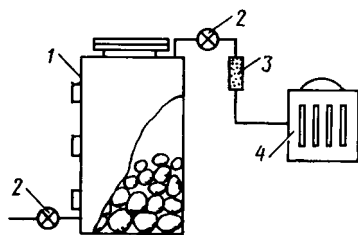


Рис. 1. Блок-схема установки для отбора летучих продуктов, выделяющихся из картофеля.

1 — макет хранилища; 2 — система иглочатых кранов; 3 — сорбционная трубка, заполненная сорбентом; 4 — аспиратор.

Идентификация летучих компонентов из целого, разрезанного и зараженного картофеля

Номер хроматографического пика	Соединение	Картофель		
		целый	разрезанный	зараженный
1	Формальдегид	—	—	+
2	Диэтиловый эфир	+	—	—
3	Метанол	—	—	+
4	Изопрен	+	+	+
5	Ацетон	+	+	+
6	Этанол	+	+	+
7	Изопропиловый спирт	—	—	++
8	Этилацетат	+	+	++
9	Метилэтилкетон	—	—	+
10	Хлороформ	+	+	+
11	Метилизопропилкетон	—	—	+
12	<i>n</i> -Пропиловый спирт	—	—	+
13	Втор-бутиловый спирт	—	—	+
14	<i>n</i> -Бутиловый спирт	—	—	+++
15	Диметилсульфид	—	—	+++
16	<i>n</i> -Амиловый спирт	—	—	+
17	α -Пинен	+	+	+

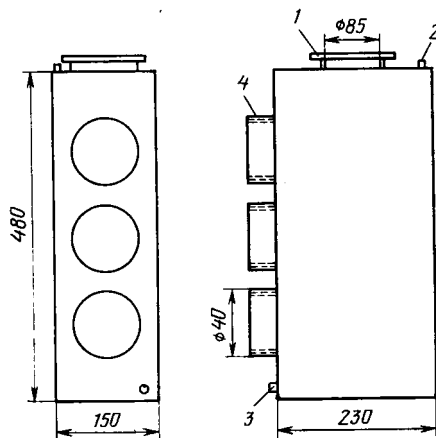


Рис. 2. Эскиз контейнера для проведения модельных опытов.

1 — фланец для загрузки; 2 — штуцер вентиля для отбора газовых проб; 3 — штуцер вентиля напуска воздуха; 4 — смотровые окна.

ками. Вместо заглушек в боковые фланцы могут быть вставлены смотровые стекла либо введены электроды для датчиков. По большой диагонали контейнера в стенки вварены штуцера для вентилях ДУ-2, позволяющие прокачивать воздух и отбирать газовые пробы. Большая диагональ выбрана для того, чтобы воздух проходил через весь объем контейнера. К верхнему вентилю подсоединяется трубка с адсорбентом, нижний вентиль служит для напуска воздуха.

Контейнеры с картофелем могут находиться как в вертикальном, так и в горизонтальном положении, в последнем случае на дне контейнера при такой же загрузке можно разместить картофель в один слой.

Сорбционная трубка (рис. 1, 3) размером 150×12 мм изготовлена из молибденового стекла. Ее послойно заполняли сорбентом в количестве около 2 г и закрывали с обоих концов стекловатой. Для длитель-

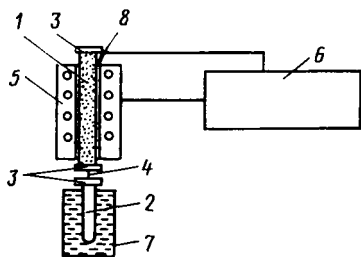


Рис. 3. Блок-схема установки для десорбции сорбата парами воды.

1 — сорбционная трубка; 2 — пробоотборник; 3 — разъемное герметичное уплотнение с силиконовыми прокладками; 4 — игла для инъекции; 5 — нагреватель; 6 — блок регулирования температуры; 7 — сосуд с ледяной водой; 8 — терморпара.

По способности удерживать легколетучие кислородсодержащие соединения они превосходят такой известный сорбент, как Тенакс GC, и могут быть использованы в качестве наполнителей сорбционных трубок для концентрирования органических примесей [4].

Пробы анализируемого воздуха с помощью аспиратора (модель 822) ТУ-64-1-862-72 (рис. 1, 4) прокачивали через сорбционную трубку, заполненную гранулами твердого сорбента. Ротаметры аспиратора предварительно градуировали с учетом расхода воздуха 1 л/мин, подключая на вход нагрузочную трубку.

На начальной стадии разработки методики было решено проводить десорбцию специфических кислородсодержащих компонентов с помощью паров воды. Этот прием хорошо зарекомендовал себя при исследовании микропримесей кислородсодержащих соединений в атмосферном воздухе [2]. Метод позволял селективно выделять с сорбента в основном низкомолекулярные карбонильные соединения, практически не переводя в раствор углеводороды.

Для десорбции анализируемых компонентов с сорбента парами воды при повышенной температуре и улавливании компонентов в отборнике использовали установку, блок-схема которой представлена на рис. 3.

Сорбционная трубка с адсорбированными компонентами была уплотнена с помощью разъемных герметичных узлов, описанных выше, и соединена посредством иглы для инъекции с пробоотборником. Последний представлял собой стеклянную пробирку с такой же системой уплотнения, как и у сорбционной трубки. Эта система вакуумировалась с помощью водоструйного насоса (остаточное давление 30—50 мм рт. ст.).

Через уплотнительную силиконовую прокладку шприцем вводили 1 мл дистиллированной воды. Сорбционную трубку помещали в трубчатый нагреватель. Температуру поддерживали с помощью терморпары

ного хранения пробы на концентраторе и последующей десорбции сорбционная трубка была снабжена с двух концов узлами разъемного герметичного уплотнения, состоящими из муфты с наружной резьбой, металлическим вкладышем и накидной гайкой с одномиллиметровым отверстием. Герметизация достигалась с помощью колец и прокладок из силиконовой резины.

В качестве сорбента использовали карбохром, который представляет собой термическую сажу ЭК-40, покрытую пирографитом, удельная поверхность — 70 м²/г, размер гранул — 0,5—1 мм. Карбохром является в высшей степени гидрофобным и термостойким сорбентом, его поверхность химически инертна.

и прибора ПР-64-02 с точностью $\pm 10\%$. Пробоотборник для конденсации водяных паров помещали в сосуд с водой, охлаждаемой до $2-3^\circ$. Десорбция проводилась при температуре $150-200^\circ$, а время десорбции определялось максимальным выходом водного раствора в пробоотборник и составляло около 15 мин. Методику концентрирования и десорбции отработывали при использовании искусственной смеси из ацетона, этилового спирта и метилэтилкетона в соотношении 1:1:1.

При разработке методики концентрирования исследовали сорбционные свойства адсорбента для спирта, ацетона и метилэтилкетона в зависимости от скорости и объема пропускаемого воздуха. В модельных опытах с картофелем обычно загружали $\sim 3-5$ кг клубней среднего размера, максимальный объем воздуха в атмосфере картофеля равнялся ~ 12 л, поэтому объемы пропускаемого через сорбент воздуха составляли $2-12$ л при скоростях прокачки $0,25-1$ л/мин. Оптимальным вариантом является прокачка через сорбционную трубку 4 л воздуха со скоростью $0,5$ л/мин.

Как показали результаты лабораторных опытов со здоровыми клубнями картофеля, в пределах чувствительности хроматографического анализа необходимо производить отбор проб воздуха из контейнера каждые сутки. После отбора проб воздушную среду следует заменять путем прокачивания новой порции воздуха через контейнер с клубнями картофеля. Такая замена воздушной среды позволит, во-первых, достаточно корректно судить о динамике выделения характеристических компонентов и, во-вторых, осуществлять принудительную вентиляцию клубней.

Перед каждым экспериментом проводится регенерация сорбента. В трубку вводят 1 мл дистиллированной воды, присоединяют одним концом к линии газоносителя и регенерируют в токе инертного газа (скорость 25 мл/мин) в течение $30-40$ мин при температуре 350° . Трубку охлаждают в токе газа и заглушают накладными гайками.

Разработанная методика концентрирования выделяющихся летучих продуктов, селективного отбора характеристических компонентов с последующим газохроматографическим анализом применялась для исследований изменения состава воздушной среды в контейнерах с зараженным картофелем по сравнению с составом среды при хранении здоровых клубней. Отобранные для эксперимента клубни среднего размера промывали дистиллированной водой, высушивали и разделяли на две порции (по 3 кг), одна из которых заражалась культурой мокрой гнили. Контейнеры со здоровым и зараженным картофелем герметично закрывали, хранение проводилось при температуре около 14° во влажной среде, т. е. в условиях, способствующих загниванию зараженных клубней.

Начало заболевания зараженного картофеля характеризуется интенсивным выделением ацетона, этанола и метилэтилкетона, выбранных в качестве аналитических компонентов.

На рис. 4 представлены данные об изменении концентрации ацетона, выделенного из больного и здорового картофеля в процессе хранения. Уже на 4-е сутки концентрация ацетона в воздушной среде над зараженными клубнями увеличивалась. Максимум выделения ацетона наблюдали на 7-е сутки, затем его концентрация резко снижалась. Это можно объяснить тем, что, во-первых, на поздних стадиях заболевания, кроме ацетона, в больших количествах выделяются другие соединения вследствие глубокого разрушения всех структурных компонентов клубней картофеля; во-вторых, в контейнере содержится ограниченное ко-

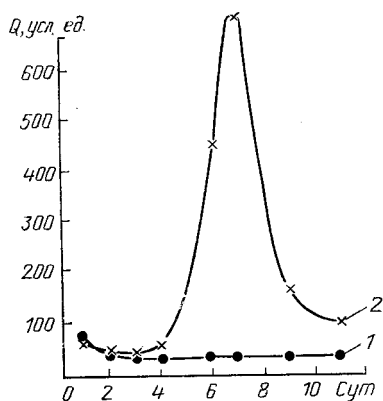


Рис. 4. Изменение концентрации ацетона, выделяемого из здорового (1) и больного (2) картофеля.

личество клубней, полностью вовлекаемых в короткий срок в процесс гниения.

В картофелехранилищах при наличии большого количества картофеля заболевание распространяется постепенно и ацетон и другие характерные компоненты выделяются в заметных количествах довольно длительное время, достаточное для того, чтобы зафиксировать этот процесс.

Таким образом, начало заболевания можно определить по резкому увеличению количества выделяющихся ацетона, метилэтилкетона и спирта.

Разработанная методика концентрирования специфических кислородсодержащих соединений с последующей их термодесорбцией парами воды может быть использована для установления начала гниения картофеля при хранении как в модельных лабораторных опытах, так и в хранилище.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гусев С. А., Метлицкий Л. В. Хранение картофеля. — М.: Колос, 1982.—
2. Исидоров В. А. Органическая химия атмосферы. — Л.: Химия, 1985. — 3. Исидоров В. А., Зенкевич И. Г. Хромато-масс-спектрометрическое определение следов органических веществ в атмосфере. — Л.: Химия, 1982. — 4. Ioffe B. V., Isidov V. A., Zenkevich I. G. — J. Chromatogr, 1977, vol. 142, p. 787. — 5. Varns J. — Seed Potato, 1981, vol. 21, p. 28—29. — 6. Varns J., Ginn M. T. — Am. Potato J., 1979, vol. 56, p. 185—199.

Статья поступила 10 августа 1986 г.

SUMMARY

The technique of concentration and description of specific components exuded during potato storage is developed. It is shown that this technique can be used to find out when stored potatoes begin to decay.