

CHARACTERISTICS OF LIPID OXIDATION PRODUCTS IN THE AROMA-FORMATION REACTIONS

H.E. Dubova

Poltava University of Economics and Trade

Key words:	ABSTRACT
consumer packaging, multiple packaging, the device gain retention, vacuum suction cups, oscillatory phenomena, compensation	The article shows that flavor perception depends on the concentration and qualitative composition of carbonyl compounds. The analysis of lipid oxidation reactions results demonstrates that a variety of aromatic components, not just ones with a rancid smell, are formed. Researchers should consider not only the concentration of volatile components, but the special environment of their distribution during aroma identification. The examples of the practical application of the knowledge about lipid oxidation reactions in the aroma-formation process have been examined. This mostly refers to the dependence of lipid conversion into aroma substances from peculiarities and activity of certain enzymes. The author presents the mechanism of aroma-formation by lipid changes in plants. The main route of conversion is represented as a chain of enzymatic transformations from PUFA cytoplasmic membranes and the 9- and 13-hydroperoxides to carbonyl compounds. The set of formed aldehydes gives fresh aroma to fruits and their products. The example of active grains shows that «green» notes blend harmoniously with the vegetable oil and improve the aromatic profile of other products.
Article history: Received 1.09.2015 Received in revised form 25.09.2015 Accepted 5.10.2015	
Corresponding author: gdubova@mail.ru	

ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКТІВ ОКИСНЕННЯ ЛІПІДІВ У РЕАКЦІЯХ УТВОРЕННЯ АРОМАТІВ

Г.Є. Дубова, канд. техн. наук

Полтавський університет економіки і торгівлі, м. Полтава, Україна[®]

Проаналізовано результати досліджень окиснювальних реакцій ліпідів у харчових продуктах. Показано, що окиснювальні процеси призводять не тільки до компонентів із прогірклим запахом, а можуть продукувати різноманітний спектр ароматів. Крім цього, важливим чинником для ідентифікації ароматів є їх концентрація і харчове середовище. Представлена характеристика ароматів, пов'язана з утворенням карбонільних сполук у результаті ліпідних перетворень в рослинах і продуктах. Розглянуто перспективи застосування свіжих ароматів із пророщених злаків.

Ключові слова: *аромат, ліпіди, альдегіди, окиснення, паростки, ферменти.*

Вступ. Прогірклий або відштовхуючий запах — переважно тільки так описані продукти окиснювальних реакцій ліпідів. Утворення подібних запахів є результатом самовільного розпаду гідроперексидів або ферментативних реакцій з ними, а носіями прогірклості є леткі альдегіди та кетони. Однак при виникненні прогіркання типові речовини одночасно розглядаються як важливі компоненти аромату деяких харчових продуктів: гексаналь для пшеничного хліба, яблучного соку, земляних горіхів, гексеналь для подрібненої суніці, бананів, наонадіеналь для огірків і декадіеналь для хрусткої картоплі. Відчуття аромату залежить від концентрації та якісного складу ароматутворюючих речовин, тому карбонільні сполуки, які викликають прогірклі запахи, не можна розглядати виключно такими, що негативно впливають на аромат продукту. Прогірклий аромат у замороженій трісці пов'язують

з компонентом транс-гепт-4-еналь. За концентрації вище 2 ppm транс-гепт-4-еналь дає відчуття згіркості у вершковому та соєвому маслі. Але на рівні 1 ppm транс-гепт-4-еналь дає приємний вершковий аромат у дезодорованому маслі [1].

Метою дослідження є аналіз ароматів із продуктів окиснення ліпідів у різних середовищах, характеристика і умови протікання реакцій формування ароматів, їх різноманіття та можливість відновлення.

Основна частина. Одна і та ж речовина в різних ароматах може бути ключовою, додатковою або відтіночною. На основі 17 компонентів, таких як алілкапроат, амілацетат, бензальдегід, гексаналь, цис-2-гексеналь, етанол та ін., у різних пропорціях складають чотири види ароматизаторів: яблук, банана, груші, ананаса [2]. Для ідентифікації аромату і його оцінки немаловажним фактором є характеристика харчового середовища: речовини, що становлять аромат харчових продуктів, різною мірою виявляють себе на фоні нуклеотидів, цукрів, кислот і солі. Наприклад, гексаналь, цис-3-гексеналь, транс-2-гексеналь залежно від середовища (вода деіонізована, водно-спиртова суміш, дезодорована гомогенізована томатна маса) дають аромати від зеленого, трав'яного, яблучного, виноградного до селерового, цитрусового [2]. Транс-нон-2-еналь — один із ключових компонентів огіркового аромату в концентрації 0.9 ppm, а за концентрації 0.5 ppm у пиві цей компонент сприймається як сильний аромат старого картону.

Продукти окиснення ліпідів беруть участь у формуванні летких складових аромату смаженої птиці, картоплі, сухих зернових сніданків, багатьох видів сирів. Зі 193 компонентів, що виявлені в ароматі обсмажених курчат, 41 — це альдегіди, отримані окисненням ліпідів, серед яких переважали гексаналь і 2,4-декадіеналь [3]. Незважаючи на те, що 2,4-декадіеналь має більш низький поріг аромату (0.00007 мг/кг) порівняно з гексаналем (0.0045 мг/кг), все ж він відомий, як один із найважливіших ароматів обсмажених продуктів, курячого м'яса, фритюру. Подальше окиснення 2,4-декадіенала призводить до утворення транс-4,5-епокси-2-деценала — одного з найсильніших ароматів білого хліба. Таким чином, невеликий вміст продуктів окиснення ліпідів може бути необхідним для смакоароматичного профілю деяких продуктів. Альдегіди, що утворюються під час окиснювального розщеплення жирних кислот, можуть реагувати з нуклеофільними компонентами харчових продуктів. Зокрема, вони взаємодіють із сульфгідрильними групами й амінами білків, змінюючи функціональні властивості останніх і, як наслідок, аромат готового продукту.

Терміном «окиснення ліпідів» позначають цілий комплекс послідовних хімічних змін ліпідів у результаті взаємодії з киснем. Оскільки тип продуктів руйнування ліпідів залежить від жирнокислотного складу харчового продукту, окиснення ліпідів по-різному впливає на його органолептичні властивості. Наприклад, окиснення рослинних олій, що мають у складі переважно ω -6 жирні кислоти, дає «трав'янистий» або «бобовий» побічні запахи, а окиснення високомолекулярних ω -3 жирних кислот — «рибні» запахи. Механізм взаємодії ліпідів і окиснювачів носить вільнорадикальний характер, складається з трьох стадій і досить повно описаний для багатьох продуктів, як наприклад, рослинні масла та рибопродукти [4, 5]. Застосування цих знань до фактичних продуктів харчування часто обмежене, оскільки ліпіди поширені як дискретні фази, розсіяні в структурі гетерогенного харчового матриксу. Д. МакКлементс і Е. А. Декер проаналізували окиснення ліпідів в емульсіях типу «масло у воді» та показали вплив концентрації, фізичного стану емульсійних ліпідних крапельок, їх орієнтацію до поверхні розділу, розподіл за крупністю, особливості межі взаємодії та інших факторів. Під час видалення з харчової системи води швидкість окиснення ліпідів, як правило, знижується внаслідок зменшення мобільності реагентів. У деяких харчових продуктах видалення вологи призводить до прискорення окиснення ліпідів, що обумовлено зменшенням захисного шару сольватованої води навколо гідропероксидів ліпідів. Залежно від швидкості окиснення ліпідів у продуктах концентрація карбонільних сполук і аромат, пов'язаний з ними, може істотно змінюватися.

Аромат овочів, зелені та листя також пов'язують із ліпідними перетвореннями, а саме з лінолевою і ліноленою кислотами (ПНЖК). Вузкий спектр ліпідів у рослинах обумовлює відносно невелику кількість первинних продуктів реакції окиснення. У зв'язку з цим, утворення різноманітних плодових ароматів — результат розщеплення гідроперексидів ПНЖК відповідними ферментами та їх подальші перетворення. Найширший і найрізноманітніший склад ароматів, сформованих із ліпідів, виникає внаслідок ліпоксигеназної активності. Дослідження утворення ароматів у бананах, томатах, яблуках, чаї та інших продуктах пов'язані, в першу чергу, з активністю ліпоксигеназ, а потім — гідропероксид ліаз. Початком ліпідних перетворень вважають утворення гідроперексидів вільних жирних кислот, а закінченням — утворення 6, 9, 12 вуглецевих похідних гідроперексиформ ПНЖК. У роботі Чи-Т. Хо і К. Чен показано, що з гідроперексидів 9-ООН, 13-ООН лінолевої кислоти (С 18:2)

утворюються 2,4-декадіеналь, 3-ноненаль, гексаналь. Продуктами ферментативної реакції 9- і 13-гідроперекисів ліноленої кислоти (С 18:3) є 2,4,7-декатріеналь, 3,6-нонадіеналь, 3-гексеналь [3]. Специфічність і складність окиснювальних реакцій в овочах була показана на прикладі трансгенних гомогенізованих плодів томата. Основну частину природного томатного аромату становлять насичені аліфатичні коротколанцюгові альдегіди, похідні 9-, 13-гідроперекисів лінолевої кислоти. Додавання лінолевої кислоти до гомогенатів як субстрату для реакцій утворення С₆-С₉ альдегідів (гексаналь, ноненаль та ін.) призводить до утворення великої кількості С₉-альдегідів, тоді як С₆-альдегіди практично не утворюються. Цей результат був важливим у зв'язку з тим, що ендогенні та екзогенні ПНЖК по-різному беруть участь у реакціях: формування 13-гідропероксидів (продукують С₆-альдегіди) відбувається з ендогенних жирних кислот, а 9-гідропероксиди (продукують С₉-альдегіди) формуються на основі жирних кислот, розташованих зовні клітини (Мацуї та співавт., 2001). Тому додавання екзогенних ферментів до томатного гомогенату, як і додавання екзогенних ненасичених жирних кислот, призводить до зменшення концентрації гексаналю, цис-3-гексеналю, транс-2-гексеналю, а не до збільшення концентрації цих альдегідів, як можна було очікувати. Розвиток аромату, його зміна в овочах під час заморожування і зберігання також пов'язаний з окисненням ліпідів і активністю ферментів під час розморожування.

Механізм утворення аромату шляхом ліпідної деградації ґрунтується на реакціях α -, β -окиснення або оксигеназного перетворення. Ланцюжок перетворень — від активації ліпаз до утворення інших летких речовин здійснюється з високою швидкістю. Пошкодження, подрібнення або заморожування листя рослин викликає утворення великої кількості С₆-компонентів. Продемонстровані результати з формування С₆-альдегідів, яке змінюється в міру розвитку листя. Молоде листя накопичує високі рівні С₆-альдегідів, переважно складених із гексаналю. Згодом, у міру розвитку листя, рівень формування С₆-альдегідів помітно зменшується, при цьому збільшується вміст гексеналю. Подібна тенденція, під час розвитку листя сої, пов'язана зі зміною співвідношень між лінолевою і ліноленою кислотами в рослинних клітинах та зменшенням активності ліполітичних ферментів [6].

Карбонільні сполуки, що утворюються в результаті окиснення ПНЖК цитоплазматичних мембран рослинних клітин, викликають достатню зацікавленість. Це пояснюється тим, що більшість з них пов'язують зі свіжим запахом плодів. Так, цис- і транс- форми гексаналю, гексеналю описують як «свіжий, зелений, скошеної трави». У результаті маніпуляцій з генами рослин більшість плодів втрачають здатність продукувати ці сполуки в достатньому обсязі, що знижує їх смакові характеристики. Ванг і співавт. (1996) показали, що до збільшення рівнів гексаналю, гексеналу, цис-3-гексеналю, транс-2-гексеналю і цис-3-гексеналу призводить зміна складу ненасичених жирних кислот томатних плодів під дією ω -9 десатураз.

Більшість способів попередньої обробки плодів призводять до втрати, в першу чергу, саме свіжого запаху, пов'язаного з карбонільними сполуками з ліпідів. Найменша тривалість бланшування цибулі-порею, базиліка, шпинату призводить до максимального руйнування гексаналів і гексеналів. Тому ферменти, що беруть участь в окисненні ліпідів, їх гідроперекисів та інших продуктів реакцій ретельно вивчаються науковцями. І. Агуїліо-Агуїйо, Д. Олью показують, що навіть невелике збереження активності ліпоксигенази в приготованому полуничному соку (технологія тонкоподрібнених плодів) сприяє значному поліпшенню аромату в готовому продукті, на відміну від зразків, підданих тепловій обробці [7]. Е. Йлмаз, К. Тандон показали, що є незначна або відсутня кореляція між активністю ферментів ліпоксигенази, гідропероксид ліази, алкоголь дегідрогенази і концентраціями отриманих з ліпідів мінливих складових ароматів. Прогнозуючі моделі були складені для гексаналю, транс-2-гептаналю, пентенону, цис-3-гексеналу, транс-2-гексеналю, цис-3-гексеналу та метанолу як функції активності одного або більше ферментів. З активністю ліпоксигенази і гідропероксид ліази пов'язана модель утворення гексаналю, транс-2-гептаналю і пентенону, тоді як цис-3-гексеналь утворюється через достатню активність гідропероксид ліази, а транс-2-гексеналь — активність ліпоксигенази в моделях. Коефіцієнти кореляції, що зв'язують діяльність ферменту та мінливу концентрацію ароматичних компонентів, показують, що співвідношення не є прямими [8]. Можливо, результати, отримані Е. Йлмаз, К. Тандон, швидше можуть бути показником мінливого складу ліпідів, зокрема ПНЖК цитоплазматичної мембрани, оскільки основні перетворення починаються з лінолеатів або відповідних гідроперекисів. Багато дослідників у цій галузі вважають, що подальша робота необхідна в напрямі вивчення ролі ліпаз (гідролаз) у ферментативних каскадних перетвореннях ароматів.

Не всі продукти реакцій всередині групи С₆-С₉ альдегідів, кетонів і спиртів мають однаковий запах. Причиною цього є те, що крім активності ферментів діють інші чинники, що

впливають на біогенезис запаху, зокрема, відмінності у співвідношенні лінолевої і ліноленової кислот, а також їх концентрацій у вільному стані. Крім того, запах альдегідів змінюється за достатньої активності інших ферментів, наприклад, коли цис-транс-ізомерази перетворюють цис-3-зв'язки альдегідів у транс-2-зв'язки [9].

Апробація результатів дослідження. Серед відомих продуктів найбільш високим вмістом C_6-C_9 карбонільних сполук характеризується люцерна та зелені пагони пророщених зерен злаків — спраутси. Зі свіжого листа люцерни отримують сік — розчин хлорофілу, який висушують за спеціальною технологією і капсулюють. Відомо, що за біологічною цінністю 28 г соку з проростків пшениці відповідає 1 кг свіжих овочів. Нами встановлено, що спраутс із пшениці, ячменю, вівса містить C_6-C_9 карбонільних сполук у 5—8 разів більше, ніж яблучний, огірковий, гарбузовий соки. Маючи безсумнівну користь для здоров'я, високий вміст активного хлорофілу, заліза, спраутси та соки з них малоапетитні через специфічний запах. Сильне переважання трав'янистих відтінків ускладнює процес вживання цих дієтичних продуктів. Компанії, що спеціалізуються на випуску БАДів із пророщених злаків, вирішують проблему надлишку трав'янистих нот додаванням ароматизаторів, наприклад, м'ятного масла.

Для продуктів із пророщених зерен характерна ситуація, коли розведення у воді не приносить бажаного ефекту зменшення трав'янистого запаху. Це пояснюється тим, що ліпофільний склад аромату внаслідок невеликої розчинності у водній фазі максимально розподіляється в повітрі [10]. Знизити концентрацію C_6-C_9 карбонільних сполук у повітряній фазі можна, якщо враховувати здатність цих компонентів розчинятися в жирах і подібність їх коефіцієнта поділу в системі «вода:масло». Ці особливості були використані нами для приготування ароматизованих емульсій для салатів із використанням пророщених зерен. Нами встановлено, що на 11—12 добу пророщування довжина проростків пшениці становить приблизно 8 см і містить максимальну для всього періоду росту кількість хлорофілів і C_6-C_9 карбонільних сполук. Подрібнені проростки цього періоду є гомогенним дисперсним середовищем, стійким до розшарування завдяки достатньому вмісту загальних ліпідів, фосфоліпідів і вільних жирних кислот. Дезодоровану олію (кукурудзяну, соняшникову, соєву) змішували з подрібненою пророщеною масою в різному співвідношенні, оцінювали органолептичні показники. Дегустаційна комісія констатувала, що інтенсивність трав'янистого запаху в суміші зменшується пропорційно кількості олії, що додається. Залишкові «зелені» ноти та відповідне забарвлення гармонійно поєднувалися у співвідношенні (проростки:масло) від 1:1 до 1:4. Термін зберігання такої суміші невеликий — до декількох діб.

Хлорофіл як природний, так і промисловий, часто розглядають через його антиокиснювальну здатність. Однак є фактори, що сприяють протіканню ліпідних окиснювальних реакцій, у яких хлорофіл і його похідне феофітин виступають прооксидантами. Зокрема, хлорофіл може діяти як сенсорибілізатор, утворюючи синглетний кисень — прооксидант окиснювальних реакцій ПНЖК. Залізо і мідь у складі хлорофілів і спраутсів прискорюють окиснення ліпідів, стимулюючи розкладання гідропероксидів. Вплив цих факторів усувають попереднім бланшуванням рослинної сировини перед основною переробкою. Однак гідроліз рослинних ліпідів під час бланшування і підвищення кислотності сприяють деградації хлорофілу до феофітину та прояву окисних властивостей останнього.

Вміст загальних ліпідів у пророщених злаках після 15 діб пророщування знижується, аромати накопичуються переважно в твердому залишку. Це пояснюється тим, що в міру проростання відбувається значний перерозподіл складу жирних кислот, про що свідчить йодне число зразків. Основні перетворення ароматів, після 15 діб пророщування злаків, протікають за участю гідропероксид ліаз, зосереджених у клітинних мембранах. Органолептична оцінка свідчила, що сік, отриманий з проростків після 15 діб, містить ледь вловимі ароматичні компоненти, які не володіють достатньою здатністю до розчинення в маслі. Однак у воді, фруктових та овочевих соках, здоби, маргарині пророщені злаки дають свіжий аромат. Внесення невеликої кількості соку пророслих злаків в овочево термооброблене пюре помітно поліпшує його ароматичний профіль через відновлення специфічних рослинних нот. Продукти з кислим середовищем сприяють здійсненню реакції розщеплення хлорофілу й утворення феофітину. Ця реакція супроводжується зміною кольору (від зеленого до оливкового), що звужує межі застосування ароматизованих добавок, які містять хлорофіл.

Розглядаючи відновлення втрачених запахів у консервованих, висушених продуктах як ферментативний процес, доцільно враховувати окиснювальні процеси в ліпідних компонентах. У деяких випадках протікання вищеперелічених окиснювальних процесів, їх швидкість, невеликий період фази розвитку окиснення, могли б сприяти відновленню втрачених свіжих ароматів. Наприклад, у свіжому гарбузі C_6 -альдегіди і похідні від них спирти переважають

серед 30 ароматичних компонентів, а під час термообробки руйнуються в першу чергу. Відновлення цих компонентів полягає в блокуванні антиокиснювальних властивостей каротину, додаванні ліпоксигеназ, гідропероксид ліаз і здійсненні ферментативних реакцій за їх участю.

Висновки. Таким чином, за певних концентрацій і відповідної харчової матриці наявність свіжих, зелених запахів є бажаним фактором, а в продуктах після промислової переробки — необхідним чинником для повноцінного ароматичного профілю. Способи перетворень ліпідів у ароматичні речовини залежать від спільної дії ферментів, їх специфічності, а також прооксидантів і відносної кількості допоміжних компонентів. Основними леткими сполуками самоокиснення жирів є альдегіди та кетони, що можуть давати за високих концентрацій відштовхуючий запах і побічні присмаки в харчових продуктах. Разом з тим, у результаті окиснювальних реакцій ліпідів продукується такий набір карбонільних сполук, який, у певній концентрації, надає свіжого запаху продукту або здатний відновлювати його.

ЛІТЕРАТУРА

1. Fisher C. Food flavours: biology and chemistry / C. Fisher, T.R. Scott. — Royal Society of chemistry, 1997. — Т. 25. — 570 p.
2. Смирнов, Е. В. Пищевые ароматизаторы. Справочник / Е.В. Смирнов. — СПб.: Профессия, 2008. — 736 с.
3. Ho C.T. Lipids in Food Flavors / C.T. Ho, Q. Chen // An overview. In ACS symposium series (USA). — 1994. — 17 p.
4. Ржавская Ф.М. Жиры рыб и морских млекопитающих / Ф.М. Ржавская. — М.: Пищевая промышленность, 1976. — 470 с.
5. Мамонтов А.С. Исследование процессов окисления растительных масел при транспортировке и хранении / А.С. Мамонтов // Техника и технология пищевых производств. — 2014. — № 3 (34). — С. 136—140.
6. Zhuang H. Developmental change in C6-aldehyde formation by soybean leaves / Zhuang, H., Hamilton-Kemp, T.R., Andersen, R.A., & Hildebrand, D.F. // Plant physiology. — 1992. — № 100(1). — P. 80—87.
7. Aguily-Aguayo I. Flavour retention and related enzyme activities during storage of strawberry juices processed by high-intensity pulsed electric fields or heat / I. Aguily-Aguayo, G. Oms-Oliu, R. Soliva-Fortuny, O. Martín-Belloso // Food Chemistry. — 2009. — № 116. — P. 59—65.
8. Yilmaz E. Absence of a clear relationship between lipid pathway enzymes and volatile compounds in fresh tomatoes / E. Yilmaz, K.S. Tandon, J.W. Scott, E.A. Baldwin, R.L. Shewfelt // Journal of plant physiology. — 2011. — № 58(9) — P. 1111—1116.
9. Damodaran S. Fennema's food chemistry / S. Damodaran, K.L. Parkin. — Boca Raton, FL: CRC press., 2008. — Vol. 4. — 1020 p.
10. Reineccius G. Flavor chemistry and technology / G. Reineccius. — CRC press, 2005. — 485 p.

ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ЛИПИДОВ В РЕАКЦИЯХ СОЗДАНИЯ АРОМАТОВ

Г.Е. Дубова

Полтавский университет экономики и торговли, г. Полтава

В статье показано, что ощущение аромата во многом зависит от концентрации и качественного состава карбонильных соединений. Рассмотрены примеры практических применений знаний об окислительных реакциях липидов в процессе образования ароматов. Особенно это относится к зависимости липидов от специфичности и активности определенных ферментов в процессе превращений в ароматические вещества. Основной путь превращений представлен как цепочка ферментативных превращений от ПНЖК цитоплазматических мембран и 9- и 13-гидроперекисей до карбонильных соединений. На примере пророщенных злаков показано, что «зеленые» ноты гармонично сочетаются с растительным маслом, а также улучшают ароматический профиль других продуктов.

Ключевые слова: аромат, липиды, альдегиды, окисление, проростки, ферменты.