УДК 543.632.52 : 664

Г.Є. Дубова, канд. техн. наук., доц. *(ВНЗ ПУЕТ, Полтава)*
С.О. Овчіннікова *(ВНЗ ПУЕТ, Полтава)*

ВИЗНАЧЕННЯ КАРБОНІЛЬНИХ СПОЛУК У ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ

Велике значення в технології харчових виробництв має збереження аромату. Розглянуто доцільність відновлення ароматів за рахунок підвищення карбонільних сполук у харчових продуктах рослинного походження. Розроблено методику визначення альдегідів і кетонів з різною довжиною вуглецевого ланцюга. Установлено, що процес утворення аромату відбувається в результаті ферментативних реакцій.

Большое значение в технологии пищевых производств имеет сохранение аромата. Рассмотрена целесообразность восстановления ароматов за счет повышения карбонильных соединений в пищевых продуктах растительного происхождения. Разработана методика определения альдегидов и кетонов с различной длиной углеродной цепи. Установлено, что процесс образования аромата происходит в результате ферментативных реакций.

The ability to preserve flavor is of a great importance for the advanced technologies of food production. This study considers the feasibility of aroma recovery by increasing carbonyl compounds found in foods of natural origin. It proposes the method of determination of aldehydes and ketones with different carbon chain lengths. This leads to the conclusion that the process of flavor formation is the result of enzymatic reactions.

Постановка проблеми у загальному вигляді. Більшість ароматів – результат активності вторинних метаболітів рослин, які їх містять. Аромат багатьох фруктів і овочів утворюється у відповідь на стрес або пошкодження тканини. Він частково втрачається або сильно змінюється після нагрівання, висушування, заморожування. Аналітичні дослідження з кінця минулого століття проводять із метою аналізу природних матеріалів, щоб зрозуміти механізм утворення аромату [1]. Розкриття цього механізму дозволило б відновлювати втрачені аромати. Раніше під час вивчення процесу утворення ароматів основна увага приділялась в основному реакції цукрів з аміногрупами. На сьогодні актуальним є припущення, що для рослинної сировини утворення аромату – результат білкових взаємодій із ліпідами.

У рослинній сировині присутня безліч ферментних систем, які також безпосередньо беруть участь в утворенні аромату. Надзвичайно

різноманітний склад летких речовин харчових продуктів ускладнює визначення ферментів, які беруть участь в утворенні аромату продуктів. Для кавунів, чий склад ароматичних компонентів деякою мірою вивчений [2], актуальним залишається питання збереження або відновлення аромату під час промислової переробки за допомогою ферментів рослинного походження. У м'якоті кавуна концентрація ароматичних речовин значно знижується під час зберігання, на повітрі, практично повністю втрачається або видозмінюється під час нагрівання. Тому продукти з кавуновим ароматом містять у своєму складі штучні ароматизатори, що знижує попит на них.

Ароматичні сполуки рослин (плодів, ягід, овочів) представлені альдегідами, кетонами, спиртами, органічними кислотами, ефірами та ін. Установлено, що основними носіями аромату є карбонільні сполуки, поріг їх відчуття на порядок нижче, ніж спиртів. Кетони та альдегіди відіграють важливу роль у реакціях формування вторинних метаболітів [1]. Окислювальні реакції призводять до утворення з кетонів органічних кислот. Взаємодія альдегідів зі спиртами утворює ацеталі. Відображення ацеталів у дистилятах пом’якшує різкий запах, притаманний нижнім аліфатичним альдегідам. Зміни карбонільних сполук в ароматі під час технологічної обробки важко проаналізувати у зв’язку з відсутністю простих відповідних методик.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Карбонільні сполуки (альдегіди, кетони) вважаються органолептично важливими в ароматі багатьох продуктів. У реєстрі альдегідів, які використовуються на підприємствах, налічується 160 з’єднань. Промислово важливими є 32 найменування альдегідів, особливо такі: ацетальдегід (свіжий, пронизливий, ефірний, винний, цитрусовий, кавовий); гексаналь (зелений, фруктовий, яблуневої шкірки, трав’яний); мелональ (свіжий, фруктовий, динний, огірковий, із нотами лікарських трав) п-толилацетальдегід (вишневий, динної шкірки, винограду, зелений) та ін. Альдегіди обумовлюють аромат кавунів (4-оксононаналь), огірків (гексаналь, гексеналь, 2,6-нонадієналь, (Е)-2-ноненаль), дині (3,6-нонадієналь, 4-оксононаналь), малини ((Z)-3-гексеналь), яблук (бензальдегід, гексаналь, (Е)-2-гексеналь). Кетонів налічується 184 найменування. Найчастіше використовується як ароматизатори 21 з’єднання, особливо такі: 1-фенілпропан-1-он (кавуновий, вишневий), дамасценон (варених фруктів, фруктовий, ферментований), α і β-іонони. Кетони обумовлюють аромат малини, персиків, винограду Конкорд, яблук [2].

Кількісний склад карбонільних сполук (КС) в ароматі харчових продуктів визначають за допомогою газових хроматографів. Але не всі

дослідники можуть застосовувати хроматографічний метод під час аналізу великої кількості об'єктів. Класичною методикою визначення КС є їх реакція з фенілгідразином, унаслідок якої утворюються кристалічні сполуки. Їх кількісно визначають зважуванням або на фотоколориметрі. Існує методика визначення альдегідів у горілці [3] із використанням фотоколориметра (довжина світлової хвилі 540 нм), фуксинсірнистого реактиву, кювет із товщиною поглинаючого шару 30 мм. Недоліком цього способу є те, що із забарвленими харчовими продуктами, на відміну від безбарвної горілки, реакція з фуксинсірнистим реактивом не може бути проаналізована. Колір багатьох плодоовочевих продуктів інтенсивніший, ніж забарвлення фуксинсірнистого реактиву, тому даний спосіб не досить ефективний.

Доведено можливість реакції 2,4-дінітрофенілгідразину з деякими карбонільними сполуками в міцелярних середовищах ПАР [4]. Обрана методика дозволяє визначити за допомогою реагенту 2,4-дінітрофенілгідразину деякі карбонільні сполуки (гептанового альдегіду, бензальдегіду, ацетону та 1,4-бензохінону) в модельних розчинах і реальних об'єктах (промислові стічні та природні води), де визначення результатів проводиться фотоколориметричним методом із довжиною світлових хвиль 390-490 нм. Для використання в харчовій промисловості цей метод обмежений імовірністю супутніх реакцій, наприклад цукрів, із 2,4-дінітрофенілгідразином.

У технології харчових концентратів і безалкогольних напоїв леткі ароматичні речовини визначають за числом аромату. Метод базується на здатності хромової суміші окислювати ароматичні речовини, їх вміст умовно виражається в мілілітрах сульфату натрію на 100 мл продукту. У паровій фазі досліджуваного середовища витримують одновідсотковий розчин біхромату калію 1 годину в сушильній шафі при t =75° С, розчин титрують 0,1 н розчином гіпосульфіту, отримують результат загальної кількості аромату, що міститься в парах досліджуваного зразка [5]. Але за результатом неможливо визначити кількісно вміст альдегідів і кетонів.

Мета та завдання статті. Поставлено завдання адаптувати методику визначення карбонільних сполук (альдегідів, кетонів) у паровій фазі харчових продуктів шляхом заміни біхромату калію 2,4-дінітрофенілгідразином із подальшим аналізом отриманих результатів на фотоколориметрі. За допомогою запропонованої методики будуть розв'язані такі завдання: визначити кількість КС у різних плодах, дослідити можливість формування летких з'єднань карбонільного походження в кавуновій м'якоті після ферментативної обробки.

Виклад основного матеріалу дослідження. У роботі використовували фотоколориметр КФК-2, стандартні скляні кювети шириною 24 мм із товщиною поглинаючого шару 5 мм. Одну кювету заповнювали одновідсотковим спиртовим розчином 2,4-дінітрофенілгідразину, який використовували як контрольний зразок.

Відомо, що КС відрізняються довжиною вуглецевого ланцюга, тому діапазон довжини хвиль поглинання в них відрізняється. Для аналізу були вибрані представники КС: C_1–C_5, C_6–C_9, C_{10}–C_{13}, C_{14} – C_{18}, з яких готували розчини з різною концентрацією (0,001; 0,0025; 0,005; 0,01; 0,025%). Для побудови градуювальних графіків 50 $см^3$ кожного розчину наливали в 5 колб. У шосту колбу вносили 10 $см^3$ дистильованої води – контрольний розчин. У кожну колбу підвішували ємність, заповнену 2,5 $см^3$ одновідсотковим спиртовим розчином 2,4-дінітрофенілгідразину, закривали колби, леткі компоненти збирали під час кип'ятіння колб протягом 30 хвилин. Після охолодження переносили одновідсотковий спиртовий розчин 2,4-дінітрофенілгідразину зі спеціальної ємності в скляну кювету, визначали спектри поглинання світлових хвиль при λ=400-490 нм на фотоколориметрі. За отриманими даними будували градуювальні криві, відкладаючи на осі абсцис масову концентрацію альдегідів, а на осі ординат – спектри поглинання (або оптичну густину). Кількість КС у летких речовинах визначали за умов: λ = 400-410 нм, альдегіди та кетони C_1 – C_5; λ = 420-430 нм, альдегіди та кетони C_6 – C_9; λ = 440-460 нм, альдегіди та кетони C_{10} – C_{13}; λ = 470-490 нм, альдегіди та кетони C_{14} – C_{18}. У подальших дослідженнях використовували сировину рослинного походження.

Для визначення карбонільних сполук у харчових продуктах брали 100 г огірка, банана, кавуна, дині. Відокремлювали неїстівну шкірку, подрібнювали у блендері, м'якоть банана розбавляли водою, сировину зважували. Підготовлену сировину переносили в мірні колби на 500 мл, спеціальну ємність (5 $см^3$) заповнювали 2,5 $см^3$ одновідсотковим спиртовим розчином 2,4-дінітрофенілгідразину, підвішували її всередині кожної колби, закривали колби притертою пробкою, ставили в термошафу на 5 годин при $t=55^0$ С, охолоджували колби 50 хвилин на кахляній плитці та переносили одновідсотковий спиртовий розчин 2,4-дінітрофенілгідразину зі спеціальної ємності в стандартну кювету, визначали коефіцієнт поглинання при 400-490 нм. Знаходили концентрацію карбонільних сполук у парах продуктів за градуювальними графіками. Масову частку альдегідів та кетонів у

плодоовочевій продукції визначали з урахуванням кількості досліджуваної рослинної речовини. Результати наведено в табл.

Таблиця – **Масова частка КС у паровій фазі**

Продукт	λ=400-430 нм		λ=440-490 нм	
	Масова частка КС ($C_1 – C_9$), % на 100 г	Коефіцієнт поглинання, Т, %	Масова частка КС ($C_{10} – C_{18}$), % на 100 г	Коефіцієнт поглинання, Т, %
Огірок	0,075	21	0,0019	62
Банан	0,040	45	0,0004	91
Кавун	0,060	31	0,0011	74
Диня	0,070	24	0,0021	58

За результатами табл. найбільша кількість ідентифікованих летких КС міститься в огірках та дині, найменша – у м'якоті банана. Свіжа м'якоть кавуна містила КС приблизно 71 мг у 100 г продукту. Але протягом декількох годин зберігання за кімнатної температури вміст КС у м'якоті кавуна інтенсивно зменшувався.

Для дослідження механізму формування летких з'єднань карбонільного походження обрали різні продукти кавуна (шкірку, сік та м'якоть). Сік відокремлювали від м'якоті центрифугуванням протягом 20 хв. Порівнювали вміст КС (рис. 1) у свіжих зразках і після нагрівання при 100^0 С протягом години.

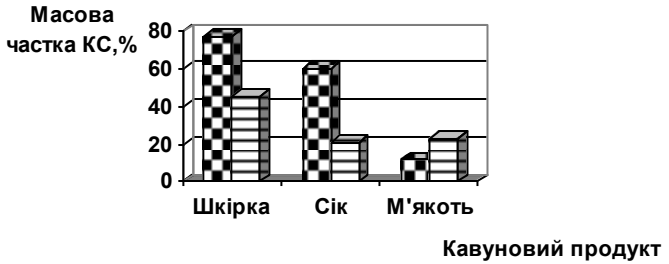

Рисунок 1 – Вміст карбонільних сполук у кавунових продуктах: ▩ – свіжі зразки; ▤ – після термообробки

На рисунку 1 видно, що КС у кавуновій м'якоті в 3,2 разу менше порівняно зі шкіркою і в 2,4 разу порівняно з соком. Після термообробки продуктів у шкірці та соку кількість КС після

нагрівання зменшується в 1,5…2 рази, а в кавуновій м'якоті утворюються нові групи летких сполук. Але аромат кавунової м'якоті після термообробки відрізняється від приємного кавунового, набуваючи овочевого «вареного» тону.

Відновлення аромату залежить від відносно стійких попередників в оброблюваних харчових продуктах. Ароматичні речовини в кавуні розподілені таким чином, що в м'якоті накопичуються в основному попередники аромату (субстрат), але відсутні відповідні ферменти [6]. Кавуновий сік, шкірки, багаті поліферментними комплексами, але найбільша кількість необхідних ферментів міститься в насінні. Попередніми дослідженнями встановлено, що в ядрі кавунового насіння знаходяться ферменти, субстратом для яких є кавунова м'якоть.

Для відновлення аромату кавунове насіння подрібнювали, просіювали для відокремлення оболонки, екстрагували олію 45% водно-спиртовим розчином, висушували та отримували порошок. Для подальшого екстрагування ферментів порошок змішували з холодною водою у співвідношенні 1:1, настоювали 20 хв, центрифугували 15 хв. Водний розчин ферментів додавали до термічно обробленої кавунової м'якоті в кількості 7...10%, витримували протягом 80 хв. Визначали зміну кількості КС кожні 20 хв та характеристику аромату (рис. 2).

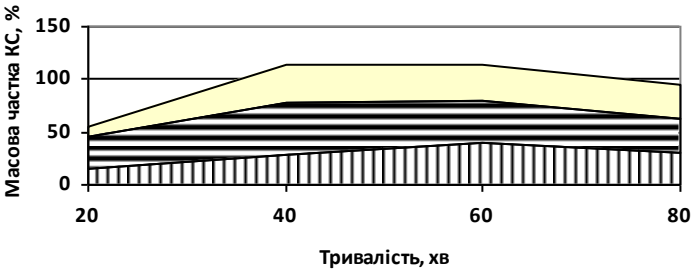

Рисунок 2 – Вміст КС у м'якоті кавуна під час обробки ферментами: - фруктовий; - свіжий; - солодкий

Під час ферментативної обробки м'якоті кавуна відбулося значне підвищення вмісту КС порівняно з необробленими зразками. Утворені КС – результат вторинних реакцій, і тому відрізняються за відтінками від свіжої м'якоті залежно від часу витримування. Під час ферментативного окислення за 40 хв утворюються альдегіди й кетони $C_{10} – C_{13}$, $C_{14} – C_{18}$ переважно зі свіжими, зеленими відтінками. Далі переважають $C_1 – C_5$, $C_6 – C_9$ солодкі, фруктові ноти. Внесення

ферментів із ядра кавунового насіння позитивно впливає на зміну аромату м'якоті, протягом 80 хв утворені запахи були стійкими та апетитними.

Висновки. Запропоновано методику, яка дозволяє кількісно визначити карбонільні сполуки в паровій фазі харчових продуктів. Установлено, що формування летких карбонільних сполук у кавуновій м'якоті відбувається за рахунок ферментативного розщеплення присутніх попередників аромату.

Список літератури

1. Sensory-Directed Flavor Analysis / edited by Ray Marsili. Taylor and Francis, Boca Raton. – New York, 2006. – 288 p.

2. Смирнов Е. В. Пищевые ароматизаторы : справочник / Е. В. Смирнов. – СПб. : Профессия, 2008. – 736 с.

3. Дубініна А. А. Методи визначення фальсифікації товарів. Лабораторний практикум : навчальний посібник / А. А. Дубініна, Т. М. Летута, С. О. Дубініна. – К. : Професіонал, 2009. – 336 с.

4. Бурмистрова А. А. Аналитические возможности реакции 2,4-динитрофенилгидразина с некоторыми карбонильными соединениями в мицеллярных средах ПАВ : автореф. дис. … канд. хим. наук : 02.00.02 / А. А. Бурмистрова. – Саратов, 2012. – 20 с.

5. Домарецький В. А. Технологія екстрактів, концентратів і напоїв із рослинної сировини : підручник / В. А. Домарецький, М. Г. Прибильський, М. Г. Михайлов. – Вінниця : Нова книга, 2005. – 408 с.

6. Дубова Г. Е. Анализ влияния липидов сырья на процесс ароматизации / Г. Е. Дубова // Интеграция и инновации – 2011 : междунар. науч. конф. : [материалы] / Поволжский кооперативный ин-т Российского ун-та кооперации. – Энгельс : Ред.-изд. центр ПКИ, 2012. – С. 228–231.

Отримано 30.10.2012. ХДУХТ, Харків.
© Г.Є. Дубова, С.О. Овчіннікова, 2012.

УДК 637.522

Л.В. Молоканова, канд. техн. наук *(ДонНУЕТ, Донецьк)*
Ю.О. Лукомський, асп. *(ДонНУЕТ, Донецьк)*

ВПЛИВ ІНГІБІТОРІВ α-АМІЛАЗИ КВАСОЛІ НА ЗАСВОЮВАНІСТЬ КВАСОЛЕВОГО ПЮРЕ ЯК КОМПОНЕНТА М'ЯСНИХ СІЧЕНИХ НАПІВФАБРИКАТІВ

Подано результати дослідження щодо властивостей інгібітору α-амілази фазеоламіну, що міститься в складі рецептурного компонента м'ясних січених напівфабрикатів (котлет) – квасолевого пюре. Визначено способи інактивації даного ферменту.