

ЗВ'ЯЗУВАННЯ КОМПОНЕНТІВ ЕФІРНИХ ОЛІЙ РІЗНИМИ НАТИВНИМИ КРОХМАЛЯМИ

Лашко Н.П., Красна Т.В.

*Запорізький національний університет
69600, Україна, Запоріжжя, вул. Жуковського, 66*

Tanya_93.09@bk.ru

Вивчені закономірності зв'язування ароматоутворюючих речовин ваніліну та тимолу нативними кукурудзяним та картопляним крохмалю. Встановлено, що тип функціональної групи ароматизаторів здійснює основний вклад у ступінь зв'язування цих речовин з крохмалю. Підтверджено, що технологічно найбільш перспективною основою для створення ароматизаторів є кукурудзяний крохмаль. Підтверджено, що зменшення впливу дифузії на процесі сорбції досягається шляхом зменшення концентрації ваніліну в розчині до 0,4%, а тимолу – 0,04%.

Ключові слова: тимол, ванілін, кукурудзяний крохмаль, картопляний крохмаль, сорбція, ізотерма сорбції, загальне зв'язування, коефіцієнт розподілення.

Лашко Н.П., Красная Т.В. СВЯЗЫВАНИЕ КОМПОНЕНТОВ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ РАЗНЫМИ НАТИВНЫМИ КРАХМАЛАМИ / Запорожский национальный университет, 69600, Украина, ул. Жуковского, 66.

Изучены закономерности связывания ароматобразующих веществ ванилина и тимоло нативными кукурузным и картофельным крахмалами. Установлено, что тип функциональной группы ароматизаторов вносит основной вклад в связывание этих веществ с крахмалами. Подтверждено, что технологически наиболее перспективной основой для создания ароматизаторов является кукурузный крахмал. Установлено, что уменьшение влияния диффузии на процессе сорбции достигается путем уменьшения концентрации ванилина в растворе до 0,4%, а тимоло – 0,04%.

Ключевые слова: тимол, ванилин, кукурузный крахмал, картофельный крахмал, сорбция, изотерма сорбции, общее связывание, коэффициент распределения

Lashko N.P., Krasna T.V. BINDING COMPONENTS OF ESSENTIAL OILS IN DIFFERENT NATIVE STARCHES/ National university of Zaporizhzhya, 69600, Ukraine, Zaporizhzhia, Zhukovsky str., 66.

Flavours are widely used in the food industry to improve the organoleptic quality and increase customer value food. Scientific – technical problems of creating dry (solid) forms of flavors cause need of the study of mechanisms and patterns of aromatic substances interaction (odorant) with an inert carrier, which will create an intense, persistent flavor and odor imbalance avoidance.

Today we know that the rate of binding of odorant depends on the physical – chemical properties as a volatile organic compounds and an inert matrix. In a number of studies there was investigated the interaction of various polysaccharides starch and corn starch cryo textures with individual organic compounds and their mixtures. It was found that the retention of volatile starch matrix compounds is due to capillary and surface adsorption, the formation of hydrogen bonds and inclusion complexes. In addition, it was shown that odorants can form supramolecular complexes (supramolecular associates) with cryo textured polysaccharides up to 0.3 - 0.5 microns by hydrophobic cooperative interactions.

Studying the mechanism of interaction of odorant in the system – inert matrix and the search for new, effective sorbents is still an actual problem nowadays.

In this regard, attention is attracted with a natural starches as an inert food matrix, which is characterized as cheap and available starch.

Purpose is to study the effect of the concentration and structure of aromatic substances of different classes on their binding patterns from aqueous solutions and corn and potato starch.

Materials of research were: flavoring substances – thymol (3-hydroxy-4-isopropiltoluol), vanillin (3-methoxy-4oksybenzaldehyd) as a natural sorbents were taken corn and potato starches.

The coefficients of lipophilicity (hydrophobicity) of studied aromatics were calculated by a computer program ChemDraw 8.0. The lipophilicity coefficient of thymol made $\log P = 3,37$, vanilla - $\log P = 1,26$.

Thymol concentration was determined by photometric method technique at a wavelength of 410nm

Vanillin concentration determined in one centimeter cuvettes for absorption at a wavelength of 280 nm on a spectrophotometer SF-46. Calibration was performed for 5 concentrations, which included a range that was investigated.

According to the results, the amount of sorbed vanillin and thymol grown with increasing contact time with starch solution, reaching a maximum of 120 minutes, and then slightly decreasing to a constant value. Thus,

cornstarch general vanillin binding constituted 85% ($D = 297,2$), general thymol binding – 12,12% ($D = 6,9$). In potato starch, these figures were lower for vanillin – 25% ($D = 16,7$), and for thymol – 8,3% ($D = 4,5$). Adsorption equilibrium have been established through 160 minutes.

It was found that in addition to sorption time, the second important factor that determines the absorption kinetics of studied aromatics starch was concentration. Higher concentrations of both thymol and vanillin in solution reduced the rate of sorption.

For thermodynamic characteristics of vanillin and thymol sorption processes from water solutions were built sorption isotherms. Forms of isotherms depended on the degree of binding of investigated aromatics. Thus, cornstarch, where vanillin binding reached the maximum value ($R = 85,6\%$), there was S-shaped isotherm. In potato starch vanillin binding were 3.5 times less, but uniformity remained between high enough, which stands as an evidence of S-shaped isotherm, but less steep. In the case of thymol, for the corn, and the potato starch binding was low (on average 7 times less), this was shown by the concave shape of sorption isotherms in both cases.

Type functional group in the aromatic compound had a major influence on the rate of binding. Fair polarized benzene ring of thymol and vanillin were mainly absorbed from solutions on hydrophobic suspension starch granules surface due mainly hydrophobic interactions. Due to the fact that hydrophobicity of thymol were 2.6 times more than vanillin, thymol must have had a sufficiently high affinity for hydrophobic surface of granules of native starches and as a result – as high rates of sorption. But the flat shape of aromatic ring has enough contacts with a large number of hydrophobic molecules of starch, which may lead to low sorption in the case of thymol. Sorption by hydrogen bonds between the OH groups of thymol and OH groups of starch too small, which can be explained by the competition of thymol with water which also can form hydrogen bonds with OH groups of starch.

Uniformity between vanillin and starch is much greater with the introduction in the molecule of vanillin aldehyde and methoxy groups, which explains the high percentage of its binding and S-shaped isotherm sorption. In this case, hydrogen bonds between the aldehyde group of vanillin and OH groups of starch makes the main contribution to the sorption. Higher sorption in the case of vanillin and thymol in cornstarch can be explained by the large number of micropores in the granules of this sort of starch.

Thus, experimentally were established that the type of functional group of flavors makes the main contribution to the rate of binding of these substances with starch, and confirmed that the technologically most promising basis for a flavoring is corn starch. Experimentally established that the reduce of the impact of the diffusion on a sorption process is achieved by reduce of the concentration of vanillin in solution 0.4% and thymol – 0.04%.

Key words: thymol, vanillin, corn starch, potato starch, sorption, the sorption isotherm, total binding, distribution coefficient.

ВСТУП

Ароматизатори широко застосовуються в харчовій промисловості для поліпшення органолептичних показників якості та підвищення споживчої цінності продуктів харчування.

Науково-технічні проблеми створення сухих (твердих) форм ароматизаторів зумовлюють необхідність вивчення механізмів і закономірностей взаємодії ароматичних речовин (одорантів) з інертним носієм, що дозволить створити інтенсивний, стійкий аромат та уникнути дисбалансу запаху.

На сьогоднішній час відомо, що ступінь зв'язування одорантів залежить від фізико-хімічних властивостей як легких органічних сполук, так і інертної матриці. У ряді робіт досліджувалась взаємодія полісахаридів різних крохмалів та кріотекстуратів кукурудзяного крохмалю з індивідуальними органічними сполуками та їх сумішами [1-4]. Було встановлено, що утримання легких сполук крохмальною матрицею відбувається за рахунок капілярної і поверхневої сорбції, утворення водневих зв'язків та комплексів включення. Крім того, було показано, що одоранти здатні утворювати супрамолекулярні комплекси (надмолекулярні асоціати) з полісахаридами кріотекстуратів розміром до 0,3-0,5 мкм за рахунок гідрофобних кооперативних взаємодій [5-6].

Гідрофобний характер взаємодії ароматичних сполук із білковими (желатиновими) термотропними драглями підтверджений у роботах [7-8].

Актуальною проблемою сьогодні залишається подальше вивчення механізму взаємодії в системі одорант-інертна матриця та пошук нових, ефективних сорбентів.

У зв'язку з цим привертають увагу натуральні крохмалі як інертні харчові матриці, які

характеризуються дешевизною та доступністю.

Мета роботи – вивчити вплив концентрації та структури ароматичних речовин різних класів на закономірності їх зв'язування із водних розчинів кукурудзяними та картопляними крохмаллями.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Матеріалами дослідження слугували: ароматичні речовини – тимол (3-гідрокси-4-ізопропілтолуен), ванілін (3-метокси-4-гідроксибензальдегід), як сорбенти взяті натуральні кукурудзяний та картопляний крохмалі.

У роботі використовували кристалічний препарат тимоли фірми – виробника BODRAS (Іспанія) та кристалічний ванілін українського виробника ПП «УКРПРОД СЕРВІС». Молекулярна маса тимоли складала 150,22, ваніліну – 152,15, вони є слабкими електролітами (відповідно рК 10,62; 7,4) і відносяться до різних класів органічних сполук (відповідно ароматичні спирти та альдегіди).

Значення коефіцієнтів ліпофільності (гідрофобності) досліджуваних ароматичних речовин розраховували за допомогою комп'ютерної програми ChemDraw 8.0. Коефіцієнт ліпофільності тимоли складав $\log P=3,37$, ваніліну - $\log P=1,26$.

Концентрацію тимоли визначали фотометричним методом згідно з методикою [9] при довжині хвилі 410нм.

Концентрацію ваніліну визначали в односантиметрових кюветах за власним поглинанням при довжині хвилі 280нм на спектрофотометрі СФ-46. Калібрування здійснювали для 5 концентрацій, які включали діапазон, що досліджувався.

Для характеристики кінетики сорбції брали наважки крохмалю по 1 г та поміщали відповідно в 50 мл 0,04% та 0,07% розчинів тимоли (1% та 0,4% розчинів ваніліну). При постійному струшуванні через кожні 40 хв відбирали по 1 мл розчину одоранту для визначення концентрації протягом 2 годин 40 хвилин.

Сорбційну активність крохмалів розраховували за такими показниками, як коефіцієнт загального зв'язування (ступінь вилучення) $R, \%$ та коефіцієнт розподілення $D, \%$, які розраховували відповідно за формулами (1, 2):

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

де: C_0 – початкова концентрація розчину тимоли, моль/л;
 C – рівноважна концентрація розчину тимоли, моль/л;
 100 – коефіцієнт перерахунку у відсотках.

Коефіцієнт розподілення розраховували за формулою 2:

$$D = \frac{R}{100 - R} \cdot \frac{V}{m} \quad (2)$$

де: R – коефіцієнт загального зв'язування, %;
 V – об'єм аналізованого розчину, мл;
 m – маса сорбенту, г.

Для побудови ізотерм сорбції створювали концентраційний ряд розчинів тимоли з концентраціями 0,07%, 0,035%, 0,0175%, 0,00875%, 0,00438% і 0,00219% та концентраційний ряд розчинів ваніліну з концентраціями 0,1%, 0,05%, 0,025%, 0,0125%, 0,00625%, 0,00313%. Потім у колби поміщали по 1 г крохмалю та додавали 50 мл розчину тимоли (ваніліну) відповідної концентрації і струшували розчини протягом 1,5 год. Одержані суспензії центрифугували та відділяли водну фазу. Відбирали з неї 1 мл розчину і визначали в ньому концентрацію тимоли (ваніліну). Для побудови ізотерми сорбції розраховували сорбцію (Γ) за формулою (3):

Біологічні науки

$$\Gamma = \frac{C_0 - C}{m} \cdot V, \quad (3)$$

де: C_0 – початкова концентрація розчину тимоли, моль/л;
 C – концентрація розчину тимоли після проведення сорбції, моль/л;
 V – об'єм розчину тимоли, взятого для проведення сорбції, мл;
 m – маса сорбенту (крохмалю), г.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати експериментального визначення загального зв'язування ваніліну і тимоли із водних розчинів (R,%) та їхніх коефіцієнтів розподілення (D) на 1 г сорбенту залежно від часу сорбції (τ) представлені на рис. 1-2 та в табл. 1.

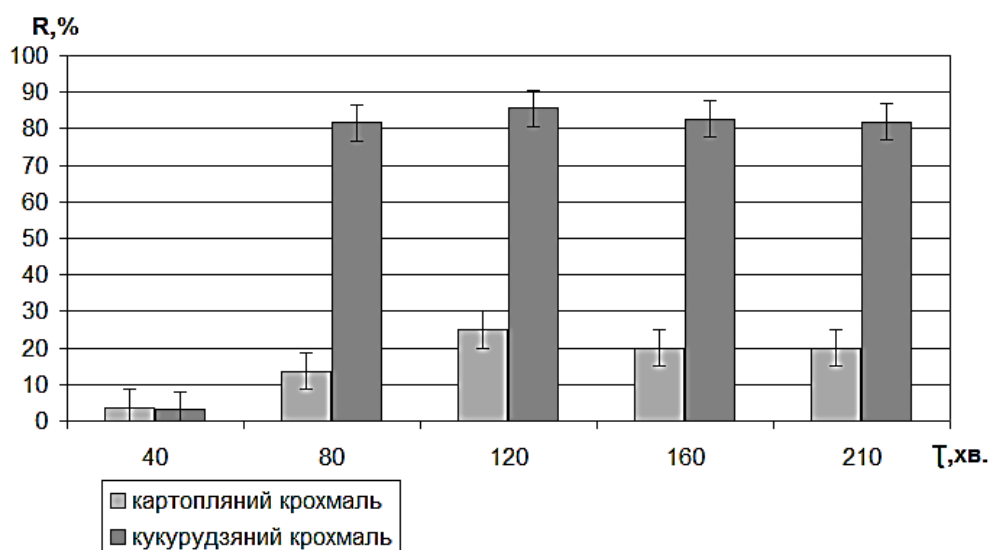


Рис. 1. Загальне зв'язування ваніліну залежно від часу сорбції.

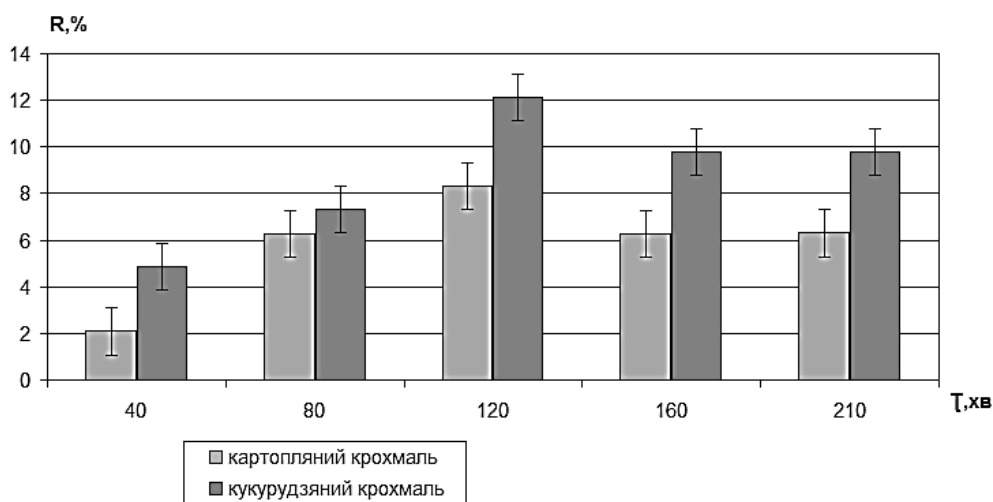


Рис. 2. Загальне зв'язування тимоли залежно від часу сорбції.

Згідно з результатами, кількість сорбованого ваніліну та тимоли зростала при збільшенні часу контакту розчину з крохмалю, досягаючи максимального значення на 120 хвилині, а далі незначно знижуючись до постійної величини. Так, на кукурудзяному крохмалі загальне зв'язування ваніліну складало 85% ($D=297,2$), загальне зв'язування тимоли – 12,12% ($D=6,9$). На картопляному крохмалі ці показники були меншими як для ваніліну – 25% ($D=16,7$), так і

для тимолу – 8,3% ($D=4,5$). Адсорбційна рівновага встановилась через 160 хвилин.

Таблиця 1 – Коефіцієнт розподілення (D) ваніліну та тимолу залежно від часу сорбції.

Тривалість сорбції, хв	Коефіцієнт розподілення, (D)			
	на картопляному крохмалі		на кукурудзяному крохмалі	
	Ванілін 0,4%	Тимол 0,07%	Ванілін 0,4%	Тимол 0,07%
1	2	3	4	5
40	1,9	1,1	1,6	2,6
80	6,8	3,3	221,7	4,0
120	16,7	4,5	297,2	6,9
160	12,5	3,3	230,9	5,4

Було встановлено, що крім часу сорбції, другим важливим фактором, що визначає кінетику поглинання досліджуваних ароматичних речовин крохмалями, є концентрація. Підвищення концентрації як для тимолу, так і ваніліну в розчині призводило до зниження швидкості сорбції (рис. 3, 4).

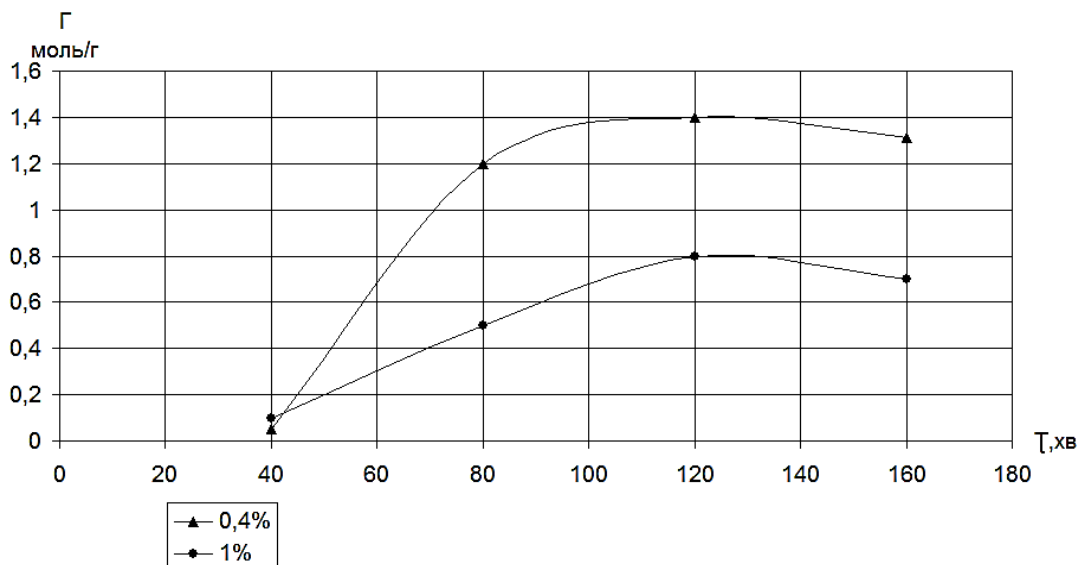


Рис. 3. Залежність швидкості сорбції від концентрації ваніліну в розчині.

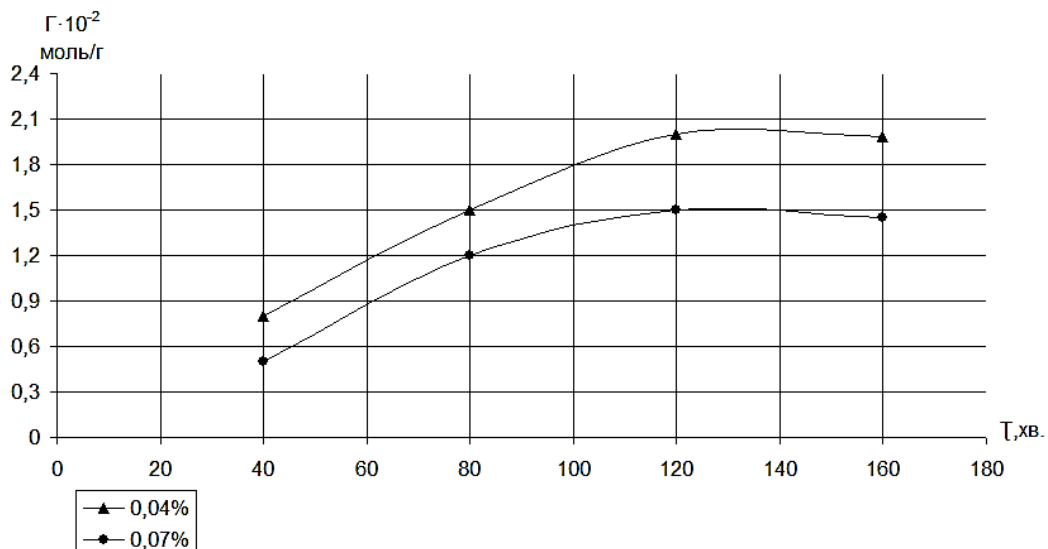


Рис. 4. Залежність швидкості сорбції від концентрації тимолу в розчині.

На основі залежності швидкості сорбції від концентрації можна припустити, що при зростанні концентрації ваніліну до 1% та тимолу до 0,07% лімітуючою стадією сорбції є дифузія.

Для термодинамічної характеристики процесів сорбції ваніліну та тимолу із водних розчинів були побудовані ізотерми в координатах: концентрація сорбованого ароматизатора (Γ , моль на 1г сорбенту) – рівноважна концентрація ароматизатора (C , моль/л) (рис. 5, 6).

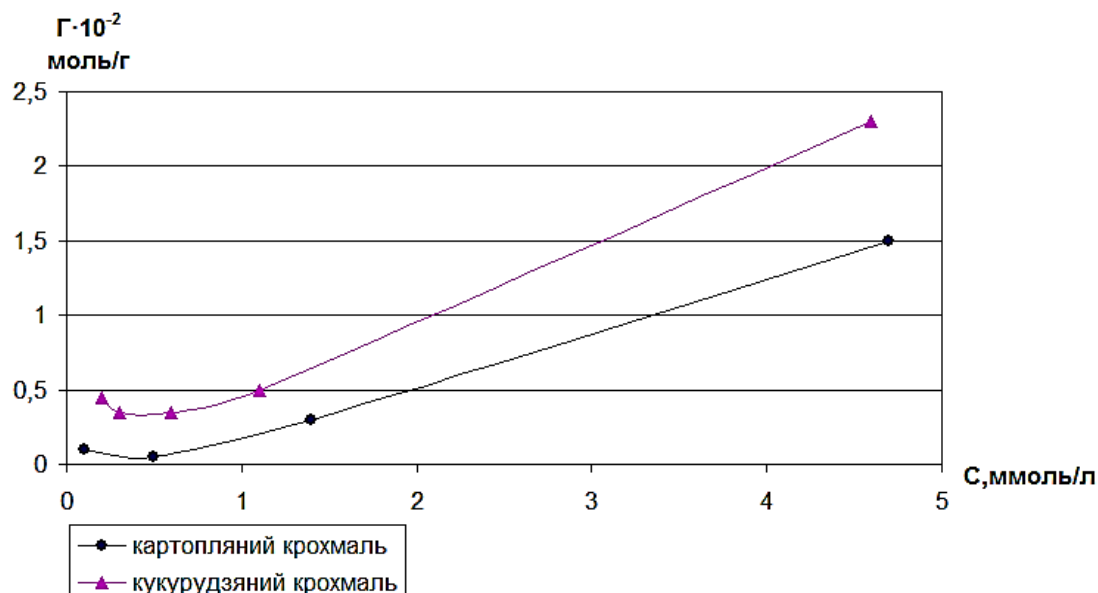


Рис. 5. Ізотерми сорбції тимолу кукурудзяним та картопляним крохмалем

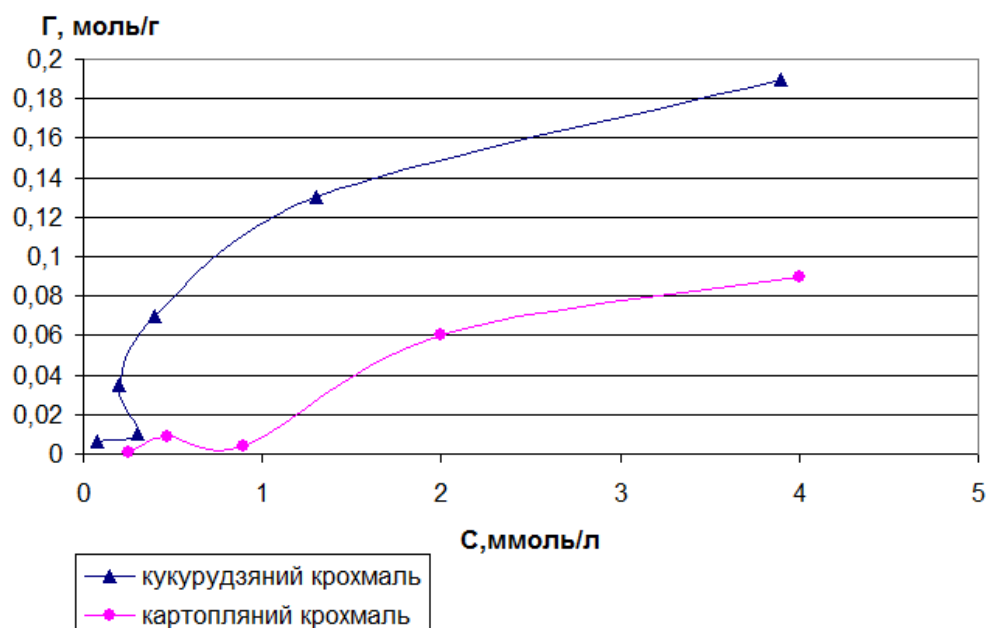


Рис. 6. Ізотерми сорбції ваніліну кукурудзяним та картопляним крохмалем

Форми ізотерм залежали від ступеня зв'язування досліджуваних ароматичних речовин. Так, для кукурудзяного крохмалю, де зв'язування ваніліну досягло максимального значення ($R=85,6\%$), форма ізотерми S-подібна. На картопляному крохмалі зв'язування ваніліну було в 3,5 разу меншим, але спорідненість зоставалась між ними достатньо високою, про що свідчить також S-подібна форма ізотерми, але меншої крутизни.

У випадку тимолу як на кукурудзяному, так і на картопляному крохмалях зв'язування було низьким (у середньому в 7 разів), про що свідчить увігнута форма ізотерми сорбції в обох

випадках. Тип функціональної групи в ароматичній сполуці мав основний вплив на ступінь зв'язування. Слабо поляризоване бензольне кільце тимолу і ваніліну переважно адсорбується із розчинів на гідрофобній поверхні гранул суспензії крохмалю за рахунок, в основному, гідрофобної взаємодії. У зв'язку з тим, що гідрофобність тимолу у 2,6 рази більше ніж у ваніліну, саме тимол повинен мати достатньо високу спорідненість до гідрофобної поверхні гранул нативних крохмалів і як наслідок – максимально високі показники сорбції. Але плоска форма ароматичного кільця має недостатньо велике число контактів з гідрофобними молекулами крохмалю, що, можливо, і призводить до низьких показників сорбції у випадку тимолу. Сорбція за рахунок водневих зв'язків між ОН-групами тимолу та ОН-групами крохмалю теж незначна, що може бути пояснено конкуренцією тимолу з водою, яка також може утворювати водневі зв'язки з ОН-групами крохмалю.

Спорідненість між ваніліном і крохмалю набагато більша за рахунок появи в молекулі ваніліну альдегідної та метоксигрупи, що пояснює високий відсоток його зв'язування та S-подібну форму ізотерми сорбції. У цьому випадку, основний вклад в сорбцію вносять водневі зв'язки між альдегідною групою ваніліну та ОН-групами крохмалю. Більш високі показники сорбції як у випадку ваніліну, так і тимолу на кукурудзяному крохмалі можуть бути пояснені наявністю великої кількості мікропор в гранулах саме цього сорту крохмалю.

Перспективою подальшого дослідження є вивчення впливу структури ароматоутворюючих речовин на механізм їх сорбції різними нативними крохмалю.

ВИСНОВКИ

1. Експериментально встановлено, що тип функціональної групи ароматизаторів здійснює основний вклад в ступінь зв'язування цих речовин із крохмалю.
2. Підтверджено, що технологічно найбільш перспективною основою для створення ароматизаторів є кукурудзяний крохмаль.
3. Експериментально встановлено, що зменшення впливу дифузії на процесі сорбції досягається шляхом зменшення концентрації ваніліну в розчині до 0,4%, а тимолу – 0,04%.

ЛІТЕРАТУРА

1. Андриенков В.А. Связывание компонентов эфирных масел различными нативными крахмалами / В.А. Андриенков, А.Н. Полшков, Т.А. Мишарина // Пищевая промышленность. – 2001. – № 10. – С. 63-65.
2. Мишарина Т.А. Газохроматографическое определение сорбции ароматообразующих веществ криогубками крахмала / Т.А. Мишарина, Р.В. Головня // Известия РАН. – 1998. – № 2. – С. 310-313.
3. Связывание ароматических соединений полисахаридами кукурузного крахмала / [Крикунова Н.И., Теренина М.Б., Ручкина Е.Л., и др.] // Прикладная биохимия и микробиология. – 2006. – Т. 42. – № 3. – С. 379-382.
4. Состав летучих компонентов белых грибов и вешенки / [Мишарина Т.А., Мухутдинова С.М., Жарикова Г.Г. и др.] // Прикладная биохимия и микробиология. – 2009. – Т. 45. – № 2. – С. 207-213.
5. Теренина М.Б. Связывание компонентов смеси эфирных масел криотекстуратами кукурузного крахмала / М.Б. Теренина, Т.А. Мишарина // Прикладная биохимия и микробиология. – 2005. – Т. 41. – № 4. – С. 463-469.
6. Филатова А.Г. Анализ микроструктуры водных крахмальных систем методами электронной микроскопии: дис.... кандидата хим. наук: 02.00.02 / Филатова Анна Григорьевна. – М., 2000. – 95 с.
7. Лашко Н.П. Сорбція ароматоутворюючих речовин на біополімерних матрицях / Н.П. Лашко, Ю.В. Єгорова // Вісник Запорізького національного університету.

Біологічні науки – 2013. – № 1. – С. 129-134.

8. Лашко Н.П. Зв'язування ароматоутворюючих речовин простими та наповненими драглями желатину / Н.П. Лашко, Т.А. Гасанова // Вісник Запорізького національного університету. Біологічні науки. – 2014. – № 2. – С. 236-244.
9. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений / И.М. Коренман. – М. : Химия, 1980. – 488 с.

REFERENCES

1. Andrienkov V.A. Svjazyvanie komponentov jefirnyh masel razlichnymi nativnymi krahmalami / V.A. Andrienkov, A.N. Polshkov, T.A. Misharina // Pishhevaja promyshlennost'. – 2001. – № 10. – S. 63-65.
2. Misharina T.A. Gazohromatograficheskoe opredelenie sorbcii aromatoobrazujushhijh veshhestv kriogubkami krahmala / T.A. Misharina, R.V. Golovnja // Izvestija RAN. – 1998. – № 2. – S. 310-313.
3. Svjazyvanie aromaticeskijh soedinenij polisaharidami kukuruznogo krahmala / [Krikunova N.I., Terenina M.B., Ruchkina E.L., i dr.] // Prikladnaja biohimija i mikrobiologija. – 2006. – T. 42. – № 3. – S. 379-382.
4. Sostav letuchijh komponentov belyh gribov i veshenki / [Misharina T.A., Muhutdinova S.M., Zharikova G.G., i dr.] // Prikladnaja biohimija i mikrobiologija. – 2009. – T. 45. – № 2. – S. 207-213.
5. Terenina M.B. Svjazyvanie komponentov smesi jefirnyh masel krioteksturatami kukuruznogo krahmala / M.B. Terenina, T.A. Misharina // Prikladnaja biohimija i mikrobiologija. – 2005. – T. 41. – № 4. – S. 463-469.
6. Filatova A.G. Analiz mikrostruktury vodnyh krahmal'nyh sistem metodami jelektronnoj mikroskopii: dis.... kandidata him. nauk: 02.00.02 / Filatova Anna Grigor'evna. – M., 2000. – 95 s.
7. Lashko N.P. Sorbcija aromatoutvorjuchijh rehovin na biopolimernih matricjah / N.P. Lashko, Ju.V. Yegorova // Visnik Zaporiz'kogo nacional'nogo universitetu. Biologichni nauki – 2013. – № 1. – S. 129-134.
8. Lashko N.P. Zv'jazuvannja aromatoutvorjuchijh rehovin prostimi ta napovnenimi dragljami zhelatynu / N.P. Lashko, T.A. Gasanova // Visnik Zaporiz'kogo nacional'nogo universitetu. Biologichni nauki. – 2014. – № 2. – S. 236-244.
9. Korenman I.M. Fotometricheskij analiz. Metody opredelenija organicheskijh soedinenij / Korenman I.M. – M. : Himija, 1980. – 488 s.