

# У С П Е Х И Х И М И И

т. XXXIII

1964

Вып. 7

УДК 612.39 : 543.5

## ХИМИЯ ЗАПАХА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

*P. В. Головня, Г. А. Миронов и С. Д. Соколов*

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	816
II. Методы выделения и идентификации . . . . .	817
III. Запах молока и молочных продуктов . . . . .	819
1. Молоко, сливки, масло . . . . .	819
2. Сыр . . . . .	827
IV. Запах хлеба . . . . .	837
V. Запах какао и кофе . . . . .	840
VI. Запах мясных и рыбных продуктов . . . . .	844

### I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы возникла и интенсивно развивается новая область химии — химия запаха пищевых продуктов.

В данном обзоре предполагается рассмотреть основные направления работ в этой области химии с 1956 по 1961 г. на примере запаха некоторых продуктов питания — мяса, рыбы \*, хлеба, молока и молочных продуктов, какао и кофе.

В настоящее время первостепенной задачей в химии запаха является изучение взаимосвязи запаха с физико-химической природой вещества и создание на этой основе теории, объясняющей механизм взаимодействия веществ с органами обоняния. Теория запаха позволит осуществить направленный «синтез» аромата пищевых продуктов и поможет создать объективный анализатор запаха. Такой анализатор найдет широкое применение не только в пищевой промышленности и промышленности душистых веществ, но и в химии как более совершенный метод анализа летучих соединений. В медицине он может быть использован как чувствительный диагностический аппарат различных заболеваний, связанных с нарушением обмена веществ.

Исследования в химии запаха должны также помочь решить ряд важнейших практических проблем пищевой промышленности и, в первую очередь, обеспечить сохранение первоначального запаха продажных пищевых продуктов, предупреждение нежелательных привкусов, сокращение сроков созревания и предотвращение процессов старения.

Особое значение для пищевой промышленности имеет создание ароматических смесей, имитирующих запах природных продуктов питания. В будущем синтетические композиции пищевых ароматов приобретут особую актуальность в связи с синтезом искусственной пищи.

Решение перечисленных выше задач требует объединенных усилий химиков, физиологов, микробиологов и пищевиков-технологов.

\* Раздел «Запах мясных и рыбных продуктов» написан С. Д. Соколовым.

Быстрое развитие химии запаха тормозится отсутствием совершенных методов анализа. До сих пор наши органы обоняния являются не-превзойденными анализаторами, с которыми пока не могут конкурировать самые совершенные методы анализа. Человек, например, способен различать ванилин в концентрации  $1 \cdot 10^{-14}$  частей. Дополнительные трудности при исследовании запаха пищевых продуктов возникают в связи с тем, что запах и вкус пищи тесно связаны между собой, их трудно разделить, особенно для продуктов со слабо выраженным вкусом и слабым ароматом, который ощущается только в процессе потребления. Анализ запаха продуктов питания осложнен тем, что запах связан с наличием ничтожных количеств смеси летучих веществ. Так, например, 1 кг сыра содержит 1—2 мг вещества, ответственного за его аромат. Кроме того, ароматическая смесь, сообщающая запах пищевым продуктам, представляет собой многокомпонентную композицию, содержащую иногда до 70 летучих веществ. Естественно поэтому, что основные успехи в химии запаха были сделаны за последние 5 лет и связаны, главным образом, с применением различных видов хроматографии, особенно газовой хроматографии. Изучение запаха пищевых продуктов потребовало специфических методов выделения и идентификации летучих веществ, ответственных за запах.

## II. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И ИДЕНТИФИКАЦИИ

*Методы выделения.* Для отделения пахучих начал от основной массы пищевого продукта чаще всего применяют перегонку с паром в токе азота при давлении 1—2 мм рт. ст. и температуре 35—40°<sup>1-5</sup>. Иногда ароматические вещества отгоняют в глубоком вакууме ( $10^{-5}$ — $10^{-6}$  мм рт. ст.) при помощи пленочного испарителя в том же температурном интервале. Дистиллят улавливают системой ловушек, охлаждаемых от —10 до —180°<sup>6-10</sup>. Используя описанные выше методы концентрирования, необходимо учитывать возможность изменения состава ароматической композиции при нагревании пищевого продукта.

Иногда для выделения ароматических веществ применяют центрифugирование<sup>11</sup> или многократную экстракцию системой растворителей<sup>12</sup>. При использовании последнего метода необходимо иметь в виду возможность потери легколетучих веществ, а также опасность загрязнения микропримесями, которые могут содержаться в растворителе.

Полученное в результате концентрирования масло, содержащее аромат пищевого продукта, далее подвергают разделению на различные классы веществ с последующей идентификацией отдельных компонентов.

*б. Методы идентификации.* Для идентификации веществ, ответственных за аромат пищевого продукта, могут быть применены любые физические и химические методы, позволяющие определять небольшие количества в сложной смеси. Наибольшее распространение в последние годы получили различные виды хроматографии. Так, например, для разделения карбонильных соединений, входящих в состав запаха всех пищевых продуктов, разработаны методы хроматографирования их 2,4-динитрофенилгидразонов на бумаге<sup>5, 6, 13, 14, 15</sup>, в тонком слое<sup>16</sup>, на колонках с различными адсорбентами<sup>17-19</sup>. Из 2,4-динитрофенилгидразонов карбонильные соединения регенерируют кипячением с левулиновой или  $\alpha$ -кетоглутаровой<sup>20, 21</sup> кислотами.

Наиболее часто для анализа компонентов запаха используют газовую хроматографию. Преимущественное применение газовой хроматографии прежде всего связано с ее высокой чувствительностью. Современные хроматографы могут определять  $10^{-13}$  моля вещества. Такая чувствительность в некоторых случаях позволяет избежать стадию

предварительного концентрирования запаха<sup>22, 23</sup>. Кроме того, высокая разрешающая способность газовых хроматографов (до нескольких десятков тысяч теоретических тарелок) и применение стационарных фаз различной селективности дают возможность анализировать компоненты запаха без предварительного разделения на отдельные классы веществ, а также определять количественное соотношение этих компонентов. В последнее время анализ при помощи газовой хроматографии часто сочетается с масс-спектрометрией и спектральными методами анализа<sup>9, 22-26</sup>. Присутствие вещества в смеси считается доказанным без специального выделения, если оно имеет время удерживания, характерное для такого же заведомо синтезированного вещества, идентичный ИК спектр и тот же масс-спектр.

При анализе запахов методом газовой хроматографии необходимо учитывать возможности и ограничения различных типов детекторов, применяемых для этой цели.

Недавно Баттери и Тераниши<sup>22</sup> специально изучили эффективность различных типов детекторов для анализа запахов пищевых продуктов без предварительной стадии концентрирования. Они анализировали пробы паров, взятых над поверхностью пищевых продуктов. Было показано, что чувствительность детекторов по теплопроводности резко падает из-за присутствия паров воды в аромате пищевых продуктов. Влага не снижает чувствительности пламенно-ионизационных детекторов. Но недостатком их является нечувствительность к сероводороду и слабая чувствительность к сернистым соединениям<sup>8</sup>. Кроме того, эффективность большинства стандартных хроматографов с пламенно-ионизационными детекторами снижается в связи с тем, что идентификация веществ производится только по времени удерживания. Комбинация с масс-спектрометрическим и спектроскопическим методами анализа становится невозможной вследствие сжигания вещества в детекторе.

По данным Баттери и Тераниши, при анализе безводных смесей наилучшие результаты дают аргонные ионизационные детекторы с  $\beta$ -излучателем Sr<sup>90</sup><sup>27, 28</sup>. Детекторы с  $\beta$ -излучателями Pm<sup>147</sup><sup>29</sup> и радий-Д, а также детектор с  $\alpha$ -излучателем Ra<sup>226</sup><sup>30</sup> оказались в 2—3 раза менее чувствительными. Несмотря на то, что чувствительность аргонного  $\beta$ -ионизационного детектора несколько снижается при введении паров воды, он с успехом может быть применен для анализа соединений, содержащих серу. В 1961 г. этот детектор был использован для анализа сернистых соединений в запахе капусты без стадии предварительной концентрации<sup>9</sup>.

Видимо, наиболее перспективным для анализа запаха будет хроматограф полупрепартивного типа, снабженный устройством для температурного программирования, с  $\beta$ -ионизационным детектором, через который проходит только часть (~5%) основного потока анализируемого газа. Автоматическое температурное программирование значительно облегчает проведение анализа, поскольку вещества, ответственные за аромат, кипят в широком интервале температур. Такой хроматограф позволит одновременно анализировать компоненты запаха масс-спектрометрическим и спектроскопическим методами.

Для более полного разделения и идентификации веществ, входящих в состав ароматических смесей, при помощи газовой хроматографии обычно применяют несколько колонок со стационарными фазами различной полярности. В качестве неполярных фаз используют апиезоновые и силиконовые вакуумные смазки, в качестве полярных — полигликоли и их эфиры.

Газовая хроматография открыла новые богатые возможности при изучении химического состава запаха пищевых продуктов, но все же опыт работы последних лет показывает, что чувствительность даже са-

мых лучших хроматографов все еще недостаточна для определения качественного и количественного состава ароматических связей.

В настоящее время нельзя назвать ни одного пищевого продукта, для которого полностью была бы определена композиция веществ, ответственных за его аромат. Необходимо дальнейшее усовершенствование методов анализа для успешного развития химии запаха пищевых продуктов.

### III. ЗАПАХ МОЛОКА И МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

#### 1. Молоко, сливки, масло

**Привкусы.** Изучение аромата молока и молочных продуктов стимулировалось в первую очередь необходимостью выяснения причин пороков вкуса этих пищевых продуктов с целью их устранения. Большое число работ посвящено исследованию наиболее часто встречающегося порока молочных продуктов — «окисленного» привкуса<sup>4, 31-37</sup>. «Окисленный» привкус молока, сливок и сливочного масла возникает в результате самоокисления молочного жира. На различной стадии окисления привкусы называются по-разному. Начальные стадии окисления обычно характеризуются «картонным», «маслянистым», «олифовым» и «огуречным» привкусами, на более поздней стадии возникает «грибной», «салистый», «рыбный» и, наконец, «металлический» привкус молока и молочных продуктов. Особенно быстро эти привкусы появляются при освещении молочных продуктов светом. Присутствие меди<sup>\*</sup> также резко увеличивает скорость реакции окисления<sup>38</sup>. Механизм каталитического действия металлов переменной валентности на процессы окисления жиров был подробно изучен в последние годы<sup>40</sup>.

ТАБЛИЦА I

Процентное содержание карбонильных соединений в запахе свежего и окисленного молочного жира \*

Карбонильные соединения	Жир, имеющ. «салистый» привкус	Жир, имеющ. «рыбный» привкус	Свежий жир	Карбонильные соединения	Жир, имеющ. «салистый» привкус	Жир, имеющ. «рыбный» привкус	Свежий жир
C <sub>1</sub> + C <sub>2</sub> -аль	32,47		0,7	C <sub>11</sub> -ОН			0,43
C <sub>2</sub> -аль	5,04		0,07	C <sub>12</sub> -ОН	4,01		
C <sub>1</sub> -аль	1,41			C <sub>15</sub> -ОН			
C <sub>6</sub> -аль	9,96	4,0		C <sub>3</sub> -еналь			
C <sub>6</sub> -аль	9,23	25,0	0,14	C <sub>1</sub> -еналь	0,42		
C <sub>7</sub> -аль	18,80	20,0	0,16	C <sub>5</sub> -еналь	1,46	3,0	0,07
C <sub>6</sub> -аль	3,28	1,0		C <sub>6</sub> -еналь	0,38	4,0	
C <sub>9</sub> -аль	2,70	5,0	0,07	C <sub>7</sub> -еналь	1,91	3,0	
C <sub>10</sub> -аль	1,82	1,0	0,18	C <sub>8</sub> -еналь	0,66	2,0	
C <sub>3</sub> -ОН				C <sub>9</sub> -еналь	4,18	5,0	0,06
C <sub>5</sub> -ОН				C <sub>10</sub> -еналь	1,28		
C <sub>7</sub> -ОН				C <sub>11</sub> -еналь			
C <sub>8</sub> -ОН				C <sub>7</sub> -диен-2-4-аль			8,0

\* Некоторые соединения, приведенные в таблице, не определены количественно.

В результате исследований «окисленного» привкуса молока и молочных продуктов было установлено, что основными компонентами, сообщающими этот привкус, являются карбонильные соединения. Для воспроизведения «окисленного» привкуса молочных продуктов необходимо наличие всего комплекса насыщенных и ненасыщенных карбонильных соединений, получающихся в результате окисления. Различные

\* Содержание меди в молоке колеблется от 0 до 128  $\mu/\text{л}$ <sup>39</sup>.

оттенки привкусам придает избыточное содержание одного или нескольких карбонильных соединений.

Дей и Лилярд<sup>4, 41</sup> провели сравнение состава карбонильных соединений в свежем и окисленном молочном жире. Полученные данные приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что в состав аромата молочного жира входит, по крайней мере, 27 карбонильных соединений: нормальные альдегиды от  $C_1$  до  $C_{10}$ ,  $\alpha$ -непредельные альдегиды от  $C_3$  до  $C_{11}$ , метилкетоны от  $C_3$  до  $C_{15}$  и гептадиен-2,4-аль. С увеличением глубины окисления растет количество непредельных карбонильных соединений. Например, в молочном жире, обладающем «рыбным» привкусом, возникающим на более глубокой стадии окисления, содержится больше непредельных альдегидов и, особенно, гептадиен-2,4-аля.

ТАБЛИЦА 2

**Вещества, вызывающие различные привкусы в молоке и молочных продуктах**

№№ п. п.	Привкусы *	Вещества, вызывающие привкус	Ссылки на литературу
1	«Картонный» и «са-листый»	<i>n</i> -Октаналь, октен-2-аль, <i>n</i> -нонаналь, гептадиен-2,4-аль, ноцен-2-аль, ундеканаль **	34, 35, 40
2	«Маслянистый»	<i>n</i> -Пентаналь, <i>n</i> -гексаналь, <i>n</i> -гептанааль, гексен-2-аль, пентадиен-2,4-аль, декадиен-2,4-аль	42—44
3	«Олифовый»	<i>n</i> -Бутаналь, <i>n</i> -пентанааль, пентен-2-аль	45, 46
4	«Грибной»	Амилвинилкетон, гептанол-2	47
5	«Огуречный»	Ношен-2-аль	48
6	«Металлический»	Амилвинилкетон	47
7	«Солнечный»	Метиониналь	12, 49—52
8	«Злаковый»	5-Оксиметилфурфурол, фурфурол изобутаналь, изопентанааль, 5-метилфурфурол	53, 54
9	«Ацетоновый»	Ацетон, ацетоуксусная кислота, $\beta$ -оксимасляная кислота	55, 56
10	«Солодовый»	Изовалериановый альдегид	37, 57—60
11	«Кокосовый»	$\delta$ -Декалактон, $\delta$ -додекалактон	12, 61—63
12	«Горький»	Монобутирин, дибутирин	64

\* 1—6—привкусы, возникающие при самоокислении молочного жира, молока и молочных продуктов, 7—12—прочие привкусы, не связанные с самоокислением молочного жира.

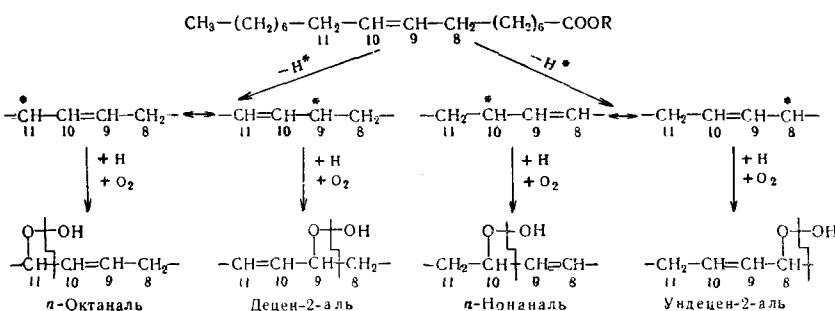
\*\* Один ундеканаль придает молоку «травянистый» запах.

В табл. 2 приведены различные привкусы окисленного молочного жира, которые возникают при избыточном содержании одного или нескольких карбонильных соединений на общем фоне карбонильных соединений аромата свежего молочного жира.

Эль-Негоми с сотрудниками<sup>40</sup> синтезировали алкадиен-2,4-али от  $C_5$  до  $C_{10}$  и определили запах, который эти альдегиды сообщают молоку. Алкадиенали  $C_7$ ,  $C_8$ ,  $C_9$  и  $C_{10}$  сообщали молоку «маслянистый» привкус. Интересно, что этот порог запаха возникает при добавлении диеналей  $C_7$ — $C_{10}$  не сразу, а через некоторое время, иногда через 5 минут. Аналогичное явление отмечал и Петтон<sup>42</sup>, вызывавший «маслянистый» привкус у молока добавлением  $1 \cdot 10^{-6}$  частей декадиен-2,4-аля. Появление этого привкуса, возможно, вызвано взаимодействием диеналей с какими-либо составляющими молока, так как вода не приобретает «маслянистый» привкус при добавлении  $C_7$ — $C_{10}$ -диеналей. По мнению Гофмана<sup>65</sup>, «маслянистый» привкус может также зависеть от распределения диенала в различных фазах молока. Не исключено также, что какое-то значение имеет пространственная структура диеналей. Синтетические диенали имеют «транс-транс»-форму, тогда как диенали, выделенные из молочного жира, содержат наряду с «транс-транс»- еще и «цикло-транс»-форму. Недавно Стак и Фосс<sup>47</sup> показали, что «металлический» привкус молока вызывается добавлением  $1 \cdot 10^{-8}$  частей амилви-

нилкетона. Дегустационная проверка подтвердила наличие типичного «металлического» привкуса. При добавлении к молоку амилвинилкетона в количестве, близком к порогу запаха, возникает «грибной» привкус, в снятом молоке привкус близок к «картонному». Был установлен также порог для масла и воды, равный, соответственно,  $1 \cdot 10^{-9}$  и  $1 \cdot 10^{-10}$  частей амилвинилкетона.

В настоящее время можно считать твердо установленным, что непредельные кислоты (олеиновая, линолевая, линоленовая и др.), входящие в состав молочного жира, могут быть предшественниками предельных и непредельных карбонильных соединений. Недавно экспериментально было подтверждено, что продукты окисления линолеата и линолената сообщают молоку окисленный привкус<sup>66</sup>. Схему образования карбонильных соединений при окислении олеата можно представить следующим образом:



Механизм окисления жиров в свете цепной теории подробно рассмотрен в недавно изданной монографии<sup>67</sup> Эмануэля и Лясковской, где освещены также вопросы ингибирования реакции самоокисления жиров и дан список антиоксидантов, применяемых в разных странах для предохранения жиро содержащих пищевых продуктов. Для предохранения молока и сливок от возникновения «окисленного» привкуса и увеличения сроков их хранения недавно было предложено использовать гентизат натрия (Na-соль 2,5-диоксибензойной кислоты)<sup>68</sup>. Добавление 0,004% гентизата натрия позволяет сохранять сливки и молоко при  $-23^\circ$  в течение 6 месяцев даже при наличии в молочных продуктах меди. Вещества, ответственные за появление привкусов, не связанных с самоокислением молочного жира, приведены в табл. 2.

Возникновение «злакового» запаха (запаха «жареного зерна») происходит при длительном кипячении молока. Чаще всего этот запах присущ сухому молоку. Базет и Кини<sup>53, 54</sup>, исследуя запах молока со «злаковым» привкусом, идентифицировали ряд летучих карбонильных соединений и определили количественное содержание некоторых из них. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что в отличие от свежего молочного жира в обезжиренном сухом молоке, имеющем «злаковый» запах, дополнительно присутствуют изомасляный, изовалериановый альдегиды, фурфурол, 5-метилфурфурол и 5-оксиметилфурфурол. По-видимому, основную роль играет 5-оксиметилфурфурол.

Кини удалось воспроизвести злаковый запах добавлением 5-микромолей 5-оксиметилфурфурола к литру молока<sup>54</sup>. Им было высказано весьма вероятное предположение, что 5-оксиметилфурфурол, фурфурол и метилфурфурол образуются в результате реакции Майара между лактозой и аминокислотами молока.

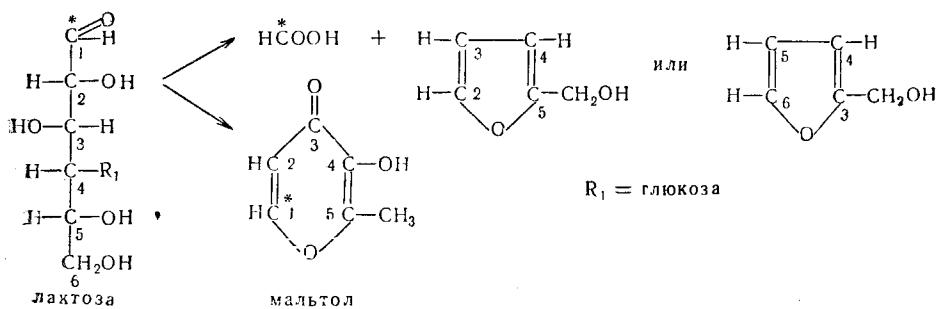
Первые данные о роли реакции Майара в химических превращениях органических веществ молока под влиянием термической обработки

ТАБЛИЦА 3

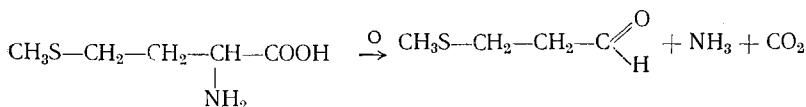
**Карбонильные соединения, выделенные из обезжиренного сухого молока со «злаковым» запахом**

Карбонильные соединения	мкг/л молока	Карбонильные соединения	мкг/л молока
Изомасляный альдегид	0,33	Формальдегид	1,92
Изовалериановый альдегид	0,17	Уксусный альдегид	11,90
Гексаналь	0,38	Ацетон	7,20
Гептаналь	0,23	Фурфурол	цис-2,38 <i>транс</i> -1,20
Октаналь	0,17	Бутанон	0,21
Нонаналь	0,46	5-Метилфурфурол	
Додеканаль	2,82	5-Оксиметилфурфурол	

были получены Петтоном<sup>69-72</sup>. Он показал, что при нагревании молока из лактозы-1 — C<sub>14</sub> в присутствии протеинов молока образуются меченные мальтол и муравьиная кислота и немеченный фурфуриловый спирт. Петтоном была предложена следующая схема образования этих веществ:



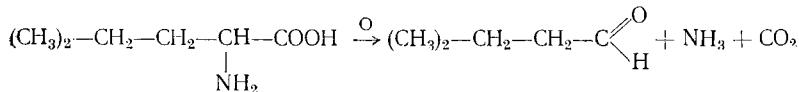
Причина «солнечного» привкуса, как показал Петтон<sup>49</sup>, заключается в накоплении в молоке метионаля. Этот привкус приобретает молоко при освещении солнечным светом. Метиональ получается в результате окисления метионина, содержащегося в казеине молока.



Образованию метионаля способствует присутствие в молоке рибофлавина. При добавлении к молоку 5 · 10<sup>-8</sup> частей метионаля возникает типичный «солнечный» запах.

Избыточное содержание ряда веществ, вызывающих в молоке «ацитоновый» привкус (см. табл. 2), возникает как в результате жизнедеятельности микроорганизмов кишечной группы (Bact. cloacal), так и при заболевании коров кетозом<sup>53, 54</sup>.

«Солодовый» привкус молоку и молочным продуктам сообщает изовалериановый альдегид<sup>37, 57-60</sup>, который образуется, как предполагают, при микробиологическом брожении лейцина:



Частым пороком молока и молочных продуктов является горький вкус. При исследовании причин появления этого вкуса в молочных продуктах выяснилось, что горький жир содержит в 4—5 раз больше свободных гидроксильных групп, чем свежий. Лунгрен и Сторгардс считают, что горький вкус сообщают молоку и молочным продуктам моно-бутирин и дибутирин, которые им удалось выделить<sup>64</sup>.

Привкус «кокосового масла» встречается в молоке, сливках и, особенно, в масле. В результате работ Петтона с сотрудниками<sup>49—51</sup> было установлено, что этот привкус молоко и молочные продукты приобретали при избыточном содержании  $\delta$ -декалактона и  $\delta$ -додекалактона. Порог запаха  $\delta$ -декалактона в молоке равен  $1 \cdot 10^{-6}$  частей. Петтон отмечает, что в свежем, не кипяченом молоке этих лактонов нет, они появляются только в результате термической обработки молока и сливок.

Петтон<sup>12</sup> выяснил также причину порока вкуса молока, подвергшегося  $\gamma$ -облучению. Ответственными за дефект запаха оказались ацетальдегид, метилмеркаптан, метилсульфид и метилдисульфид.

На основании рассмотренных работ можно считать установленным, что за привкус молока и молочных продуктов бывают ответственны чаще всего не одно, а несколько веществ, причем запах сильно зависит от концентрации этих веществ и свойств среды, в которую они добавлены. Некоторое подтверждение этому дают интересные данные, полученные Петтоном и Джозефсоном при определении порога запаха некоторых летучих соединений, входящих в состав аромата молока и молочных продуктов<sup>73</sup>. Результаты, полученные ими, приведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4  
Порог запаха для некоторых соединений в различных средах

Соединение	Снятое молоко	Порог, мг/л	Запах
Масляная кислота	Молоко	25	Прогорклое молоко
Капроновая кислота	Молоко	14	То же
Ацетальдегид	Снятое молоко	1,3	Горелый, солодовый
Ацетон	То же	500	Химический, медицинский
Бутанон	»	50	Прокисший, ферментативный
Метионин	»	0,05	Бульонный
Метилдисульфид	»	0,021	Гнилостный, горелый
Диметилсульфид	Вода	0,012	Солодовый, коровий
Метилмеркаптан	Вода	0,002	Вареной капусты

Из данных табл. 4 видно, что, например, метионин в количестве 0,05 мг/л сообщает снятому молоку бульонный запах. Как уже указывалось ранее, добавление того же количества метионина к цельному молоку вызывает «солнечный» привкус. Сам метионин имеет запах сырой тыквы. К сожалению, в ряде случаев отсутствие надежных объективных оценок запаха затрудняет анализ литературных данных.

*Запах молока, сливок и сливочного масла.* В процессе изучения пороков вкуса молока и молочных продуктов был накоплен большой материал, позволяющий судить о количественном составе летучих веществ, придающих аромат свежему молоку и молочным продуктам. В ароматическую композицию молока и молочных продуктов входят альдегиды, метилалкилкетоны, кислоты, лактоны, амины и сернистые соединения. В настоящее время интенсивно ведутся работы по количественному определению каждого компонента. В табл. 5 сведены данные о качественном составе ароматической композиции молока и молочных продуктов, полученные рядом исследователей в последние годы.

ТАБЛИЦА 5

## Вещества, найденные в ароматической композиции молока и молочных продуктов

Класс хим. соед.	Вещества			Ссылки на литературу
Альдегиды	Формальдегид Уксусный альдегид Пропаналь Пентаналь Гексаналь	Октаналь Нонаналь Деканаль * Изобутаналь Изопентанааль	Пентен-2-аль Нонен-2-аль Гептадиен-2,4-аль Фурфурол Бензальдегид	74—79
Кетоны-2	Ацетон Бутанон Пентанон	Гексанон Нонанон Ундеканон	Тридеканон Пентадеканон	4,78, 80—82
Кислоты	Муравьиная Уксусная Пропионовая Масляная Капроновая	Каприловая Каприновая Лауриновая Тридекановая * Миристиновая	Пентадекановая * Пальмитиновая Маргариновая Стеариновая	74,83,84
Амины	Аммиак Метиламин	Этиламин Бутиламин	Диэтиламин Пирролидин *	85—87
Сернистые соединения	Метилмеркаптан Метилсульфид	Диметилсульфид Сероводород	Метиональ	12,81,88
Лактоны	δ-Декалактон	δ-Додекалактон		12,89
Полифункциональные соединения	Диацетил	Ацетоин		87,90—96

\* Присутствие этих соединений пока нельзя считать твердо установленным.

Из табл. 5 видно, что в аромате молока и молочных продуктов содержатся все насыщенные альдегиды с прямой цепью от  $C_1$  до  $C_{10}$ , за исключением масляного альдегида. Кроме того, сюда входят изомасляный и изовалериановый альдегиды, гептадиен-2,4-аль, пентен-2-аль, нонен-2-аль, фурфурол и бензальдегид.

Как видно из табл. 5, существенной частью композиции, ответственной за запах молока и молочных продуктов, являются неразветвленные метилкетоны с нечетным числом углеродных атомов от ацетона до пентадеканона, и лишь два кетона — бутанон и гексанон — имеют четное число углеродных атомов. Количественное содержание некоторых альдегидов и кетонов в молочном жире, по данным Дея и Лилларда<sup>4</sup>, было приведено в табл. 1.

В 1962 г. Петтон с сотрудниками определили количество некоторых карбонильных соединений, найденных в запахе нагретых сливок и молока<sup>79</sup>. Полученные ими данные приведены в табл. 6.

Петтон также показал<sup>78</sup>, что с увеличением времени нагревания молока и сливок количество карбонильных соединений растет; например, количество гептакона при нагревании увеличилось в несколько сотен раз.

В состав летучих компонентов аромата молока и молочных продуктов входят все насыщенные неразветвленные кислоты от муравьиной до миристиновой, за исключением валериановой, эантовой и пеларгоновой (см. табл. 5). Муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная и капроновая кислоты содержатся в молоке в свободном состоянии. Недавно было установлено, что в 1 л молока количество масляной кислоты может достигать 35 мг, а капроновой 27,5 мг<sup>84</sup>. Кислоты с четным числом углеродных атомов от  $C_8$  до  $C_{18}$  обнаружены в триглицеридах, летучих

ТАБЛИЦА 6

**Содержание некоторых карбонильных соединений в летучих компонентах молочного жира, молока и сливок**

Карбонильное соединение	мг/л		Карбонильное соединение	мг/л	
	Молоко	Сливки		Молоко	Сливки
Формальдегид	0,001—0,003	0,001—0,004	Пентанон	0,026—0,007	0,025—0,045
Ацетальдегид	0,016—0,013	0,001—0,004	Гексанон	0,007—0,011	0,017—0,018
Ацетон	1,152—1,847	0,354—0,508	Гептанон	0,000—0,000	0,004—0,007
Бутанон	0,077—0,079	0,154—0,177			

с парами воды<sup>74, 83</sup>. Жирные кислоты с нечетным числом углеродных атомов ( $C_5$ ,  $C_7$ ,  $C_9$ ) были найдены в окисленном молочном жире<sup>83</sup>.

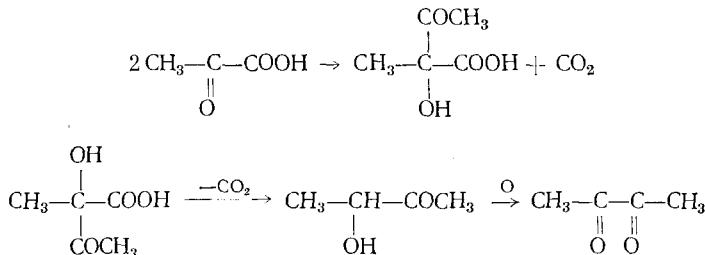
В состав кислот, влияющих на вкус и, возможно, на аромат молока и молочных продуктов, входят также молочная и пировиноградная кислоты<sup>84, 97, 98</sup>,  $\alpha$ -кетоглутаровая, ацетоуксусная, щавелевоуксусная, щавелевоянтарная<sup>98, 99</sup> и лимонная кислоты<sup>100, 101</sup>. При термической обработке молока и молочных продуктов количество свободных кислот возрастает.

В пастеризованном молоке, сливках и масле были обнаружены  $\delta$ -декалактон и  $\delta$ -додекалактон<sup>12, 89</sup>. Лактоны, по-видимому, являются существенной составной частью аромата сливочного масла, и поэтому в Англии, США, Германии и Австралии запатентовано применение различных  $\delta$ - и  $\epsilon$ -лактонов для отдушки маргарина<sup>102—105</sup>.

Существенную роль в создании аромата молока играют сернистые соединения, несмотря на то, что они присутствуют в ничтожных количествах. В 1956 г. Петтон с сотрудниками<sup>106</sup> выделил метилсульфид из летучих компонентов молока, позднее были найдены метилмеркаптан, диметилсульфид, метиональ и сероводород<sup>12, 81, 88</sup>.

Недавно среди летучих компонентов молока и молочных продуктов были обнаружены аммиак, метиламин, этиламин и бутиламин<sup>85—87</sup>. Возможно, среди аминов присутствует и пирролидин, но его существование пока строго не доказано<sup>85</sup>.

Существенной составной частью аромата сливок и сливочного масла является диацетил. Диацетил образуется в результате жизнедеятельности молочнокислых бактерий *Betacoccus crenoris* из пировиноградной кислоты, содержащейся в сливках и масле. Вначале из пировиноградной кислоты образуется  $\alpha$ -ацетилмолочная кислота, которая при нагревании в присутствии кислорода воздуха после декарбоксилирования и окисления превращается в диацетил<sup>87, 90—92</sup>:



Содержание диацетила в масле колеблется в пределах 0,56—1,0 мг/кг<sup>93, 95</sup>. Диацетил часто используется для отдушки заменителей масла. Учитывая экспериментальные данные о механизме образования диацетила в масле, в процессе производства маргарина было предложено добавлять  $\alpha$ -ацетилмолочную кислоту<sup>96</sup>. В японском патенте<sup>107</sup> для придания аромата маслу и маргарину рекомендуется смесь веществ, приведенная в табл. 7.

До последнего времени считалось, что значительную роль в запахе масла и сливок играет, наряду с диацетилом, ацетон. В действительности, как показал недавно Линдсей<sup>108</sup>, ацетон, очищенный методом газовой хроматографии, не имеет запаха.

Аромат и вкус молока и, особенно, масла зависят от сезона. Так, например, запах и вкус летнего масла отличен от зимнего. Это связано с изменением состава молочного жира. Изучение состава молочного жира особенно важно для определения возможных предшественников летучих веществ, входящих в композицию запаха.

ТАБЛИЦА 7

**Композиция веществ для придания аромата маслу и маргарину<sup>7</sup>**

Смесь А, мл	Смесь Б, мл	Смесь В, мл	Рекомендуемая для отдушки смесь, %
Диацетил 7	Тетрадекановый альдегид 6	Этилацетат 9	Смесь А 15
Изовалериановая кислота 3	Лауриновая кислота 6	Этиллактат 9	Смесь Б 35
Уксусный альдегид 2	Ванилин 6	Этилформиат 9	Смесь В 15
	Бутилфталат 18	Этилбутират 9	α-Броммасляная кислота 35

До последнего времени считалось, что триглицериды животных жиров содержат только неразветвленные кислоты с четным числом углеродных атомов. Работами ряда ученых, опубликованными в последнее время<sup>109–116</sup>, было установлено, что в триглицеридах молочного жира присутствуют четные и нечетные, прямые и разветвленные кислоты от C<sub>4</sub> до C<sub>10</sub>, за исключением валериановой кислоты.

ТАБЛИЦА 8

**Содержание сопряженных и несопряженных кислот в молочном жире**

Кислота, количество углеродных атомов: число двойных связей	Процентное содержание в молочном жире *
18:2 сопряж.	0,8—1,3; 0,58—2,81
18:2 несопряж.	0,2—0,7; 0,73—1,90
18:3 сопряж.	0,03—0,04; 0,015—0,026
18:3 несопряж.	0,5—1; 0,35—0,96

\* В первой колонке цифр приведены данные, полученные Мак Доувеллом, во второй — значения, полученные Стедхудерсом и Малдером. Первая цифра в каждой колонке дана для молочного жира зимнего сезона, вторая — для летнего.

В молочном жире присутствуют как сопряженные, так и несопряженные непредельные кислоты. Мак Доувелл<sup>117</sup> и Стедхудерс и Малдер<sup>118</sup> определили количество сопряженных и несопряженных октадекадиеновых и октадекатриеновых кислот в молочном жире зимнего и летнего сезонов. Полученные ими данные суммированы в табл. 8.

Интересно отметить, что для кислот C<sub>18</sub> максимальное число двойных связей равно трем. На основании изучения ИК спектров кислот C<sub>20</sub> и C<sub>22</sub><sup>119</sup> было установлено, что наряду с кислотами, содержащими четыре и пять двойных связей, существуют и гексаеновые кислоты. Кроме того, в молочном жире содержатся в небольшом количестве насыщенные кислоты с разветвленной углеродной цепью<sup>120—123</sup>.

Полученные к настоящему времени данные позволяют наметить основные пути образования летучих веществ, входящих в состав ароматических композиций, ответственных за запах молока, сливок и сливочного масла. По-видимому, основными предшественниками веществ, ответственных за аромат, являются молочный жир и аминокислоты, входящие в состав молока. Особое значение имеют реакции расщепления молочного жира (в первую очередь, реакции самоокисления), а

также реакции ферментативного расщепления аминокислот. Кроме того, в образовании летучих компонентов, ответственных за запахи молока и молочных продуктов, большую роль играет взаимодействие аминокислот с лактозой (реакция Майара).

## 2. Сыр

Химический состав аромата сыра значительно отличается от аромата других молочных продуктов. В запахе сыра содержится большое число сложных эфиров и спиртов и нет непредельных альдегидов. Это связано с особенностями технологии изготовления сыра. Технологический процесс производства сыра включает две важнейшие стадии: заквашивание молока культурами бактерий, таких как *Streptococcus thermophilus*, *Lactobacillus bulgaricus*, *Propionibacterium shermanii*, *Streptococcus faecalis*, *Lactobacillus lactis* и др., и добавление сычужного фермента. Наромат и вкус сыра существенное влияние оказывает микробиологический и химический состав молока, типы и активность применяемых для заквасок культур, количество сычужного фермента, температура и продолжительность созревания сыра, ферменты, присутствующие в сырной массе, и ферменты, развивающиеся при ее созревании.

Изучение аромата сыра началось с исследования состава жирных кислот в связи с тем, что в запахе сыра часто ощущается присутствие масляной и пропионовой кислот. Безуспешные первоначальные попытки многих исследователей найти соотношение между запахом сыра и содержанием жирных кислот<sup>124-128</sup> объясняются недостаточной чувствительностью применявшихся методов анализа. В 1949 г. Петерсон, Джонсон и Прайс<sup>129</sup>, использовав разработанный ими метод хроматографирования жирных кислот<sup>130</sup>, исследовали появление и накопление жирных кислот в процессе созревания сыра Чеддер. Они показали, что в течение первых 30 дней идет накопление уксусной, пропионовой и масляной кислот, затем появляются капроновая, каприловая и каприновая жирные кислоты. Количество жирных кислот от  $C_6$  и выше непрерывно увеличивается в сыре по мере его созревания и старения. Петерсон, Джонсон и Прайс высказали предположение, что уксусная кислота образуется в результате микробиологических процессов из лактозы, так

ТАБЛИЦА 9

Содержание жирных кислот в различных сортах сыра

Сорт сыра	Возраст сыра	Кислота, в мг/г сыра			
		уксус-ная	пропи-новая	масля-ная	кислоты от $C_6$ и выше
Швейцарский	3 мес.	2,6	4,4	1,2	2,4
	4 мес.	4,8	3,1	1,6	5,0
	11 мес.	3,0	5,0	1,1	24,2
Проволон	1 день	0,65	0,50	2,10	
	5 мес.	2,37	1,78	8,90	
	9 мес.	0,31	0,35	1,24	
Чеддер	Зрелый с наивысшей оценкой	23,5	1,6	0,7	11,0

как последняя полностью исчезает из сырной массы в течение первых нескольких дней созревания. Оказалось, что в различных сортах сыра, таких, как Проволон, Румынский, Швейцарский, Синий, присутствуют те же самые жирные кислоты, что и в сыре Чеддер. Однако существует определенная связь между сортом сыра и преобладанием какой-либо

одной кислоты. Так, в сыре Чеддер, как это видно из данных табл. 9, преобладает уксусная кислота<sup>131</sup>, в сыре Проволон, Романо — масляная<sup>132—135</sup>, а в домашнем Швейцарском сыре — пропионовая кислота<sup>136</sup>.

Отечественные сыры исследовал Чеботарев<sup>137</sup>. Им было показано, что в Ярославском сыре наибольшее количество пропионовой, в Советском — масляной кислот.

Изучая влияние различных типов липолитических энзиматических препаратов на накопление свободных жирных кислот в итальянских сырах (Проволон, Романо), Лонг и Харпер<sup>134, 138</sup> доказали, что скорость образования и концентрация масляной кислоты находятся в прямой зависимости от типа энзиматического препарата (сычужного фермента), использованного в производстве сыра.

В настоящее время можно считать установленным, что по мере созревания сыра количество кислоты, характерной для данного сорта, растет, достигает максимума в зрелых сырах, а затем уменьшается. Количество жирных кислот от  $C_6$  и выше во всех сортах сыра непрерывно растет со временем выдержки сыра. Кроме того, подтверждено также высказанное в 1949 г. Петерсоном и Джонсоном предположение об образовании жирных кислот в результате ферментативного расщепления молочного жира, содержащегося в сыре. Однако найденные жирные кислоты не воспроизводили аромат сыра. В связи с этим Дакре высказал предположение, что вообще жирные кислоты не играют никакой роли в образовании аромата сыра<sup>139</sup>.

Не удавалось также найти непосредственной зависимости качества сыра от содержания аминокислот. Однако было установлено, что число свободных аминокислот в сырах не соответствует составу гидролизата казеина молока<sup>131, 134, 136—138, 140—143</sup>. Состав аминокислот в 10 сортах советских сыров исследовал Чеботарев<sup>137</sup>. Он показал, что такие аминокислоты, как аргинин, серин, метионин, а в некоторых сырах и гистидин, разлагаются. Вновь образуются орнитин,  $\alpha$ -аминомасляная и  $\gamma$ -аминомасляная кислоты. Накопление аминокислот в процессе созревания Эмментальского сыра подробно было изучено итальянскими учеными<sup>144, 145</sup>. В 1956 г. Лонг и Харпер<sup>138</sup> высказали предположение, что треонин, метионин и гистидин, присутствующие в сырах в незначительных количествах, играют важную роль в метаболизме бактерий, и, возможно, их превращения существенны в образовании запаха сыра. Они установили, что состав аминокислот меняется в зависимости от культуры бактерий, взятой для заквашивания молока, т. е. в накоплении свободных аминокислот основную роль играет микробиологическая флора. Лонг и Харпер<sup>133</sup> показали, например, что если в производстве сыра Проволон применяется культура бактерии *Lactobacillus lactis*, то общее содержание каждой аминокислоты значительно больше, чем при использовании культуры *Lactobacillus bulgaricus*.

Таким образом, процесс накопления жирных кислот и аминокислот в сырах может служить своеобразным критерием энзиматических и бактериологических процессов в производстве сыра. Действительно, параллельное изучение накопления жирных кислот и аминокислот в Швейцарском сыре<sup>136</sup> показало, что существует определенная зависимость аромата и вкуса сыра от содержания пропионовой кислоты и пролина. Из рис. 1 видно, что при созревании сыра количество пролина растет от 0 до 4,5 мг/г сыра, а затем при старении сыра — уменьшается.

В сырах с хорошей дегустационной и органолептической оценкой концентрация пролина была больше 2 мг/г, а пропионовой кислоты ~ 4,5 мг/г сыра. Если их содержание было меньше, но соотношение сохранялось примерно таким же (1 : 2), то запах был слабым, при нарушении соотношения пролина и пропионовой кислоты появлялись дефекты запаха.

В запахе сыра Романо определенную роль играют *n*-масляная и глутаминовая кислоты<sup>138</sup>. В сырах с высокой оценкой содержание глутаминовой кислоты колебалось от 4,8 до 6,3 мг/г, а количество масляной кислоты от 3,0 до 7,1 мг/л. Образцы, содержащие меньшее количество глутаминовой и масляной кислот, имели худший аромат. Для сыра Проволон лучшего качества соотношение *n*-масляной и глутаминовой кислот было около 1 : 2.

Кристоферсен и Голд в 1960 г. изучили зависимость аромата сыра Чеддер от содержания аминокислот и жирных кислот<sup>131</sup> и пришли к выводу, что характерный запах сыра является результатом одновременного действия агентов расщепления жиров и протеинов. Они проследили изменение количественного соотношения жирных кислот и сероводорода в процессе созревания сыра, а также в сырах с различной дегустационной оценкой. Содержание сероводорода позволяло судить о скорости микробиологического расщепления аминокислот. Действительно, как это видно из данных табл. 10, было установлено, что отношение общего количества жирных кислот к содержанию сероводорода в сырах характерно для определенного типа запаха.

Из табл. 10 видно, что для образцов сыра с нормальным запахом отношение общего количества жирных кислот к общему количеству сероводорода в 2 раза больше, чем для образцов с сероводородным запахом, и в 2 раза меньше, чем для образцов сыра с запахом жирных кислот. Интересно отметить, что образцы сыра с резким сероводородным запахом содержали меньше сероводорода, чем образцы сыра, не имевшие этого порока.

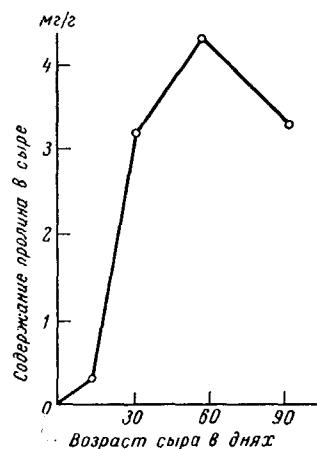


Рис. 1. Изменение содержания пролина во время созревания Швейцарского сыра

ТАБЛИЦА 10

Зависимость запаха сыра Чеддер от количественного соотношения жирных кислот и сероводорода

Запах	Соотношение:	
	жирные кислоты в миллимолях/г	сероводород в миллимолях/100 г
Нормальный	17,6; 16,1; 13,1; 12,7; 11,7; 14,7;	
Сероводородный	9,3; 8,7; 5,7; 5,1; 7,2	
Запах жирных кислот	36,8; 30,0; 26,1; 22,8; 24,8; 27,8	

Таким образом, факты, полученные при одновременном изучении скоростей ферментативного расщепления жиров и протеинов в процессе производства различных сортов сыра, свидетельствуют о том, что скорость этих реакций является существенным фактором в образовании запаха сыра.

Значительную роль в аромате сыра играют метилалкилкетоны, присутствующие, по-видимому, во всех сортах сыра<sup>146-150</sup>. В 1950 г. Петтон<sup>146</sup>, изучая запах Синего сыра, выделил пентанон, гептанон и ионанон. Морган и Андерсон<sup>147</sup> нашли эти же метилкетоны в сырах типа Рокфор, Датский, Синий, Горгонзола, Синий-домашний. Они показали, что все образцы сыра, имевшие типичный запах, наряду с ацетоном, содержали пентанон-2, гептанон-2 и ионанон-2. В образцах сыра, имевших слабый аромат, отсутствовали гептанон-2 или ионанон-2. На рис. 2

приведены данные Харвея и Уолкера<sup>148</sup>, которые проследили изменение количественного содержания метилалкилкетонов по мере созревания ново-зеландского сыра Чеддер. Из рис. 2 видно, что однодневный сыр содержал ацетальдегид, ацетон, бутанон-2, пентанон-2. Через две недели концентрация ацетона упала до минимума, затем быстро стала расти и достигла 4 мг/г в 40-недельном сыре. Характерный запах Чеддера появился через 8—12 недель. Увеличение интенсивности запаха шло параллельно возрастанию количества пентанона-2, гептанона-2 и ионанона-2. Через 32 недели появился ундеканон, количество которого быстро росло по мере созревания сыра.

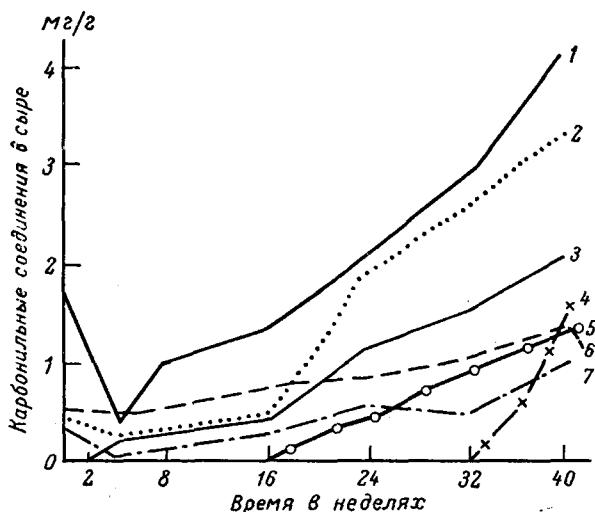
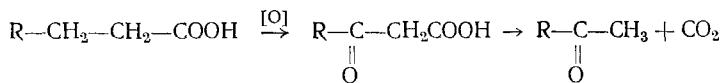
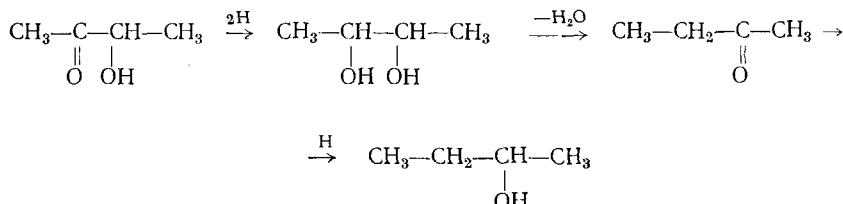


Рис. 2. Изменение содержания карбонильных соединений при созревании ново-зеландского сыра Чеддер.  
1 — ацетон, 2 — пентанон-2, 3 — гептанон-2, 4 — ундеканон-2, 5 — ионанон-2, 6 — ацетальдегид, 7 — бутанон-2

Возможно, что все кетоны, кроме бутанона, образуются в результате ферментативного расщепления жирных кислот, входящих в состав молочного жира. Это предположение становится весьма вероятным после работ Фостера<sup>151</sup>, который показал, что ферменты, вырабатываемые некоторыми плесневыми грибами, в частности, *Penicillium glaucum*, способны превращать все индивидуальные жирные кислоты от масляной до миристиновой в соответствующие метилкетоны:



Механизм образования бутанона пока полностью не выяснен. Недавно Скарпеллино и Козиковским<sup>26</sup> была предложена схема образования бутанона, наряду со вторичным бутанолом, из ацетона:



В 1962 г. Мак-Гаген и Хаусем<sup>8</sup>, применив для анализа летучих компонентов сыра капиллярную колонку с пламенно-ионизационным детектором, обнаружили 42 нейтральных вещества в аромате сыра, т. е. почти вдвое больше, чем было известно до этого. К сожалению, боль-

ТАБЛИЦА 11

Летучие компоненты аромата сыра

Вещества	Ссылки на литературу	Вещества	Ссылки на литературу
<i>Альдегиды</i>			
Формальдегид	131, 152	Валериановая	155
Ацетальдегид	8, 147	Капроновая	155
Пропионовый	8, 152	Каприновая	155
<i>n</i> -Масляный	8, 139	<i>Сложные эфиры</i>	
Изомасляный	8	Этилформиат	8
<i>n</i> -Валериановый	8	Бутилформиат	8
Изовалериановый	8, 152	Метилацетат	8
<i>n</i> -Гентальдегид	8	Этилацетат	8
<i>Кетоны</i>			
Ацетон	8, 24, 131, 147—149, 152	Изопропилацетат	8
Бутанон-2	8, 24, 148, 149, 152	Бутилацетат	8
Пентанон-2	8, 146—149, 152	Амилацетат	8
Пентанон-2	8	Изоамилацетат	8
3-Метилбутанон-2	8	Этилпропионат	8
Гептанон-2	8, 24, 146—149, 152, 153	Пропилпропионат	8
Гептанон-3	8	Изопропилпропионат	8
Гептанон-4	8	Амилпропионат	8
Октанон-2	8	Метилбутират	8
Нонанон-2	146—149	Этилбутират	8
Ундеканон-2	148—149	Бутилбутират	8
Тридеканон-2	148	Метилкапроат	8
<i>Спирты</i>			
Метиловый	8, 153	<i>Сернистые соединения</i>	
Этиловый	8, 24, 139	Сероводород	158—160
<i>n</i> -Пропиловый	8	Диметилсульфид	24
Изопропиловый	8	Метиональ	152
<i>n</i> -Бутиловый	8	<i>Амины</i>	
Изобутиловый	8	Путресцин	161
Втор.-бутиловый	8	Тирамин	161
Изоамиловый	8	Триптамин	161
<i>Кислоты</i>			
Муравьиная	154	Гистамин	161
Уксусная	155, 156	Кадаверин	161
Пропионовая	133, 156	Аммиак	160, 162
<i>n</i> -Масляная	155, 156	<i>Прочие</i>	
		Диацетил	8, 24, 152, 153
		Пентандион-2, 3	8
		Ацетоин	24, 152

шество веществ охарактеризовано только по времени удерживания. В табл. 11 приведены все летучие вещества, найденные в сыре Мак-Гагеном и другими авторами. Из данных табл. 11 видно, что в настоящее время в сыре качественно обнаружено 64 вещества, обуславливающих его запах. К сожалению, количественных данных много меньше.

Уолкер и Харвей<sup>149</sup> определили содержание некоторых карбонильных соединений в сыре Чеддер. В табл. 12 приведены полученные ими данные, а также процентное содержание некоторых спиртов и кетонов от общего количества летучих веществ, найденное Мак-Гагеном и Хаусемом<sup>8</sup>.

Кроме простых кетонов и спиртов, в сыре в значительных количествах содержатся диацетил и ацетоин, но, по-видимому, эти соединения

ТАБЛИЦА 12

## Количество летучих соединений в сыре Чеддер

Вещество	мг/кг сыра	% от общего количества летучих веществ	Вещество	мг/кг сыра	% от общего количества летучих веществ
Ацетальдегид	2,65		Ундеканон-2	0,83	
Ацетон		2,4—5,1	Тридеканон-2	следы	
Бутанон-2	0,80		Метилацетат	0,86	
Пентанон-2	2,47	5,7	<i>n</i> -Пропиловый спирт		7
Гептанон-2	6,6		Изопропиоловый спирт		
Нонанон-2	1,7		Втор.-бутиловый спирт		7,6—10,4

не являются специфическими компонентами аромата сыра, так как их количество уменьшается по мере созревания сыра; кроме того, чистый ацетоин, как уже упоминалось, не имеет запаха.

В состав летучих компонентов сыра входят также аммиак и различные амины. Аммиак был обнаружен в сыре в 1959 г. Моллер-Медсоном<sup>142</sup>. Кристоферсен и Голд<sup>163</sup> проследили изменение концентрации аммиака и сероводорода. Полученные ими результаты приведены в табл. 13. Кристоферсен и Голд сообщают, что значительные колебания

ТАБЛИЦА 13

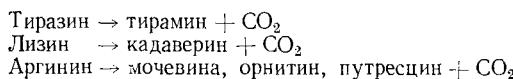
## Изменение концентрации аммиака и сероводорода в сыре Чеддер во время созревания

Вещество	Молоко, взятое для изготовления сыра	Время выдержки сыра в месяцах						
		0,5	1,5	3	6	9	12	
NH <sub>3</sub>	Сырое	7,9 *	10,9	27,0	30,3	40,6	49,0	
	Пастериз.	8,8	8,8	22,8	28,6	35,1	44,9	
H <sub>2</sub> S	Сырое	2,3	3,7	2,4	3,2	2,4	2,3	
	Пастериз.	1,2	2,0	1,5	1,8	1,6	1,6	

\* Концентрация аммиака дана в микромолях на 1 г сыра, сероводорода — в микромолях на 100 г сыра.

количественного содержания аммиака заметно не сказываются на запахе сыра.

Сильвермен и Козиковский, исследуя 23 образца сыра Чеддер из сырого и пастеризованного молока, обнаружили путресцин, тирамин, триптамин и гистамин, а в сырах из сырого молока — также кадаверин<sup>161</sup>. Концентрация аминов в сырах из сырого молока гораздо выше, чем из пастеризованного. Сильвермен и Козиковский считают, что найденные ими амины образуются в результате расщепления аминокислот специфической декарбоксилазой, которая возникает в результате жизнедеятельности бактерий. Ими предложена следующая схема образования ряда найденных аминов:



Серусодержащие соединения (см. табл. 11) являются существенной составной частью аромата сыра. Удаление этих веществ, также как и удаление метилалкилкетонов, ведет к потере характерного запаха сыра. Сернистые соединения, по-видимому, возникают при ферментативном расщеплении аминокислот. Так, Кристоферсен и Нельсон выделили из высокосортных образцов сыра штаммы *Lactobacillus casei*, способные расщеплять цистein с выделением сероводорода<sup>158</sup>.

Различные исследователи неоднократно отмечали, что определенное влияние на вкусовые качества сыра оказывают оксикислоты, а также ди- и трикарбоновые кетокислоты, содержащиеся в сыре и его слезной жидкости. В советских сортах сыров Чеботаревым были обнаружены молочная, янтарная, фумаровая, щавелевая и гликолевая кислоты, в Латвийском и Дорогобужском сырах — глюконовая кислота, а в зеленом терочном сыре — лимонная кислота<sup>137</sup>.

Кристоферсен и Голд<sup>163</sup> нашли в сыре Чеддер  $\alpha$ -кетоглутаровую,  $\alpha$ -ацетомолочную, щавелевоуксусную, глиоксалевую,  $\alpha$ -кетоизокапроновую и лимонную кислоты.

В 1957 г. финские ученые Креула и Виртанен<sup>164</sup> показали, что в продуктах жизнедеятельности молочнокислых и пропионовокислых бактерий содержатся те же самые  $\alpha$ -кетокислоты, что и в Эмментальском сыре и его слезной жидкости. Они выделили глиоксалевую, пировиноградную, оксипировиноградную, щавелевоуксусную,  $\alpha$ -кетоглутаровую,  $\alpha$ -кетоизовалериановую,  $\alpha$ -кетоизокапроновую кислоты. Эти данные позволяют предположить что в сыре кетокислоты появляются в результате жизнедеятельности молочнокислых бактерий.

Неоднократно предпринимались попытки создания искусственных смесей, воспроизводящих аромат сыра. Так, Дакрс<sup>139</sup>, пытаясь получить аромат сыра, испытывал в различных соотношениях и концентрациях, в чистом виде и в растворах все спирты (нормальные и изостроения до изоамилового включительно), все альдегиды (нормальные и изостроения до изовалерианового включительно), все метилкетоны (до метиламилкетона включительно) и все симметричные кетоны (до ди-*p*-пропилкетона); кроме того, этиловые эфиры муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной, капроновой, пировиноградной и молочной кислот, а также метилглиоксаль и 2,3-бутиленгликоль. Ни в одном случае не было получено типичного запаха сыра.

ТАБЛИЦА 14

**Смесь, добавляемая в сырный творог для получения запаха трехмесячного сыра в трехнедельной сырной массе**

Смесь А, г	Смесь Б, г	Рекомендуемая смесь на 4 кг сырной массы	
		Метилкетон	Кислота
Ацетон	4	Уксусная	10
Бутанон-2	1	<i>n</i> -Масляная	5
Пентанон-2	3	<i>n</i> -Капроновая	12
Гептанон-2	2	Каприловая	14
Нонанон-2	1,5		
Ундеканон-2	1,5		
Тридеканон-2	0,5		

В 1957 г. Кини и Дей<sup>165</sup> сообщили, что им удалось приблизительно воспроизвести аромат сыра по реакции Майара при взаимодействии изатина со смесью аминокислот, близкой по составу к гидролизату казеина.

В 1961 г. Уокер<sup>166</sup> ускорил образование аромата сыра в созревающей сырной массе путем добавления смеси некоторых метилалкилкетонов, свободных жирных кислот и тиоацетамида как источника сероводорода. Состав предложенной им смеси дан в табл. 14.

Указанную смесь добавляли в 20 г расплавленного масла, которое затем смешивали с 4 кг сырного творога. Через 3 недели созревания сырная масса приобретала запах трехмесячного сыра Чеддер.

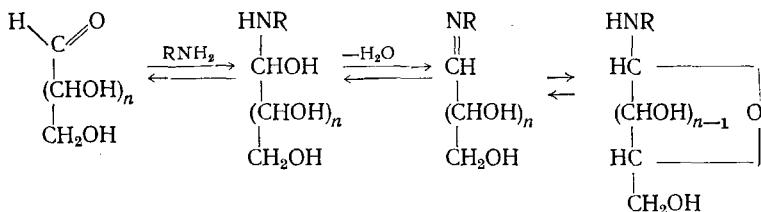
В настоящее время уже многое известно о качественном и количественном составе аромата молока и молочных продуктов: сливок, масла, сыра. Однако искусственно воссоздать запах ни одного из этих

продуктов не удалось. Более того, ни в одном случае качественную картину какого-либо аромата молочных продуктов нельзя считать окончательной. Возможно, при более тщательном изучении с применением более совершенных методов анализа число компонентов, ответственных за аромат молочных продуктов, увеличится. Не исключено также, что основную роль играет количественное соотношение уже известных веществ аромата молока и молочных продуктов. В связи с этим в настоящее время особое значение приобретает количественное определение каждого компонента аромата.

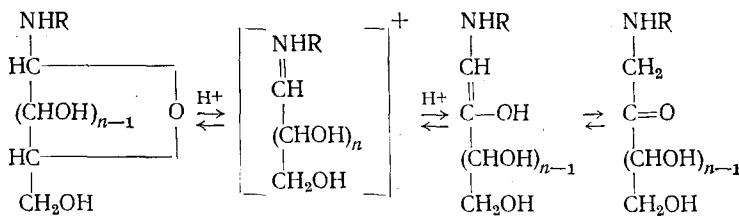
Одной из основных реакций, имеющей большое значение в создании аромата почти всех пищевых продуктов, является реакция Майара. Роль этой реакции особенно возрастает в том случае, когда аромат создается в результате термической обработки пищи, например, хлеба и мяса.

*Реакция Майара.* Реакции Майара посвящено несколько больших обзоров<sup>167-169</sup>. В связи с этим коротко остановимся только на предполагаемой схеме реакции и попытках получения пищевых запахов при помощи этой реакции.

Реакция Майара рассматривается как взаимодействие амино-группы аминокислот, пептидов или протеинов с гликозидным гидроксилом сахаров. В целом механизм реакции очень сложен и до конца не ясен. В настоящее время можно считать доказанными только первые стадии реакции. Вначале образуется N-замещенный гликозиламин по следующей схеме:



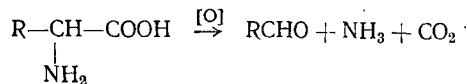
Затем N-замещенный гликозиламин перегруппировывается с образованием производного 1-амино-1-дезокси-2-кетозы (перегруппировка Амадори):



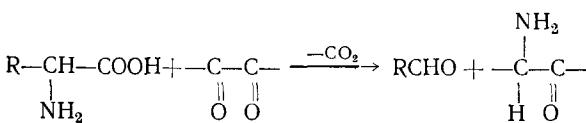
Продукт перегруппировки Амадори далее претерпевает ряд превращений, механизм которых до конца не выяснен.

Среди продуктов реакции Майара были найдены алифатические альдегиды, фурфурол и некоторые его производные, а также такие соединения, как формальдегид, диацетил, метилглиоксаль, ацетоин, ацетон и др.

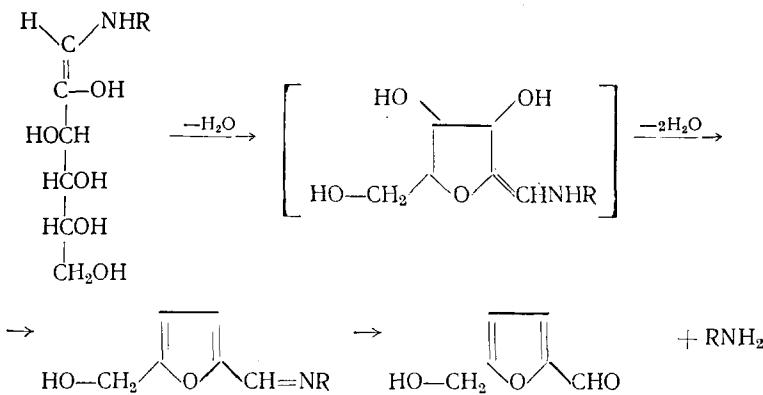
Алифатические альдегиды образуются в ходе реакции Майара при окислительном расщеплении аминокислот. Это расщепление носит название реакции Штрекера, и может быть представлено схемой:



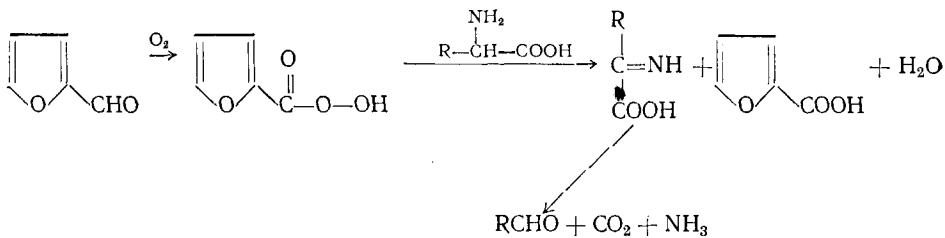
Получающийся альдегид содержит на один углеродный атом меньше, чем исходная аминокислота. Распад Штрекера может осуществляться как при взаимодействии аминокислот с продуктом перегруппировки Амадори, так и при взаимодействии аминокислот с дикарбонильными соединениями, которые присутствуют в реакционной смеси.



Фурфурол и его производные образуются при дегидратации продукта перегруппировки Амадори по следующей схеме:



По этой схеме из пентоз образуется фурфурол, из гексоз — оксимметилфурфурол, а из метилпентоз — метилфурфурол. Роте и Томас<sup>170</sup> считают, что фурфурол и его производные также могут принимать участие в распаде Штрекера по схеме:



Другие направления распада продукта перегруппировки Амадори изучены еще недостаточно.

Конечными продуктами реакции Майара являются темноокрашенные азотсодержащие продукты полимеризации и поликонденсации, называемые меланоидинами. Меланоидины играют большую роль в потемнении пищевых продуктов, особенно при их термической обработке.

Реакция Майара катализируется следами влаги, не зависит от наличия кислорода воздуха и идет в широком интервале pH. Наиболее благоприятна нейтральная и слабощелочная среда (pH 7—9). Изменение температуры от 37 до 60° увеличивает скорость реакции в 20 раз. Однако очень важно подчеркнуть, что реакция с заметной скоростью протекает и при 37°<sup>167, 171</sup>. Это позволяет предположить, что реакция Майара может принимать участие в образовании ароматических веществ, входящих в состав запаха пищевых продуктов, и при комнатных температурах.

Хотя к настоящему времени известно несколько сот работ, посвященных изучению реакции Майара, сведения о запахе, возникающем в результате реакции в каждом конкретном случае, очень скучны.

В 1960 г. Герц и Шелленбергер<sup>172</sup> изучали аромат, образующийся при нагревании некоторых аминокислот с глюкозой в течение часа при

ТАБЛИЦА 15

Запахи, образующиеся из некоторых аминокислот по реакции Майара

Аминокислота	Запах (в зависимости от условий реакции)				
	100°, 15 мин.	100°, 1 час	180°, 1 час.	95°, 1 час	
Глицин	нет	горелого сахара	горелого сахара		
Аланин	солода	горелого сахара	горелого сахара		
Валин	яблок	ржаного хлеба	шоколадный (резкий)		
Лейцин	солода	шоколадный (душистый)	горелого сахара	ржаного хлеба	
Изолейцин	солода, яблок	плесени	горелого сахара		
Пролин	грибов	горелого белка	булочный (приятный)		
Оксипролин	нет	нет	нет		
Фенилаланин	фиалок	фиалок	фиалок, сирени		
Тирозин	нет	нет	горелого сахара		
Триптофан	нет	нет	горелого сахара		
Цистин	сероводородный				
Метионин	сырно-бульонный	картофельный	картофельный		
Серин	нет	нет	нет		кленового сиропа
Треонин	нет	шоколадный	горелый		кленового сиропа
Аспарагиновая к-та	нет	конфетный	горелого сахара		миндаля
Глутаминовая к-та		горелого сахара	горелого сахара		миндаля
Аргинин	нет	жареной кукурузы	горелого сахара		
Лизин HCl	нет	нет	хлеба		кленового сиропа
Гистидин	нет	нет	хлебного зерна		кленового сиропа
α-Аминомасляная к-та		нет	горелого сахара		
α-Аминоизомасляная к-та					
Аспарагин		нет	нет		
Глутамин		шоколадный	конфетный		
Ссылка на литературу	165	172	172	173	171

100 и 180°. Полученные ими данные представлены во втором и третьем столбцах табл. 15. Из данных табл. 15 видно, что нет определенной зависимости между характером запаха и температурой реакции. Так, например, в случае лейцина и треонина приятный запах при 100° смешивается неприятным при 180°, а в случае пролина — наоборот. В реакции с гистидином запах появляется только при 180°.

Герц и Шелленбергер установили, что независимо от температуры глицина, α- и β-аланин и глутаминовая кислота при реакции с глюкозой образуют только запах горелого сахара. При взаимодействии с глюкозой триптофана, тирозина, аргинина и α-аминомасляной кислоты запах горелого сахара возникает только при 180°.

Кини и Дей<sup>165</sup> отмечали появление различных запахов при нагревании ряда аминокислот с изатином в водной соляной кислоте при 100° в

течение 15 минут. В этих условиях не дали запаха глицин, триптофан, аргинин, гистидин, лизин, аспарагиновая кислота и др. (см. табл. 15 — первый столбец).

При сравнении результатов работ различных авторов, приведенных в табл. 15, видно, что запах, образующийся из одной и той же аминокислоты в результате реакции Майара, различен. По-видимому, это связано с неодинаковыми условиями проведения реакции. Кроме того, необходимо принимать во внимание значительную субъективность в оценке запаха.

К сожалению, нет данных по реакции Майара с различными аминокислотами в сравнимых условиях. Влияние сахара на специфичность образующегося запаха исследовалось неоднократно. Кретович и Токарева, на основании полученных ими данных<sup>173</sup>, пришли к выводу, что природа сахара не меняет характера запаха. Так, лейцин при взаимодействии с ксилозой, глюкозой и фруктозой дает один и тот же запах ржаного хлеба. Однако природа сахара оказывает влияние на скорость реакции Майара. Наиболее легко реагируют пентозы, особенно ксилоза. Для гексоз скорость реакции несколько меньше. Специфичность запаха определяет аминокислота, взятая для реакции.

Несомненно, что реакция Майара требует более детального исследования с точки зрения возможности «синтеза» пищевых запахов. Изучение этой реакции позволит в ряде случаев выяснить природу возникновения запаха в пищевых продуктах.

#### IV. ЗАПАХ ХЛЕБА

В настоящее время найдено ~75 летучих веществ, входящих в состав аромата хлеба, из которых идентифицировано уже больше 60. В основном, это карбонильные соединения и низшие жирные кислоты, а также спирты, сложные эфиры и некоторые серусодержащие соединения. Компоненты запаха образуются в процессе изготовления хлеба, включающем три стадии: 1) брожение в закваске, 2) биохимические процессы в тесте, 3) выпечка хлеба. Относительный вклад этих трех процессов в конечный аромат хлеба не одинаков. В табл. 16 сведены данные о качественном составе ароматических веществ в закваске, тесте и хлебе. В хлебных заквасках, получающихся из хлебных дрожжей и сахара с добавлением некоторых минеральных солей, в процессе брожения образуются кетоны, некоторые сложные эфиры и спирты. Однако количество алифатических альдегидов, кроме ацетальдегида, в заквасках гораздо меньше, чем в выпеченном хлебе. На этой стадии изготовления хлеба также образуются молочная, янтарная, яблочная, винная и лимонная кислоты, которые играют гораздо большую роль в чисто вкусовых ощущениях. Однако получающиеся из них сложные эфиры принимают участие в формировании аромата хлеба<sup>174</sup>.

Биохимические процессы в тесте приводят к образованию жирных кислот от пропионовой до каприновой. Под действием бактерий в тесте также появляются некоторые альдегиды и увеличивается количество кето- и оксикислот.

Кон, Вайсблетт и Фосдик<sup>195</sup> исследовали содержание карбонильных соединений в нормальном и низкобактериальном тесте и установили, что обычная микрофлора теста не оказывает значительного влияния на аромат хлеба. В ряде работ, однако, сообщается, что некоторые культуры бактерий при добавлении в закваски или тесто значительно улучшают аромат хлеба<sup>188, 195, 199–201</sup>. Так, Токарева и Кретович показали, что ферментные препараты из плесневых грибов *Aspergillus oguiae* и *Aspergillus awamori* сокращают длительность брожения закваски на 39—43 %, повышают содержание в хлебе гексоз и пентоз и улучшают вкус и аромат хлеба<sup>199</sup>.

ТАБЛИЦА 16

## Вещества, принимающие участие в образовании аромата хлеба

Вещество	Местонахождение	Ссылки на литературу	Вещество	Местонахождение	Ссылки на литературу
<i>Альдегиды</i>					
Формальдегид	3, X *	17, 175, 176	Кислоты	3, X	190
Ацетальдегид	3, T, X, Г	17, 174—180	Муравьиная	3, X	174, 175, 178
Пропионовый	3, X	176	Уксусная	3, X, Г	190—191
<i>n</i> -Масляный	3, T, X	176, 177	Пропионовая	3, X	190—192
Изомасляный	3, X	17, 181, 176	<i>n</i> -Масляная	3, T, X	190—193
<i>n</i> -Валерановый	3, X, Г	17, 176	Изомасляная	3, T, X	190, 192
Изовалериановый	3, T, X, Г	17, 176, 177	<i>n</i> -Валерановая	3, T, X	190—192
2-Метилмасляный	3, X	17, 176, 181	Изовалериановая	3, T, X	190, 192, 193
<i>n</i> -Гексаналь	3, T, X	17, 176, 177	<i>n</i> -Капроновая	3, T	190, 192, 193
2-Этилгексаналь	X	180	Изокапроновая	3	190, 192
Кротоновый	X	180	Кротоновая	3	190
Фурфурол	X, Г	17, 170, 174, 175, 180—185	Энантовая	3	190
Оксиметилфурфурол	X	186, 187	Каприловая	3	190
Бензальдегид	T	177	Пеларгоновая	3	190
<i>n</i> -Оксигензальдегид	X	188	Каприновая	3	190
Фенилуксусный	X	181	Лауриновая	3	190
Коричный	X	188	Миристиновая	3	190
Ванилин	X	188	Пальмитиновая	3	190
Сиреневый	X	188	Молочная	3, T, X	189, 194
<i>Спирты</i>					
Этиловый	3, T, X, Г	176, 179, 180, 182	Янтарная	3, T, X	194
<i>n</i> -Пропиловый	3	175, 177, 181	Яблочная	3, T, X	194
2-Метилбутиловый	X	17	Винная	3, T, X	194
<i>n</i> -Гексиловый	X	17	Лимонная	3, T, X	194
2-Фенилэтиловый	3	179	Пировиноградная	3, X	185, 195
<i>Кетоны</i>					
Ацетон	3, T, X	17, 176, 177, 179, 180	Левулиновая	X	185
Метилэтилкетон	3, X	17, 176	<i>Серусодержащие соединения</i>		
Метил- <i>n</i> -бутилкетон	T, X	177, 180	Сероводород	X	175
Этил- <i>n</i> -бутилкетон	X	180	Метилмеркаптан	X	175, 196, 197
<i>Эфиры</i>					
Этилацетат	3	189	Метиональ	X	181
Этиллактат	3	179, 189	<i>Прочие</i>		
Этиллевулинат	X	180, 185	Аммиак	X	192
Этилпируват	X	17, 180, 185	Диацетил	3, X	179, 180, 185
			Ацетон	3, X	179, 198
			2,3-Бутандиол	3	179, 197
			Метилгилюксаль	T, X, Г	174, 177, 180, 181
			Г-Бутиrolактон	3	179
			Моноашетат пропандиола-1,3	3	179

\* Значение букв в таблице : 3 — закваска, T — тесто, X — хлеб, Г — печные газы.

В заквасках и тесте образуются вещества, не являющиеся продуктами реакции Майара. Это, в основном, кислоты, спирты, сложные эфиры. При выпечке их количество даже уменьшается. Вайсблетт<sup>193</sup> исследовал изменение количества летучих органических кислот в хлебе, тесте и печных газах. Полученные им данные приведены в табл. 17.

Наиболее важную роль в образовании аромата хлеба играет стадия выпечки. Именно на этой стадии возникает характерный запах хлеба. Основным процессом образования ароматических веществ во время выпечки хлеба является взаимодействие аминокислот с сахарами (реакция Майара), приводящее к образованию большого количества ароматических веществ, в том числе фурфурола, оксиметилфурфурола и алифатических альдегидов<sup>170, 181, 182</sup>. Эти вещества образуются, в основном, в корке хлеба (область наибольшей температуры) и проникают в мякиш путем диффузии. Конечные продукты реакции — меланоидины —

обуславливают темный цвет корки хлеба<sup>174,202</sup>. Значение реакции Майара в формировании аромата хлеба было подтверждено рядом фактов. Так, при выпечке хлеба из излишне перебродившего теста, в котором сахара были полностью израсходованы в процессе брожения, был получен неароматный хлеб с бледной коркой. Если в такое тесто добавляли перед самой выпечкой некоторое количество сахара, то выпеченный хлеб приобретал нормальный аромат и румяную корочку. Сравнительный анализ печных газов при выпечке хлеба из перебродившего и нормального теста показывает, что в первом случае почти не образуется фурфурола, метилглиоксала и мало алифатических альдегидов<sup>174, 181</sup>.

Роте и Томас<sup>170</sup> изучили изменение количества фурфурола и других альдегидов с увеличением времени выпечки нормального хлеба. Полученные ими данные приведены в табл. 18.

Подтверждением правильности предположения о решающей роли реакции Майара в формировании аромата хлеба служит также появление этого аромата в модельных опытах из валина, лейцина, пролина и лизина (см. табл. 15).

Роте и Томас<sup>170</sup> считают, что в образовании аромата хлеба на стадии выпечки особое значение имеют 6 аминокислот зерна: лейцин, аланин, валин, изолейцин, фенилаланин, метионин. Эти аминокислоты служат предшественниками следующих альдегидов: изовалерианового, уксусного, изомасляного, фенилуксусного и метионаля. Наряду с фурфуролом и оксиметилфурфуролом эти альдегиды считаются основными компонентами запаха хлеба. Было показано, что при связывании карбонильной группы альдегидов димедоном происходит резкое ослабление аромата хлеба<sup>181, 182</sup>.

Кретовичем и Токаревой<sup>187</sup> была установлена зависимость аромата хлеба от содержания оксиметилфурфурола. В создании аромата хлеба особую роль играют, возможно, такие ароматические альдегиды, как ванилин, коричный и сиреневый, найденные Токаревой<sup>188</sup> методом бумажной хроматографии. Присутствие этих альдегидов нуждается в подтверждении другими методами анализа, так как они не встречаются в запахах иных пищевых продуктов.

Предполагают, что большое значение в создании аромата хлеба имеют серусодержащие соединения. Роте<sup>181</sup> приписывает особую роль метионалю, Роте и Дорнер<sup>175, 196</sup> — метилмеркаптану и сероводороду. Эти соединения были найдены упомянутыми авторами в летучих веществах, ответственных за запах хлеба.

Роль летучих кислот, по-видимому, незначительна, так как их нейтрализация заметно не сказывается на аромате хлеба<sup>182</sup>. Также, видимо, не играют важной роли диацетил и ацетоин, считавшиеся ранее основными компонентами аромата хлеба<sup>198</sup>, так как не найдено какой-либо определенной связи между их содержанием и ароматом хле-

ТАБЛИЦА 17  
Летучие органические кислоты в хлебе, тесте и печных газах

Кислота	в мг/кг муки		
	Тесто	Хлеб	Печные газы
Уксусная	198	150	15
<i>n</i> -Масляная	23,1	10,6	0
Изовалериановая	13,1	6,1	0
<i>n</i> -Капроновая	6,2	0	0

ТАБЛИЦА 18

Содержание фурфурола и других альдегидов в хлебе в зависимости от времени выпечки

Хлеб	Время выпечки, мин.	мг % фурфурола	мг % других альдегидов
Белый	40	0,25	0,15
Белый	90	0,3	0,3
Черный	50	0,9	0,3
Черный	90	1,05	0,7
Пряники ржаные	1000	2,2	4,9

та хлеба от содержания оксиметилфурфурола. В создании аромата хлеба особую роль играют, возможно, такие ароматические альдегиды, как ванилин, коричный и сиреневый, найденные Токаревой<sup>188</sup> методом бумажной хроматографии. Присутствие этих альдегидов нуждается в подтверждении другими методами анализа, так как они не встречаются в запахах иных пищевых продуктов.

Предполагают, что большое значение в создании аромата хлеба имеют серусодержащие соединения. Роте<sup>181</sup> приписывает особую роль метионалю, Роте и Дорнер<sup>175, 196</sup> — метилмеркаптану и сероводороду. Эти соединения были найдены упомянутыми авторами в летучих веществах, ответственных за запах хлеба.

Роль летучих кислот, по-видимому, незначительна, так как их нейтрализация заметно не сказывается на аромате хлеба<sup>182</sup>. Также, видимо, не играют важной роли диацетил и ацетоин, считавшиеся ранее основными компонентами аромата хлеба<sup>198</sup>, так как не найдено какой-либо определенной связи между их содержанием и ароматом хле-

ба 181, 182, 203. Не установлено также определенной связи между содержанием сложных эфиров и ароматом хлеба<sup>181</sup>.

Необходимо отметить, что летучие ароматические вещества хлеба легко подвергаются химическим изменениям, что, с одной стороны, затрудняет исследование истинного, первоначального аромата, а с другой — приводит к ухудшению аромата хлеба при хранении. Повидимому, при черствении хлеба изменение запаха происходит не из-за высыхания и изменения структуры хлеба, а вследствие окисления летучих альдегидов на воздухе<sup>174</sup>. Так, при продувании мякиша влажным воздухом в течение 4 часов хлеб остается мягким, но приобретает запах черствого. В конденсате печных газов, содержащем первоначально летучие вещества свежего хлеба, со временем развивается запах черствого хлеба.

Для улучшения аромата хлеба предложен ряд различных ароматизаторов. Национальным русским ароматизатором хлеба служит красный ржаной солод, получаемый из проросших зерен ржи. Исследование химического состава ароматических веществ солода было проведено Кретовичем, Токаревой, Петровой и Дроздовой<sup>204</sup>. Эти авторы высказали предположение, что найденные в солоде фурфурол, оксиметилфурфурол и алифатические альдегиды являются продуктами реакции Майара, протекающей в прорастающих зернах ржи в процессе получения солода.

Ходж с сотрудниками<sup>205, 206</sup> предложил улучшить аромат хлеба добавлением в тесто мальтотола (3-окси-2-метил-4-пирона), изомальтотола\* и галактозилизомальтотола. Эти вещества были выделены из хлеба и являются промежуточными продуктами реакции Майара. При их разложении в процессе выпечки хлеба появляются вещества, улучшающие аромат хлеба.

Образование ароматических веществ при брожении дрожжей, сахара и молока было использовано для получения сухого ароматизирующего препарата «Vico-400», широко рекомендуемого для получения ароматного хлеба<sup>207</sup>.

Вейслеттом была сделана попытка искусственно воспроизвести аромат хлеба<sup>178</sup>. Лучший аромат был получен со смесью следующего состава:

Этиловый спирт	4 г
Ацетальдегид	10 мг
Уксусная кислота	40 мг
Фурфурол	20 мг
Ацетоин	6 мг

При добавлении к 180 мл воды эта смесь давала приятный запах, но не совсем похожий на аромат хлеба. Таким образом, пока не удалось химическим путем воспроизвести аромат хлеба.

## V. ЗАПАХ КАКАО И КОФЕ

Аромат кофе и какао формируется в процессе ферментации и жарения зерен кофе и бобов какао. Оба эти процесса весьма важны для получения кофе и какао с хорошими дегустационными свойствами. Значение процесса ферментации в производстве какао изучалось неоднократно<sup>208—211</sup>. При изучении микроорганизмов, участвующих в ферментации какао, были найдены грибковые культуры (*Aspergillus*, *Mucor*, *Penicillium*, *Rhizopus* и др.), дрожжевые культуры (*Saccharomyces cerevisiae*, *Candida Krusei*, *Kloeckera apiculata* *Hansenula anomala* и др.), молочнокислые и уксуснокислые бактерии<sup>208</sup>. Под влиянием ферментов, выделяемых микроорганизмами, происходит расщепление полифенолов и протеинов<sup>212</sup>, содержащихся в бобах какао. Неферментированные бобы какао не дают при жарении шоколадного аромата, а возникает

\* Структура изомальтотола не установлена.

сильный аромат обычных жареных бобов; бобы такого какао не имеют шоколадного цвета. Химические превращения полифенолов в процессе ферментации изучал Форсайт<sup>211, 213–216</sup>. Им было выделено 9 полифенолов в ферментированных бобах какао. Количество полифенолов составляет 7,8%, основным из них является (—) эпикатехин<sup>214</sup>. Расщепление полифенолов при жарении бобов какао, по-видимому, играет большую роль в формировании аромата какао, так как при осаждении ацетатом свинца полифенолов и органических кислот из спиртовых экстрактов какао шоколадный запах при жарении не появляется. Важными предшественниками в формировании аромата какао служат, по-видимому, также аминокислоты. В бобах какао<sup>217</sup> были найдены аспарагиновая, глутаминовая кислоты, аланин, цистеин, лейцин, серин, треонин, метионин и аргинин. В процессе жарения бобов какао эти аминокислоты окисляются, дезаминируются и декарбоксилируются, т. е. происходит распад Штрекера с образованием альдегидов<sup>218</sup>.

Впервые исследование летучих веществ аромата какао было предпринято в 1912 г. Бейнбриджем и Девисом<sup>219</sup>. Из 2000 кг жареных бобов какао они выделили 24 мл ароматического масла, которое на 50% состояло из *α*-линалоола; 10% смеси составляли сложные эфиры низших жирных кислот.

Шмальфус с сотрудниками<sup>220, 221</sup> впервые выделил из жареного какао диацетил и ацетоин, которым приписал большое значение в создании аромата какао.

ТАБЛИЦА 19

Летучие вещества, входящие в состав аромата какао

Класс веществ	Вещества	
Спирты	Метиловый Этиловый Пропиловый Изопропиловый Изобутиловый	Изоамиловый Фурфуриловый Линалоол Гераниол
Сложные эфиры	Этилацетат Изопропилацетат <i>n</i> -Пропилацетат Изобутилацетат <i>n</i> -Амилацетат	Этилпропионат Амилпропионат Амилбутират Линалилацетат
Карбонильные соединения	Ацетальдегид $\alpha$ -Цитронеллаль	Диацетил 2-Метилгептен-2-он-6
Амины	Метиламин Изобутиламин Диметиламин	Этиламин Изоамиламин

ния шоколадного аромата, но в 1936 г. Финке<sup>222</sup> установил, что добавление диацетила к порошку какао не улучшает его аромат.

В 1958 г. Мор<sup>223</sup> впервые исследовал состав шоколадного аромата при помощи газовой хроматографии и констатировал присутствие 23 соединений.

В 1961 г. немецкими исследователями при изучении аромата какао были идентифицированы спирты, альдегиды и сложные эфиры<sup>224</sup>. Полученные ими данные представлены в табл. 19. В этой же таблице приведены амины, которые Вармен и де-Ройдж обнаружили в порошке какао<sup>85</sup>.

В 1962 г. Бэйли с сотрудниками<sup>218</sup>, применив высокочувствительный хроматограф с  $\beta$ -ионизационным детектором, изучили аромат 6 сортов жареных бобов какао: Accra, Arriba, Bahia, Trinidad, Winey, Sanchez.

Выделенные при помощи хроматографа вещества дополнительно исследовались на масс-спектрометре.

Ароматические композиции различных сортов жареных и сырых какао-бобов оказались очень близкими по составу и, по-видимому, отличаются только количественным содержанием некоторых компонентов, в основном альдегидов. Так, например, наибольшее количество *n*-масляного альдегида было отмечено в сортах Bahia и Arriba. В наибольшем количестве в аромате всех сортов какао содержатся изовалериановый, изомасляный, пропионовый и уксусный альдегиды. Бэйли с сотрудниками сравнили количественное накопление этих альдегидов в процессе жарения какао. Полученные ими результаты приведены на рис. 3. Из рис. 3 видно, что в процессе жарения количество всех четырех альдегидов растет, причем особенно быстро увеличивается содержание изовалерианового и изомасляного альдегидов. В сырых какао-бобах содержание этих альдегидов незначительно. Бэйли с сотрудниками считают, что изовалериановый альдегид образуется при распаде лейцина. В результате хроматографического и масс-спектрометрического анализа летучей фракции жареных бобов сорта Bahia выделено 16 соединений, представленных в табл. 20.

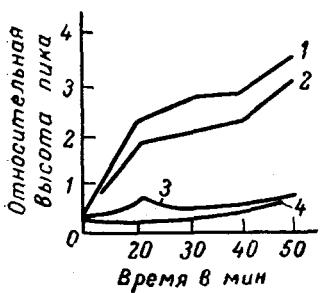


Рис. 3. Накопление альдегидов в процессе жарения бобов какао при 148,8°.  
1 — изовалериановый альдегид, 2 — изомасляный альдегид, 3 — пропионовый альдегид, 4 — ацетальдегид

Количество летучих компонентов в аромате жидкого какао гораздо меньше, чем в порошке какао. Бэйли с сотрудниками указывают, что хроматограмма аромата жидкого какао содержит всего 8 пиков. Идентифицировано лишь 5. Среди продуктов найдены ацетальдегид, метилацетат, пропионовый, изомасляный и изовалериановый альдегиды. Без сомнения, эти вещества не могут быть целиком ответственными за аромат какао.

ТАБЛИЦА 20

Масс-спектрометрический анализ ароматической композиции жареных какао-бобов сорта Bahia

Вещество	Молярные %	Вещество	Молярные %
Изовалериановый альдегид	42,0	Метилсульфид	0,3
Изомасляный альдегид	15,4	Диметилсульфид	0,2
Пропионовый альдегид	13,0	Этанол	0,2
Метанол	9,1	Фуран	0,2
Ацетальдегид	7,0	Толуол	0,1
Метилацетат	6,3	Бензол	0,1
<i>n</i> -Масляный альдегид	3,0	Метилфуран	следы
Диацетил	2,8	Ацетон	следы

Аромат кофе так же, как и какао, формируется в процессе ферментации и особенно жарения. Как и для какао, предшественниками аромата кофе, по-видимому, являются полифенолы и аминокислоты. Впервые газо-хроматографическое изучение аромата кофе было сделано Роудсом<sup>225</sup> в 1958 г. Летучие вещества удаляли из жареного кофе перегонкой с паром в токе гелия, анализ проводили на хроматографе фирмы Перкин — Эльмер. На хроматограмме летучих веществ кофе было зарегистрировано 16 пиков, расшифровано 7. Результаты этих исследований, а также данные о качественном составе аромата кофе, полученные другими авторами, представлены в табл. 21.

В 1960 г. Златкис и Сайветц<sup>226</sup> изучили количественно состав некоторых веществ, входящих в аромат кофе. Они исследовали эссенцию

ТАБЛИЦА 21

## Летучие соединения, найденные в аромате кофе

Вещество	Ссылка на литературу	Вещество	Ссылка на литературу	Вещество	Ссылка на литературу
<i>Альдегиды</i>		<i>Сложные эфиры</i>		<i>Азотистые соединения</i>	
Ацетальдегид	56, 225	Этилформиат	226	Аммиак	56
Пропионовый	225	Метилформиат	226, 227	Метиламин	56
Масляный	226, 227	Метилацетат	56	Триметиламин	56
Изомасляный	226, 227	Фурфурилформиат	56	Пиридин	56, 228
Валериановый	227	Фурфурилацетат	56	Пиррол	56
2-Метилмасляный	56			N-Метилпиррол	56
Фурфурол	56, 226, 228	<i>Кислоты</i>		Пиразин	56
<i>Кетоны</i>		Муравьиная	56, 226	<i>Прочие</i>	
Ацетон	56, 225, 226, 227	Уксусная	56, 226	Ацетоин	56, 228
Метилэтилкетон	225, 227	Пропионовая	56	Диацетилкарбинол	228
Диэтилкетон	56	n-Масляная	56	2,3-Диоксинацето-	56
Диацетил	225, 227	n-Валериановая	56	фенон	227
Пентадион-2,3	56, 227	Изовалериановая	56	Изопрен	56
<i>Спирты</i>		2-Метилмасляная	56	n-Гептакозан	56
Метиловый	56, 225	n-Капроновая	56	Сильвестрин	56
Этиловый	56, 226	n-Каприловая	56	Ванилин	56, 227
Фурфуриловый	56	<i>Сернистые соед.</i>		Фуран	227
<i>Фенолы</i>		Сероводород	56, 227	Метилфуран	
Фенол	56	Метилмеркаптан	56, 227		
Крезолы	56	Диметилсульфид	56, 227		
Гидрохинон	56	Фурфурилмеркап-	56		
Резорцин	56	тан			
Эвгенол	56				
Гваякол	56				
n-Винилгваякол	56				

аромата кофе, полученную из конденсата отходящих газов при жарении кофе, а также дестиллат, полученный при перегонке жареного кофе в вакууме с парами воды. Эссенция аромата кофе содержалась в количестве  $2 \cdot 10^{-6}$  частей в жареном кофе. Водный дестиллат ароматических веществ кофе после экстрагирования эфиров и высушивания составлял 0,1% от исходного жареного кофе. Полученная ими эссенция аромата кофе в основном содержала альдегиды и сернистые соединения, имела сравнительно низкую растворимость в воде и легко окислялась на воз-

ТАБЛИЦА 22

## Анализ ароматической эссенции кофе

Вещество	Вес. %	Вещество	Вес. %
Ацетальдегид	19,9	Пентадиен	3,0
Ацетон	18,7	Метилэтилкетон	2,3
Диацетил	7,5	C <sub>4</sub> C <sub>7</sub> -парафины и олефины	2,0
n-Валериановый альдегид	7,3	Метилацетат	1,7
2-Метилмасляный альдегид	6,8	Диметилсульфид	1,0
3-Метилмасляный альдегид	5,0	n-Масляный альдегид	0,7
Метилфуран	4,7	Этилформиат	0,3
Пропионовый альдегид	4,5	Сероуглерод	0,2
Метилформиат	4,0	Метиловый спирт	0,2
Углекислый газ	3,8	Метилмеркаптан	0,1
Фуран	3,2	Тиофен	0,1
Изомасляный альдегид	3,0		

духе. Эссенция обладала интенсивным запахом и давала прозрачные желто-зеленые растворы в воде. При достаточном разбавлении воздухом она воспроизводила аромат кофе. Аромат эссенции кофе сильно менялся в зависимости от сорта кофе. Данные количественного хроматографического анализа аромата эссенции кофе, сделанные Златкисом и Сайветцом<sup>226</sup>, приведены в табл. 22.

Из дестиллята было выделено 30% уксусной и 5% пропионовой кислот, остаток кипел при 90°/1 мм и исследовался на хроматографе. Методом газовой хроматографии<sup>226</sup> качественно было идентифицировано 12 соединений, представленных в табл. 21.

Кроме того, были обнаружены кетоны и альдегиды с числом углеродных атомов, равным шести, а также неидентифицированные производные фурфурола. Златкис и Сайветц указывают также, что, по-видимому, число соединений гораздо больше, так как запах выходящих из хроматографа веществ широко варьировался, например, был зарегистрирован пиридиноподобный запах, а также острый запах органических кислот.

ТАБЛИЦА 23

Содержание органических кислот в жареном кофе

Кислота	мг/100 г	% от общей кислотности	Кислота	мг/100 г	% от общей кислотности
Муравьиная	46,0	1,0	Молочная	437,5	9,3
Уксусная	936,0	20,0	Янтарная	283,0	6,0
Пропионовая	22,0	0,5	Яблочная	495,8	10,6
<i>n</i> -Масляная	35,0	0,7	Винная	9,0	0,2
<i>n</i> -Валериановая	40,8	0,9	Лимонная	2200,0	47,0
Капроновая	46,4	1,0	Фумаровая	4,3	0,1
Каприловая	28,8	0,6	α-Кетоглутаровая	20,0	0,4
			Пироградная	77,5	1,7

Состав органических кислот в кофе и его заменителях — ячмене, рожки и цикории — изучали Шормюллер и Бранденбург<sup>229</sup>. В табл. 23 приведены полученные ими данные по определению количественного состава органических кислот, содержащихся в жареном кофе. Летучие органические кислоты, приведенные в табл. 23, несомненно принимают участие в образовании аромата кофе, а нелетучие кислоты влияют на его вкус.

Рядом авторов неоднократно предпринимались попытки имитировать аромат кофе и какао. Так, в 1958 г. Разоф запатентовал «синтез» аромата какао по реакции Майара при нагревании гидролизатов растительных и животных протеинов с сахарами<sup>230</sup>.

Мейер сообщила<sup>56</sup> о применении в пищевой промышленности США для имитации аромата кофе синтетической смеси, состоящей из 10% α-фурфурилмеркаптана, 3% этилванилина и 87% растворителя, название которого Мейер не приводит. Искусственная смесь, воспроизведяющая аромат кофе, как сообщает Вольпер<sup>231</sup>, была разработана недавно Украинским НИИПП. Эта смесь содержит фурфурол, метилмеркаптан, валериановый альдегид, изовалериановую кислоту, фурфурилмеркаптан, гваякол, гидрохинон и соевое масло. При добавлении этой смеси к вытяжке из цикория и ячменного солода в соотношении 1 : 10 000 она придает последней аромат натурального кофе.

## VI. ЗАПАХ МЯСНЫХ И РЫБНЫХ ПРОДУКТОВ

В настоящее время химическое изучение ароматов мяса и рыбы далеко не закончено, и соответствующие литературные данные весьма малочисленны.

*Аромат мяса.* Вещества, найденные в запахе вареного мяса, представлены в табл. 24.

К сожалению, сведения о количественном содержании перечисленных соединений почти полностью отсутствуют. Установлено только, что после трехчасовой варки говядины в бульоне содержится 6—8 мг сероводорода на 1 кг мяса<sup>233</sup>, а при хранении за 48 час. 79% сероводорода окисляется<sup>232</sup>.

ТАБЛИЦА 24

Вещества, найденные в запахе вареного мяса

Класс	Вещества	Ссылки на литературу
Альдегиды	Аммиак	232, 233
	Уксусный, пропионовый, изомасляный, изовалериановый	233—235
Кетоны	Ацетон, метилэтилкетон, ацетон, диацетил	233—236, 236а
Серусодержащие соединения	Сероводород, метилмеркаптан, этилмеркаптан, диметилсульфид	233—235
Жирные кислоты	Муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, изомасляная	233

По мнению всех исследователей, серусодержащие и карбонильные соединения являются важными составными частями в создании «мясных» запахов. Этого нельзя сказать о жирных кислотах и, по-видимому, об аммиаке, так как удаление последнего усиливает запах куриного бульона<sup>232</sup>.

В 1960—1962 гг. в работах Хорнштейна<sup>237, 238</sup> и Бацера<sup>239—241</sup> было показано, что предшественником запаха термически обработанного обезжиренного мяса является фракция фосфорсодержащих гликопротеидов, выделенная из диализата водного экстракта сырого мяса. Эта фракция очень неустойчива при хранении даже в вакууме. В составе гликопротеидов найдены инозиновая кислота, гипоксантин, инозин, глюкоза и аминокислоты: пролин, изолейцин, лейцин, валин, серин,  $\alpha$ - и  $\beta$ -аланин<sup>240</sup>. При соответствующей термической обработке выделенной фракции или смеси указанных соединений удается получить аромат вареного или жареного мяса, практически одинаковый для говядины, свинины и курятины. Авторы считают, что этот запах возникает благодаря взаимодействию аминокислот и углеводов, например, по типу реакции Майара. Вызывает удивление отсутствие в гидролизате гликопротеидов серусодержащих аминокислот — источника важных серусодержащих ингредиентов «мясных» ароматов; возможно, они просто не были выделены.

Таким образом, обезжиренное мясо, независимо от его вида, обладает одинаковым ароматом. Специфические запахи, которыми различаются виды мяса, по мнению ряда авторов, связаны с составом жиров и их окислением в процессе термической обработки<sup>242</sup>. Так, Хорнштейном и Кроу было найдено, что при нагревании в вакууме при температуре 100° говяжий жир приобретает сладкий, яблочный запах, а свиной — острый, сырный<sup>238</sup>. Ими же был изучен состав карбонильных соединений, выделенных из жиров, нагретых на воздухе при 100°. Выделенные карбонильные соединения представлены в табл. 25.

Летучие соединения свиного жира содержат в несколько раз больше карбонильных соединений, в частности гексаналя, по сравнению с говяжьим. Несомненно, что эти количественные различия зависят от содержащихся в жире непредельных кислот и влияют на специфичность запаха различных видов мяса.

ТАБЛИЦА 25

## Карбонильные соединения, выделенные из жиров, нагретых на воздухе при 100°

Фракция	Говяжий жир		Свиной жир	
	соединения	концентрация, ммол/10 г жира	соединения	концентрация, ммол/10 г жира
Летучая фракция	Ацетон, пропаналь	0,039	Ацетон, пропаналь, гексаналь, октаналь, nonanal	0,27
	Ацетальдегид и 2-енали	0,072	Ацетальдегид и ен-2-али $C_7-C_{11}$ Декадиен-2-4-аль	0,06
Фракция, полученная при перегонке с паром	Гексаналь, nonanal 2-Енали $C_7-C_{11}$ Декадиен-2,4-аль	0,070 0,028 0,021	Гексаналь, октаналь, nonanal, undecanal Ен-2-али $C_7-C_{11}$ Диен-2,4-али $C_7, C_9, C_{10}$	0,24 0,12 0,083

По-видимому, для создания полного «мясного» запаха и вкуса, кроме веществ, принимающих участие в образовании запаха, необходимо также наличие *L*-моноглутамата натрия<sup>243</sup>, действие которого наиболее эффективно в диапазоне рН 5—6,5. В этом интервале в растворе существует глутамат-ион  $-\text{OCOCH}(\text{+NH}_3)\text{CH}_2\text{COO}^-$ , ответственный за вкусовые ощущения<sup>244</sup>. Глутамат натрия широко применяется для улучшения вкусовых качеств мясных и овощных блюд в концентрации 0,1—0,5%<sup>245—248</sup>.

В отличие от «мясного» аромата запах гидролизатов мяса обусловлен продуктами гидролиза аминокислот, в первую очередь,  $\alpha$ -кетомасляной кислотой, образующейся из треонина<sup>249—251</sup>.

Большое количество исследований посвящено изучению нежелательных привкусов и запахов в свежем и приготовленном мясе. Так, оказалось, что ряд неприятных запахов свежего мяса связан с особенностями вскармливания животных<sup>252, 253</sup>.

В связи с широким применением  $\gamma$ -облучения для стерилизации мясных продуктов изучались также природа и источники возникающих при этом неприятных запахов. В качестве составных частей этих запахов идентифицированы амины, в том числе метиламин и этиламин<sup>254</sup>, карбонильные соединения (*n*-алканали, алken-2-али, кетоны)<sup>255—257</sup>, перекиси<sup>257</sup> и серусодержащие соединения (сероводород, метилмеркаптан, метиональ)<sup>257—259</sup>. Следует отметить, что состав карбонильных соединений, образующихся при облучении мышечной ткани и жира, сильно различается<sup>255, 256</sup>. Метиональ в сыром  $\gamma$ -облученном мясе образуется не прямо из метионина, а в результате радикального присоединения метилмеркаптана к акролеину, инициируемого перекисями<sup>257, 259</sup>. Добавив к мясу перед облучением *DL*-метионин и глутатион, содержащие S<sup>35</sup>, Башер с сотрудниками установили, что большая часть метилмеркаптана образуется непосредственно из метионина, а сероводород — из обоих соединений, правда, в небольших количествах<sup>260</sup>.

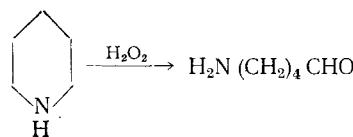
Порча сырого и вареного мяса при хранении вызывается различными причинами и сопровождается образованием разных запахов. Распад белков и жиров сырого мяса обусловлен, в основном, деятельностью микроорганизмов. Главную роль в создании запаха порченого сырого мяса играют амины (в основном триметиламин) и жирные кислоты от уксусной до каприловой (в основном капроновая кислота)<sup>261</sup>. Метод количественного определения амиака в мясе признан наилучшим для обнаружения начальных стадий порчи мяса<sup>262, 263</sup>. В запахе порченого мяса были найдены также диацетил и ацетон<sup>264</sup>. В результате микробиологического распада аминокислот в сушеной консервированной сви-

нине при повышенной температуре также обнаружены ацетальдегид и аммиак<sup>265</sup>. Иные процессы лежат в основе порчи вареного мяса. Здесь тиобарбитуровым методом установлено быстрое окисление тканевых липидов, сопровождающееся появлением неприятных запахов и привкусов<sup>266</sup>. В качестве одного из компонентов прогорклого запаха вареного мяса был идентифицирован малоновый диальдегид<sup>267</sup>.

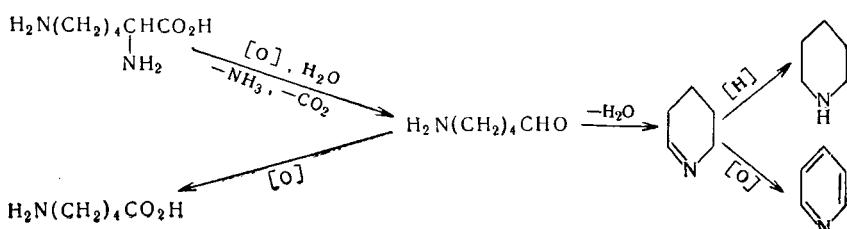
Благодаря отсутствию данных о количественных соотношениях ингредиентов «мясных» запахов трудно рассчитывать на получение ароматов смешением составных частей. Единственная попытка, предпринятая Бендером, привела к получению запаха, лишь отдаленно напоминающего «мясной»<sup>236</sup>. Более логичным и перспективным путем создания такого запаха является использование для этой цели подходящих соединений — предшественников. Так, Мэй, Мортон и Акройд осуществили модельную реакцию Майара, нагревая водный раствор цистеина и одной или нескольких других аминокислот с карбонильными или потенциально карбонильными соединениями<sup>268–270</sup>. Следует отметить возможность применения рацемических аминокислот вместо L-изомеров, а также использования их производных (солей, эфиров, олигопептидов), из которых образуются аминокислоты в условиях реакции. В качестве карбонильных соединений вначале применялись углеводы<sup>268</sup>, которые оказалось возможным заменить более простыми альдегидами (пропионовым, глицериновым)<sup>269</sup> и даже производными фурана<sup>270</sup>. Весьма заманчивой кажется имитация «мясного» запаха на основе какого-то одного химического соединения. Долгое время считали, что при помощи метионина можно получить бульоноподобный запах<sup>271</sup>, хотя все попытки сделать это окончились неудачей. В 1959 г. было показано, что метиониналь, очищенный методом газовой хроматографии, по-видимому, не обладает таким запахом<sup>272</sup>. Заслуживает серьезного внимания патент<sup>273</sup> о создании «мясного» аромата в съедобных композициях добавкой 0,005—0,06% (по весу) производных меркаптоацетальдегида, который является продуктом распада цистеина, входящего в состав всех предложенных предшественников. Эти соединения могут применяться также в смеси с глутаматом натрия или другими душистыми и вкусовыми веществами.

*Аромат рыбы.* Аромат рыбных продуктов существенно отличается от «мясных» запахов. Исследования запаха рыбы проводились в основном, на свежей и хранящейся рыбе, и только начиная с 1959 г. стали появляться отдельные работы, посвященные запаху термически обработанной рыбы.

Как показал Обата с сотрудниками, веществами, обуславливающими запах свежей рыбы, являются пиперидин, пиридин и продукты их окисления — δ-аминовалериановый альдегид и соответствующая кислота, содержащиеся в слизи эпидермиса рыбы<sup>274</sup>. Авторы нашли возможность имитировать запах свежей пресноводной рыбы путем окисления пиперидина 10%-ной перекисью водорода в δ-аминовалериановый альдегид:



Добавка к смеси триметиламина позволяет получить запах свежей морской рыбы, что хорошо согласуется с повышенным содержанием триметиламина в морской рыбе<sup>275</sup>. По-видимому, источником соединений, найденных японскими химиками, служит лизин, подвергающийся химическому или микробиологическому распаду<sup>276</sup>. Для их образования логично было бы предположить следующую схему:



Аналогичные процессы в еще большей степени происходят в рыбе при хранении. Так, японские авторы установили в слегка несвежей рыбе наличие д-аминовалериановой кислоты и могли подтвердить ее значение для создания соответствующего запаха экспериментальным путем<sup>274</sup>. При дальнейшей порче рыбы в ней образуются метилмеркаптан и индол, которые также были идентифицированы. Амано удалось показать, что в позеленевшем мясе замороженной меч-рыбы содержится в очень высокой концентрации (12 мг на 100 мг рыбы) изовалериановая кислота, обуславливающая неприятный запах такой рыбы<sup>277</sup>. В несвежей рыбе были найдены также пиперидин и пирролидин<sup>278</sup>. Хьюгс установил, что при хранении в мясе сельди идет распад N-окиси trimетиламина с образованием главным образом аммиака и trimетиламина<sup>279</sup>. При автоокислении жира лосося были идентифицированы многие карбонильные соединения, получающиеся также и при окислении других жиров<sup>280</sup>.

Количественное определение образующихся веществ позволяет объективно оценивать свежесть рыбы<sup>281–283</sup>. Оказалось, что существует линейная зависимость между временем хранения рыбы и содержанием в ней низших карбонильных соединений. Максимальное количество высших карбонильных соединений наблюдается спустя 8–11 дней хранения<sup>284</sup>, что хорошо согласуется с данными органолептического анализа свежести рыбы<sup>285</sup>. Количество летучих кислот (муравьиная, уксусная) также может служить критерием качества рыбы<sup>286</sup>.

В запахе сушеної рыбы содержатся те же компоненты, что и в запахе свежей и порченой рыбы, но, по-видимому, в иных соотношениях. Так, в метанольном экстракте кацуобуси (рыба, сушена кусками) найдены аммиак, trimетиламин, пиридин, пиперидин и 5 жирных кислот: муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, лауриновая<sup>287</sup>.

Меньше всего сведений в литературе о химическом составе запахов приготовленной рыбы. Только в работах Хьюгса по исследованию вареной сельди установлено, что компонентами ее запаха являются аммиак, диметиламин, trimетиламин, метиламин, а также уксусный, пропионовый, изомасляный, 2-метилмасляный альдегиды и ацетон<sup>279, 288</sup>. При перегонке с паром из филе пики были выделены также  $\alpha$ -оксикарбонильные и дикарбонильные соединения, имеющие 2–4 атома углерода<sup>289</sup>, возможно, ацетоин и диацетил.

Если проводить обработку мяса рыбы паром под давлением, то проходит своеобразный распад N-окиси trimетиламина:



Оба эти вещества были обнаружены в рыбных консервах, причем концентрация диметиламина довольно высока и пропорциональна содержанию N-окиси trimетиламина в свежем мясе рыбы<sup>290</sup>.

Также немного данных об источниках и предшественниках запаха приготовленной рыбы. Считают, что в этом случае существенную роль в образовании аромата рыбы играют реакции углеводов с аминами и аминокислотами<sup>291</sup>.

Вкус рыбных продуктов может быть улучшен добавкой глутамата

натрия в концентрации от 0,15 до 1% в зависимости от вида продукта<sup>292, 293</sup>. Таким образом, в отличие от «мясного» запаха, где главную роль играют серусодержащие соединения, запах приготовленной рыбы обусловлен, прежде всего, присутствием азотсодержащих соединений, в основном метиламинов. Важной составной частью обоих запахов являются карбонильные соединения.

*Запах копченых продуктов.* Копченые мясные и рыбные продукты обладают своеобразными запахами, которые создаются с участием коптильного дыма. В его состав входят органические кислоты, фенолы, моно- и поликарбонильные соединения<sup>294, 295</sup>. Во время копчения перечисленные вещества абсорбируются продуктом, где могут вступать также в различные реакции. Вещества, обуславливающие запах копченостей, почти не изучены. Лишь в 1960 г. Юдицкая и Лебедева установили, что в рыбе любого способа копчения всегда присутствуют фенол, гваякол, *m*- и *o*-крезолы<sup>296</sup>. В зависимости от способа копчения могут быть также *p*-крезол, метиловые эфиры пирогаллола и 2 неидентифицированных фенола. Следует отметить, что композиция фенолов изменяется при хранении. Было найдено, что и в мясных продуктах более высокое содержание фенолов соответствует наилучшей органолептической оценке продукта<sup>297</sup>. Несмотря на слабое знание состава запахов копченых продуктов, оказалось возможным их успешно имитировать. Было предложено применять фракции продуктов сухой перегонки дерева для имитации запаха копченостей вообще<sup>298</sup>, а смесь, полученную при нагревании такой фракции с цистеином и другими аминокислотами (или белковым гидролизатом), применять для имитации запаха ветчины<sup>299</sup>.

\* \* \*

При сопоставлении данных о составе аромата молока, сливок, масла, сыра, хлеба, мяса, кофе и какао обращает на себя внимание большое сходство ароматических композиций, которые содержат одни и те же классы химических веществ — альдегиды, кетоны, спирты, сложные эфиры, жирные кислоты, амины, гетероциклические соединения (фуран и его производные) и сернистые соединения. Некоторые альдегиды и кетоны присутствуют во всех пищевых продуктах. Однако, по-видимому, далеко не все вещества, найденные в аромате пищевого продукта, необходимы для имитации его запаха. Например, вряд ли играют какую-либо существенную роль метиловый и этиловый спирты, присутствующие в аромате всех пищевых продуктов, и углекислый газ, найденный в летучих соединениях кофе. На примере веществ, ответственных за привкусы молока (табл. 2), хорошо видно, что специфичность аромата каждого пищевого продукта, вероятно, определяется, с одной стороны, различным количественным соотношением компонентов, с другой — наличием нескольких соединений, создающих на общем фоне других летучих веществ определенные характерные оттенки.

Большое сходство различных ароматических композиций позволяет предположить наличие общих путей образования летучих компонентов. Некоторые из них уже можно назвать — это ферментативное расщепление жиров и протеинов, реакция самоокисления жиров, реакция Майара. Изучение этих реакций весьма важно для выяснения процессов образования ароматических веществ с целью их практического использования. Весьма важно также знание конкретных предшественников аромата того или иного продукта. Способ воспроизведения запаха с использованием предшественников начинают применять за границей. Так, например, для придания аромата свежих бананов консервированным применяют расщепление трех предшественников с помощью фермента, выделенного из свежих бананов.

В последнее время в США рекламируются имитации запаха сыра, масла и молока с участием липополитических ферментов.

Рассмотренные в обзоре данные позволяют утверждать, что знание химии запаха пищевых продуктов позволит не только значительно улучшить аромат продажных пищевых продуктов, но и в недалеком будущем создать синтетическую пищу из непищевого сырья, не уступающую, а в ряде случаев даже превосходящую по вкусовым и питательным качествам природные продукты питания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D. G. Guadagni, R. P. Dimick, J. Agric. Food Chem., **1**, 1169 (1953).
2. E. A. Day, D. A. Forss, S. Patton, J. Dairy Sci., **40**, 922, 932 (1957).
3. E. M. Morgan, E. O. Anderson, Там же, **39**, 253 (1956).
4. E. A. Day, D. A. Lillard, Там же, **43**, 585 (1960).
5. F. E. Huelin, Austral. J. Sci. Res., **B5**, 328 (1952).

6. A. M. El Negoumy, D. M. Miles, E. C. Hammond, J. Dairy Sci., **44**, 1047 (1961).
7. C. Merrit, J. S. Bresnick, M. Bazinet, J. Walsch, J. Angelini, J. Agric. Food Chem., **7**, 784 (1959).
8. W. A. McGugan, S. G. Howsam, J. Dairy Sci., **45**, 495 (1962).
9. S. Bailey, M. Bazinet, J. Driscoll, R. D. McCarthy, J. Food Sci., **26**, 163 (1961).
10. J. D. Wynn, J. R. Brunner, J. M. Trout, Food Technol., **14**, 248 (1960).
11. R. Scarpellino, F. V. Kosikowski, J. Dairy Sci., **44**, 10 (1961).
12. S. Patton, Perfumery Essent. Oil Record, **49**, 387 (1958).
13. A. M. Gaddis, R. Ellis, Anal. Chem., **31**, 870 (1959).
14. A. J. Schepartz, J. Chromatogr., **6**, 185 (1961).
15. M. Nonaka, E. Pippen, J. Bailey, Anal. Chem., **31**, 875 (1959).
16. J. Rosums, Z. Deyl, J. Chromatogr., **6**, 187 (1961).
17. H. Ng, D. J. Reed, J. W. Pence, Cereal Chem., **37**, 638 (1960).
18. D. A. Forss, E. A. Dunstone, Austral. J. Chem., **10**, 506 (1957).
19. D. Lindsay, J. Food Sci., **27**, 210 (1962).
20. J. W. Ralls, Anal. Chem., **32**, 332 (1960).
21. R. L. Stephens, A. P. Tessler, Там же, **32**, 1047 (1960).
22. R. G. Butterly, R. Teranishi, Там же, **33**, 1439 (1961).
23. W. G. Jennings, S. Vilhamson, W. L. Dunkley, J. Food Sci., **27**, 306 (1962).
24. S. Patton, N. P. Wong, D. A. Forss, J. Dairy Sci., **41**, 857 (1958).
25. D. A. Forss, Food Technol. Austral., **10**, 80, 83 (1958).
26. R. Scarpellino, F. V. Kosikowski, J. Dairy Sci., **45**, 343 (1962).
27. J. E. Lovelock, Anal. Chem., **33**, 162 (1961).
28. J. W. Ottos, D. P. Stevenson, J. Am. Chem. Soc., **78**, 546 (1956).
29. С. Н. Озиранер, Г. А. Газиев, М. И. Яновский, В. С. Корняков, Газо-важа хроматография, Труды 1-й Всесоюзной конференции, М., 1960, стр. 199.
30. D. A. McKay, D. A. Lang, M. Berdick, Anal. Chem., **33**, 1369 (1961).
31. M. Keene, F. J. Doan, J. Dairy Sci., **34**, 713 (1951).
32. R. R. Riel, H. H. Sommer, Там же, **38**, 1215 (1955).
33. A. F. Tomstra, Там же, **38**, 487 (1955).
34. D. A. Forss, E. G. Pont, W. Stark, J. Dairy Res., **22**, 91 (1955).
35. D. A. Forss, E. G. Pont, W. Stark, Там же, **22**, 345 (1955).
36. H. Duin, Netherland Milk Dairy J., **12**, 81 (1958).
37. H. Barkworth, Dairy Inds., **22**, 38 (1957).
38. E. Piraux, P. Jamotte, Lait, **34**, 227 (1954); РЖХим., 1955, 20308.
39. F. Kiermeier, H. Steger, Ztschr. Lebensmittel Untersuch. und Forsch., **115**, 410 (1961).
40. A. M. El Negoumy, M. S. de Puchal, E. G. Hammond, J. Dairy Sci., **45**, 311 (1962).
41. E. A. Day, Там же, **43**, 1361 (1960).
42. S. Patton, I. J. Barnes, I. E. Evans, J. Am. Oil Chem. Soc., **36**, 280 (1959).
43. D. A. Forss, E. A. Dunstone, W. Stark, J. Dairy Res., **27**, 211 (1960).
44. E. G. Pont, D. A. Forss, E. A. Dunstone, Там же, **27**, 205 (1960).
45. A. M. El Negoumy, D. M. Miles, E. G. Hammond, J. Dairy Sci., **44**, 1045 (1961).
46. W. F. Shipe, R. A. Ledford, R. D. Peterson, R. A. Scanlan, H. F. Gerken, R. W. Dogherty, M. E. Morgan, Там же, **45**, 477 (1962).
47. W. Stark, D. A. Forss, J. Dairy Res., **29**, 173 (1962).
48. D. A. Forss, E. A. Dunstone, W. Stark, Там же, **27**, 373, 381 (1960).
49. S. Patton, J. Dairy Sci., **37**, 446 (1954).
50. S. Patton, D. V. Josephson, Science, **118**, 211 (1953).
51. H. J. Velander, S. Patton, Milk Plant Monthly, **46**, 18 (1955).
52. E. Peterson, Molk.-Ztg., **14**, 65 (1960).
53. R. Bassette, M. Keeney, J. Dairy Sci., **43**, 1744 (1960).
54. M. Keeney, Proceeding Flavor Chemistry Symposium, Camden, New Jersey, 1961, стр. 183.
55. G. E. Jones, J. Dairy Res., **23**, 21 (1956).
56. L. Meyer, Food Chemistry, New York, 1960, стр. 298.
57. H. W. Jackson, E. M. Morgan, J. Dairy Sci., **37**, 1316 (1954).
58. H. Labots, Zuivel, **62**, 763 (1956); РЖХим., **1958**, 34268.
59. S. Kjell, Mejeritekn. medd., **18**, 108, 122 (1957); РЖХим., **1958**, 59139.
60. H. Leesment, Svenska majeritidn., **52**, 181 (1960); РЖХим., **1961**, 13H130.
61. P. G. Keeney, S. Patton, J. Dairy Sci., **39**, 1104, 1114 (1956).
62. B. W. Tharp, S. Patton, Там же, **43**, 475 (1960).
63. P. G. Keeney, S. Patton, Там же, **38**, 1390 (1955).
64. Б. Лунгрен, Т. Сторгартс, Сборник трудов XV Международного конгресса по молочному делу, Пищепромиздат, 1961, стр. 350; РЖХим., 1962, 16H95.
65. G. Hoffman, J. Am. Oil Chem. Soc., **38**, 31 (1961).
66. R. Ellis, A. M. Gaddis, G. T. Cuggie, J. Food Sci., **26**, 131 (1961).

67. Н. М. Эмануэль, Ю. Н. Лясковская, Торможение процессов окисления жиров, Пищепромиздат, М., 1961.
68. A. J. Ceipri, L. L. Rusoff, E. Pineiro, J. Agric. Food Chem., **10**, 89 (1960).
69. S. Patton, J. Dairy Sci., **33**, 102 (1950).
70. F. E. Potter, S. Patton, Там же, **39**, 978 (1956).
71. S. Patton, J. Agric. Food Chem., **6**, 132 (1958).
72. S. Patton, R. J. Flips, Science, **125**, 1087 (1957).
73. S. Patton, D. V. Josephson, Food Res., **22**, 317 (1957).
74. T. D. Patel, H. E. Calbert, D. G. Morgan, F. M. Strong, J. Dairy Sci., **45**, 601 (1962).
75. O. W. Parks, S. Patton, Там же, **44**, 1 (1961).
76. A. E. Woods, W. W. Aurand, W. M. Roberts, Там же, **44**, 1152 (1961).
77. W. G. Jennings, S. Viljhjemson, W. R. Dunkley, J. Food Sci., **27**, 306 (1962).
78. N. P. Wong, S. Patton, D. A. Forss, J. Dairy Sci., **41**, 1699, 1703 (1958).
79. N. P. Wong, S. Patton, Там же, **45**, 724 (1962).
80. S. Patton, B. W. Tharp, Там же, **42**, 49 (1959).
81. R. Dutra, W. Jennings, N. Tarassuk, Food Res., **24**, 688 (1959).
82. R. Q. Jensen, G. W. Gander, J. Sampugnana, J. Dairy Sci., **44**, 1169 (1961).
83. J. C. Hawke, J. Dairy Res., **24**, 367 (1957).
84. J. A. Grammel, J. J. Janzen, J. Dairy Sci., **44**, 1170 (1961).
85. C. Weurman, C. de Rooij, J. Food. Sci., **26**, 239 (1961).
86. D. P. Schwartz, M. J. Pallonsch, J. Agric. Food Chem., **10**, 86 (1962).
87. O. W. Parks, S. Patton, J. Dairy Sci., **44**, 171 (1961).
88. S. Patton, J. J. Barnes, Food Res., **23**, 221 (1958).
89. S. Patton, J. Dairy Sci., **44**, 207 (1961).
90. E. Juni, J. Biol. Chem., **195**, 715 (1942).
91. M. Silverman, C. H. Werkman, J. Biol. Chem., **138**, 35 (1941).
92. J. C. de Man, Netherland Milk and Dairy J., **10**, 38 (1956).
93. U. Behnke, Ernahrungsorschung, **4**, 1 (1959).
94. P. Renko, A. Ballone, Ann. microbiol., **6**, 242 (1955).
95. H. Tummen, Killer milchwirtsch. Forschungsber., **12**, 279 (1960); РЖХим., **1961**, 18Н120.
96. Датск. пат. 93517 (1960); С. А., **55**, 12698 (1961).
97. J. A. Gould, J. Dairy Sci., **28**, 379 (1945).
98. W. J. Harper, R. M. Huber, Там же, **39**, 1609 (1956).
99. J. Кегн, H. H. Weiser, W. Harper, J. A. Gould, Там же, **37**, 904 (1954).
100. Р. Б. Давыдов, Л. А. Круглов, Изв. Тимиряз. с.-х. акад. 1960, № 3212.
101. J. R. Marier, M. Boulet, J. Dairy Sci., **41**, 1683 (1958).
102. Р. Н. Вегемапп, G. Lardelli, R. J. Taylor, T. W. Weller, Англ. пат. 748661 (1956); С. А., **51**, 462 (1957).
103. Австрал. пат. 166320 (1956); РЖХим., **1957**, 3145.
104. Пат. ФРГ 1094536 (1960); С. А., **55**, 23870 (1961).
105. Ам. пат. 2903364 (1959); С. А., **55**, 845 (1961).
106. S. Patton, D. A. Forss, E. A. Day, J. Dairy Sci., **39**, 1469 (1956).
107. K. Ebihara, Япон. пат. 6050 (1953); С. А., **48**, 11678 (1954).
108. R. C. Lindsay, E. A. Day, W. E. Sandine, J. Food Sci., **27**, 210 (1962).
109. G. W. Gander, R. G. Jensen, J. Sampugnana, J. Dairy Sci., **45**, 323 (1962).
110. L. M. Smith, Там же, **44**, 607 (1961).
111. S. Patton, R. D. McCarthy, L. Evans, T. R. Lynn, Там же, **43**, 1187 (1960).
112. L. M. Smith, R. R. Lowry, Там же, **45**, 586 (1962).
113. S. Patton, Там же, **43**, 1350 (1960).
114. F. B. Shorland, Nature, **174**, 603 (1954).
115. J. Kawashiro, H. Tanade, A. Ishii, Shokuhin Eiseigaku Zassi, **1**, 78 (1960); С. А., **55**, 26291g (1961).
116. J. L. Beare, J. Agric. Food Chem., **10**, 120 (1962).
117. A. K. McDowell, J. Dairy Res., **20**, 101 (1953).
118. J. Stadhouders, H. Mulder, Netherland Milk Dairy J., **9**, 182 (1955).
119. F. B. Shorland, D. J. Johannesson, Nature, **168**, 75 (1951).
120. F. B. Shorland, R. P. Hansen, Dairy Sci. Abst., **19**, 168 (1957).
121. R. P. Hansen, N. Cooke, Biochem. J., **58**, 358 (1954).
122. F. B. Shorland, T. Gerson, R. P. Hansen, Там же, **59**, 350 (1955).
123. R. P. Hansen, F. B. Shorland, Там же, **50**, 207 (1952).
124. E. J. Babel, B. W. Hammer, J. Dairy Sci., **28**, 201 (1947).
125. A. C. Dahlberg, F. V. Kosikowsky, Там же, **30**, 165 (1947).
126. A. C. Dahlberg, F. V. Kosikowsky, Natl. Butter and Cheese J., **38**, 44 (1947).
127. E. R. Hiscox, J. Harrison, J. Z. Wolf, J. Dairy Res., **12**, 155 (1941).
128. J. J. Sheuring, S. L. Tuckey, J. Dairy Sci., **30**, 803 (1947).
129. M. Peterson, M. Jonson, W. V. Price, Там же, **32**, 862 (1949).
130. M. Peterson, M. Jonson, J. Biol. Chem., **174**, 775 (1948).
131. T. Kristoffersen, J. A. Gould, J. Dairy Sci., **43**, 1202 (1960).
132. W. J. Harper, Там же, **36**, 808, 953 (1953).

133. I. E. Long, W. J. Harper, Там же, **39**, 138 (1956).  
 134. W. J. Harper, I. E. Long, Там же, **39**, 129 (1956).  
 135. I. R. Goffman, D. E. Smith, J. S. Andrews, Food Res., **25**, 663 (1960).  
 136. P. C. Hintz, W. L. Slatter, W. J. Harper, J. Dairy Sci., **39**, 235 (1956).  
 137. А. И. Чеботарев, Труды Вологод. молочн. ин-та, **1955**, № 13, 203, 215.  
 138. I. E. Long, W. J. Harper, J. Dairy Sci., **39**, 245 (1956).  
 139. I. C. Dacre, J. Dairy Res., **22**, 219 (1955).  
 140. R. Sarhar, A. Rykala, C. W. Duncan, J. Dairy Sci., **36**, 859 (1953).  
 141. R. R. Venkateswara, K. P. Basu, Proc. Soc. Biol. Chem. (India), **12**, 19 (1954); РЖХим., **1956**, 2635.  
 142. D. P. Schwartz, M. J. Pallausch, J. Agric. Food Chem., **10**, 86 (1962).  
 143. F. V. Kosikowski, J. Dairy Sci., **34**, 228, 235 (1951).  
 144. P. De Paolis, A. Salerno, Latte, **30**, 658 (1956); РЖХим., **1958**, 9723.  
 145. A. Salerno, P. De Paolis, Latte, **30**, 663, 664 (1956); РЖХим., **1958**, 12905, 23124.  
 146. S. Patton, J. Dairy Sci., **33**, 680 (1950).  
 147. M. E. Morgan, E. O. Anderson, Там же, **39**, 253 (1956).  
 148. R. J. Harvey, J. R. Walker, J. Dairy Res., **27**, 335 (1960).  
 149. J. R. Walker, R. J. Harvey, Там же, **26**, 265 (1959).  
 150. J. Proks, J. Doležálek, Z. Pech, Intern. Dairy Congr. Proc. 15th Congr. London, **2**, 729 (1959); C. A., **54**, 3776 (1960).  
 151. I. W. Foster, Chemical Actives of Fungi, New York, 1949, стр. 556.  
 152. E. A. Day, R. Bassett, M. Keeney, J. Dairy Sci., **43**, 463 (1960).  
 153. H. W. Jackson, Flavor Research and Food Acceptance, New York, 1956—57, стр. 324.  
 154. G. C. Cheeseman, New Scientist, **6**, 1076 (1959); РЖХим., **1961**, 7H139.  
 155. M. H. Peterson, M. Johnson, W. V. Price, J. Dairy Sci., **32**, 862 (1949).  
 156. W. J. Harper, Там же, **36**, 808 (1953).  
 157. W. Ritter, V. Bottazzi, Schweiz. Milchzeitung, **82**, 85 (1956); РЖХим., **1958**, 44978.  
 158. T. Kristoffersen, F. E. Nelson, J. Dairy Sci., **38**, 1319 (1955).  
 159. I. R. Walker, J. Dairy Res., **26**, 273 (1959).  
 160. T. Kristoffersen, I. A. Gould, W. J. Harper, Milk. Products, **50**, 14 (1959); РЖХим., **1960**, 75313.  
 161. G. J. Silverman, F. V. Kosikowski, J. Dairy Sci., **39**, 1134 (1956).  
 162. A. Moller-Madsen, Intern. Dairy Congr. Proc. 15th Congr. London, **3**, 1454 (1959); C. A., **54**, 3776 (1960).  
 163. T. Kristoffersen, J. A. Gould, Intern. Dairy Congr. Proc. 15th Congr. London, **2**, 720 (1959); C. A., **54**, 3776 (1960).  
 164. M. Kreula, A. J. Virtanen, Acta Chem. Scand., **11**, 1431 (1957); РЖХим., **1958**, 16487 Бх.  
 165. M. Keeney, E. A. Day, J. Dairy Sci., **40**, 874 (1957).  
 166. J. R. Walker, J. Dairy Res., **28**, 1 (1961).  
 167. E. P. Ellis, Advances in Carbohydrate Chemistry, **14**, 63 (1959).  
 168. J. E. Hodge, J. Agric. Food Chem., **1**, 928 (1953).  
 169. J. P. Danely, W. W. Pigman, Advances in Food Research, **3**, 241 (1951).  
 170. M. Rothe, B. Thomas, Nahrung, **3**, 1 (1959).  
 171. H. M. Barnes, C. W. Kaufman, Ind. Eng. Chem., **39**, 1167 (1947).  
 172. W. J. Herz, R. S. Shallenberger, Food Res., **25**, 491 (1960).  
 173. В. Л. Кретович, Р. Р. Токарева, Биохимия, **13**, 508 (1948).  
 174. L. C. Baker, H. K. Parker, K. L. Fortman, Cereal chem., **30**, 22 (1953).  
 175. A. Rotsch, H. Dörner, Brot und Gebäck, **12**, 138 (1958).  
 176. J. J. Linko, B. S. Miller, J. A. Johnson, Cereal chem., **39**, 263 (1962).  
 177. E. W. Cole, W. S. Hale, J. W. Pence, Там же, **39**, 114 (1962).  
 178. L. Wiseblatt, Там же, **37**, 728 (1960).  
 179. D. E. Smith, J. R. Coffman, Anal. Chem., **32**, 1733 (1960).  
 180. L. Wiseblatt, F. E. Kohn, Cereal chem., **37**, 55 (1960).  
 181. M. Rothe, Ernährungsforschung, **5**, 131 (1960).  
 182. В. Л. Кретович, Р. Р. Токарева, ДАН, **69**, 231 (1949).  
 183. B. Thomas, M. Rothe, Brot. und Gebäck, **10**, 157 (1956).  
 184. A. Rotsch, Там же, **10**, 162 (1956).  
 185. L. Wiseblatt, Milling Prod., **22**, 1, 18 (1957); РЖХим., **1958**, 16027.  
 186. B. Thomas, M. Rothe, Ernährungsforschung, **1**, 362 (1956).  
 187. В. Л. Кретович, Р. Р. Токарева, ДАН, **74**, 533 (1950).  
 188. Р. Р. Токарева, Труды ВНИИХП, **1960**, вып. 8, 135.  
 189. I. A. Johnson, B. S. Miller, B. Curnutt, J. Agric. Food Chem., **6**, 384 (1958).  
 190. I. R. Hunter, H. Ng, I. W. Pence, J. Food Sci., **26**, 578 (1961).  
 191. E. Drews, Brot und Gebäck, **9**, 45 (1955).  
 192. I. W. Pence, G. O. Kohler, Там же, **15**, 129 (1961).  
 193. L. L. Wiseblatt, Cereal Chem., **37**, 728 (1960).  
 194. М. М. Княгиничев, Г. Л. Дерковская-Зеленцова, Труды ВНИИХП, **1953**, вып. 5, 209; **1955**, вып. 6, 188.  
 195. F. E. Kohn, L. Wiseblatt, L. S. Fosdick, Cereal Chem., **38**, 165 (1961).

196. A. Rotsch, H. Dörner, *Brot und Gebäck*, **11**, 173 (1957).
197. H. D. Ocker, Там же, **15**, 134 (1961).
198. F. Visser't Hoofst, E. J. G. de Leeuw, *Cereal Chem.*, **12**, 213 (1935).
199. Р. Р. Токарева, В. Л. Кретович, Труды V Междунар. Биохим. конгр., Биохим. основы технологии пищевых производств, симпоз. **1962**, 8, стр. 332.
200. А. Gyarfás «Sütötés tésztaipar», nov-des., **1961**, 257; РЖХим., **1962**, 20Н19.
201. M. Bline, E. Pertot, *Proizv i prerada brašna*, **10**, 299 (1961); РЖХим., **1962**, 18Н47.
202. Л. Я. Ауэрман, В. Л. Кретович, Е. А. Алякринская, В. М. Базарнова, Р. Р. Токарева, ДАН, **92**, 131 (1953).
203. B. Thomas, J. Rothe, *Ernährungsforschung*, **2**, 791 (1957).
204. В. Л. Кретович, Р. Р. Токарева, И. С. Петрова, Т. В. Дроздова, Труды ВНИИХП, **1951**, вып. 4, 135; **1953**, вып. 5, 67.
205. J. E. Hodge, E. C. Nelson, *Cereal chem.*, **38**, 207 (1961).
206. J. E. Hodge, H. A. Moser, Там же, **38**, 221 (1961).
207. S. S. Jackel, E. Ersoy, *Baker's Digest*, **35**, 46, 48, 52, 94 (1961).
208. P. A. Roelofs, *Advances in Food Research*, **8**, 226—289 (1958).
209. W. G. C. Forsyth, *Nature*, **164**, 25 (1949).
210. W. G. C. Forsyth, V. C. Quesnel, *J. Sci. Food Agric.*, **8**, 505 (1957).
211. W. G. C. Forsyth, *Biochem. J.*, **51**, 516 (1952).
212. F. Hardy, G. Rodrigues, *Rept. Cacao Research (Trinidad)*, (1945—1951), стр. 89.
213. W. G. C. Forsyth, *Biochem. J.*, **65**, 177 (1957).
214. W. G. C. Forsyth, Там же, **51**, 511 (1952).
215. W. G. C. Forsyth, Там же, **60**, 108 (1955).
216. W. G. C. Forsyth, J. E. Rombouts, *J. Sci. Food Agric.*, **3**, 161 (1952).
217. A. Malý, *Průmysl Potravin*, **6**, 133 (1955); C. A., **49**, 8522 (1955).
218. S. D. Bailey, D. G. Mitchell, M. L. Bazinet, C. Weurgman, *P. Food Sci.*, **27**, 165 (1962).
219. J. S. Bainbridge, S. H. Davies, *J. Chem. Soc.*, **101**, 2209 (1912).
220. H. Schmalfuss, H. Barthmeyer, *Ztschr. Untersuch. Lebensm.*, **63**, 283 (1932).
221. H. Schmalfuss, H. Rethern, *Ztschr. Untersuch. Lebensm.*, **70**, 233 (1935).
222. H. Fincke, *Handbuch der Kakaoerzeugnisse*, Berlin, 1936.
223. W. Mohr, *Fette, Seifen, Austrichmittel*, **60**, 661 (1958).
224. A. H. M. van Elzakker, H. J. van Zutphen, *Ztschr. Lebensmittel Untersuch. und Forsch.*, **115**, 222 (1961).
225. J. W. Rhoades, *Food Res.*, **23**, 254 (1958).
226. A. Zlatkis, M. Sivetz, Там же, **25**, 395 (1960).
227. Angew. Chem., **72**, 165 (1960).
228. V. Subrahmanyam, C. P. Natarajan, D. S. Bhatia, *Indian Coffee*, **22**, 13 (1958).
229. J. Schormüller, W. Brandenburg, H. Langer, *Ztschr. Lebensmitt. Untersuch.*, **115**, 226 (1961).
230. I. I. Rusoff, Ам. пат. 2835592 (1958); C. A., **52**, 17562 (1958); Ам. пат. 2835590 (1958); C. A., **52**, 18958 (1958).
231. И. М. Вольпер, Химия в пищевой технологии, Л., 1961.
232. E. L. Pippen, E. J. Eyring, *Food Technol.*, **11**, 53 (1957).
233. M. H. Yueh, E. M. Strong, *J. Agric. Food Chem.*, **8**, 491 (1960).
234. W. E. Kramlich, A. M. Pearson, *Food Res.*, **25**, 712 (1960).
235. A. E. Bender, *Chem. Ind.*, **1961**, 2114.
236. A. E. Bender, P. E. Ballance, *J. Sci. Food Agric.*, **12**, 683 (1961).
- 236a. E. L. Pippen, E. J. Eyring, M. Nonaka, *Poultry Sci.*, **39**, 922 (1960).
237. J. Hornstein, P. F. Crawe, W. L. Sulzbacher, *J. Agric. Food Chem.*, **8**, 65 (1960).
238. J. Hornstein, P. F. Crawe, Там же, **8**, 494 (1960).
239. O. F. Batzer, A. T. Santoro, M. C. Tan, W. A. Landmann, B. S. Schweigert, Там же, **8**, 498 (1960).
240. O. F. Batzer, A. T. Santoro, W. A. Landmann, Am. Meat Inst. Foundation, Circ., **64**, 69 (1961); C. A., **56**, 6426 (1962); *J. Agric. Food Chem.*, **10**, 94 (1962).
241. W. A. Landmann, O. F. Batzer, Ам. пат. 3047399 (1962).
242. J. Hofstrand, M. Jacobson, *Food Res.*, **25**, 706 (1960).
243. F. Bramsnaes, Ingenioren, **62**, 539 (1953); РЖХим., **1954**, 38932.
244. J. S. Fagerson, *J. Agric. Food Chem.*, **2**, 474 (1954).
245. Г. А. Федорович, Пром-сть Кубани, **1958**, вып. 3, 13.
246. G. Sonntag, *Rev. conserve France et Union franc.*, **13**, 93 (1958); РЖХим., **1959**, 55360.
247. Е. Н. Волков, К. А. Степчков, А. Ф. Наместников, Консервн. и овощесушл. пром-сть, **1957**, № 4, 4.
248. D. J. Tilgner, N. Barylko-Pikielna, *Przem. spozywczy*, **14**, 36 (1960).
249. D. M. P. Phillips, *Nature*, **173**, 1092 (1954).
250. H. Brockman, B. Franck, *Angew. Chem.*, **67**, 303 (1955).
251. В. И. Соловьев, З. А. Смелова, Тр. Всесоюзн. НИИ мясной пром., **1959**, № 9, 95.

252. P. Roine, M. Antila, J. Suhonen, *J. Animal Sci.*, **12**, 117 (1953).
253. W. A. Empey, W. A. Montgomery, *Food Preserv. Quart.*, **19**, 30 (1959).
254. R. E. Burks, мл., E. B. Baker, P. Clark, J. Esslinger, J. C. Lacy, мл., *J. Agric. Food Chem.*, **7**, 778 (1959).
255. L. A. Wittig, B. S. Schweigert, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **35**, 413 (1958).
256. K. J. Monty, A. L. Tappel, H. S. Groninger, *J. Agric. Food Chem.*, **9**, 55 (1961).
257. L. A. Wittig, O. F. Batzer, *Food Res.*, **22**, 237 (1957).
258. R. A. Sliwinski, D. M. Doty, *J. Agric. Food Chem.*, **6**, 41 (1958).
259. E. L. Wick, T. Yamanishi, L. C. Wertheimer, J. E. Hoff, B. E. Proctor, S. A. Goldblith, *J. Agric. Food Chem.*, **9**, 289 (1961).
260. S. Martin, O. F. Batzer, W. A. Landmann, B. S. Schweigert, Там же, **10**, 91 (1962).
261. Z. Dvořák, *Průmysl potravin*, **9**, 204 (1958).
262. E. Jenev, M. Jókay, G. Leélkes, F. Peter, *Elelmiszervizsg. közl.*, **6**, 185 (1960); РЖХим., **1961**, 9H177.
263. W. Kromrey, C. Griebel, *Ztschr. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch.*, **99**, 196 (1954).
264. K. Nakano, S. Kizuka, N. Saruta, *J. Veterin. Sci.*, **19**, 205 (1957); РЖХим., **1960**, 11322.
265. M. C. Burnett, C. W. Gehrké, D. E. Brady, *J. Agric. Food Chem.*, **3**, 524 (1955).
266. M. T. Younathan, B. M. Watts, *Food Res.*, **25**, 538 (1960).
267. B. G. Tarladgis, B. M. Watts, M. T. Younathan, L. Dugan, мл., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **37**, 44 (1960).
268. J. D. Morton, P. Akroyd, C. G. May, Англ. пат. 836694 (1960); РЖХим., **1961**, 6H282; Ам. пат. 2934437 (1960); C. A., **54**, 17746 (1960).
269. C. G. May, J. D. Morton, Англ. пат. 858660 (1961); РЖХим., **1961**, 15H240.
270. C. G. May, Англ. пат. 858333 (1961); РЖХим., **1961**, 15H241.
271. S. Patton, *Food Technol.*, **10**, 60 (1956); M. B. Jacobs, *Perfumer and Arom.*, **67**, 59 (1956).
272. J. F. Oro, C. L. Guidry, A. Zlatkis, *Food Res.*, **24**, 241 (1959).
273. J. J. Broderick, L. L. Linteris, Ам. пат. 2955041 (1960); РЖХим., **1962**, 12H220.
274. Y. Obata, T. Yamanishi, M. Ishida, *Bull. Japan Soc. Sci. Fish.*, **15**, 551, 554 (1950); C. A., **49**, 3434 (1955); T. Yamanishi, Y. Obata, Там же, **18**, 102 (1952); C. A., **48**, 1709 (1954).
275. D. W. Anderson, мл., C. R. Fellers, *Food Res.*, **17**, 472 (1952).
276. F. Bramstedt, *Arch. Fishereiwiss.*, **8**, 94 (1957).
277. K. Amano, *Bull. Japan Soc. Sci. Fish.*, **15**, 469 (1950); C. A., **49**, 3436 (1955).
278. Y. Obata, K. Zamada, *Bull. Japan Soc. Fish.*, **16**, 10 (1950); C. A., **47**, 7132 (1953); Y. Obata, M. Ishida, Там же, **16**, 147 (1950); C. A., **47**, 7693 (1953).
279. R. B. Hughes, *J. Sci. Food Agric.*, **10**, 431 (1959); *Nature*, **181**, 1281 (1958).
280. T. C. Yu, E. A. Day, R. O. Sinnhuber, *J. Food Sci.*, **26**, 192 (1961).
281. J. Wierzchowski, M. Severin, *Przem. spożywczy*, **10**, 162 (1956).
282. A. F. M. G. Luijpen, *J. Sci. Food Agric.*, **9**, 410 (1958).
283. B. Havelka, V. Krčmery, *Veterin. časop.*, **10**, 571 (1961); РЖХим., **1962**, 15H183.
284. F. Hillig, L. R. Shelton, мл., J. H. Loughrey, S. Bethea, *J. Assoc. Offic. Agric. Chem.*, **42**, 702 (1959); РЖХим., **1960**, 82888; Там же, **44**, 499 (1951); РЖХим., **1962**, 10H175.
285. J. M. Mendelsohn, M. A. Steinberg, *Food Technol.*, **16**, 113 (1962).
286. J. A. Petters, J. W. Slavin, *Comm. Fish. Rev.*, **20**, 6 (1958).
287. Y. Obata, K. Matano, *J. Agric. Chem. Soc. Japan*, **26**, 184 (1952); C. A., **47**, 2393 (1953).
288. R. B. Hughes, *J. Sci. Food Agric.*, **12**, 822 (1961).
289. G. F. Mangani, мл., *Somm. Fisch. Rev.*, **21**, 21 (1959).
290. F. Ota, *Bull. Japan Soc. Sci. Fish.*, **24**, 338 (1958—59); C. A., **53**, 11701 (1959).
291. Ф. Нагаяма, *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **26**, 1026 (1960); РЖХим., **1962**, 11H169.
292. G. A. Fitzgerald, *Fish. Gaz.*, **72**, 152, 156, 160 (1955).
293. В. А. Белоглавова, Рыбн. хоз-во, **1961**, № 11, 73.
294. P. Spanýárt, E. Kevei, M. Kissel, *Ztschr. Lebensmittel Untersuch. und Forsch.*, **112**, 353 (1960).
295. G. D. Wilson, *Am. Meat Inst. Foundation, Circ.*, **64**, 113 (1961); C. A., **56**, 2742 (1962).
296. А. И. Юдикская, Т. М. Лебедева, Рыбн. хоз-во, **1960**, № 9, 69.
297. B. Doležal, *Průmysl potravin*, **9**, 396 (1958).
298. С. Иватари, Японск. пат. 3477 (1959); РЖХим., **1961**, 13H314.
299. C. G. May, P. Akroyd, Англ. пат. 855350 (1960); РЖХим., **1961**, 17H211.