

УДК 641.1/4;664

## ПРОБЛЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАПАХА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ И СОЗДАНИЯ ИМИТАТОРОВ

*P. V. Головня*

Обсуждены общие принципы исследования летучих компонентов пищевых продуктов, а также состояние проблемы ароматизированных пищевых добавок. Рассмотрены вопросы придания вкуса и запаха новым пищевым формам.

Библиография — 74 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1895
II. Развитие производства пищевых добавок и ароматизаторов . . . . .	1895
III. Выделение и анализ компонентов запаха . . . . .	1897
IV. Бесстандартные методы идентификации . . . . .	1901
V. Компоненты запаха некоторых пищевых продуктов . . . . .	1908
VI. Применение результатов анализа для решения ряда практических задач . . . . .	1911

### I. ВВЕДЕНИЕ

В большинстве развитых стран промышленные методы производства пищевых продуктов постоянно интенсифицируются. Связанное с этим ускорение технологических процессов получения различных видов продуктов питания ведет зачастую к потере их ароматических свойств.

Недостаточное количество полноценного белка в питании населения (ежегодный дефицит белка на Земле составляет более 3 млн. т<sup>1</sup>) привело к необходимости получения промышленными способами новых пищевых форм на основе белковых концентратов, для которых требуется полностью создавать вкус и запах.

### II. РАЗВИТИЕ ПРОИЗВОДСТВА ПИЩЕВЫХ ДОБАВОК И АРОМАТИЗАТОРОВ

В таблице 1 демонстрируется потребление белковых концентратов в производстве различных пищевых продуктов в США по данным 1972 г.<sup>2</sup>. Практически во всех категориях продуктов в 1969 г. применялись добавки белковых концентратов, особенно много в производстве консервированного мяса и полуфабрикатов. К 1980 г. прогнозируется появление нового искусственного продукта — имитатора молока, и на это планируется расходовать еще 188 млн. фунтов белковых концентратов. В целом в пищевой промышленности США в 1980 г. будет применяться около 1 млн. т белковых добавок. По прогнозам, составленным в 1971 г. службой долгосрочного планирования, в Западной Европе в 1985 г. будет производиться 2,8 млн. т заменителей мяса и птицы и около 3,5 млн. т молочных продуктов<sup>3</sup>.

Потеря аромата в процессе технологического получения пищи, а также необходимость производства продуктов из белковых концентратов — вот основные причины, которые резко увеличили спрос на ароматизаторы и интенсификаторы вкуса и запаха. За 10 лет, с 1955 по 1966 г., спрос

ТАБЛИЦА 1

## Рост потребления белковых концентратов в производстве различных пищевых продуктов в США

Категория продуктов	Планируемый ежегодный прирост, %	Белковые добавки в млн. фунтов	
		1969 г.	1980 г.
Детское питание	1,0	3,5	3,9
Хлебобулочные изделия	7,5	101,0	126,1
Готовые завтраки	9,7	17,9	36,0
Кондитерские изделия	3,0	16,6	23,0
Консервированное мясо и полуфабрикаты	19,3	92,2	642,4
Забеливатели кофе	6,0	12,0	22,8
Имитаторы молока	—	—	188,2
Синтетическое мороженое	5,0	3,8	6,5
Другие виды молочных продуктов	1,0	98,1	109,1
Десерты	6,0	31,7	60,0
Диетические продукты	2,0	8,7	105,0
Замороженные пищевые продукты	3,6	3,8	5,6
Макароны и пастообразные продукты	3,0	1,5	2,1
Пища для животных	5,4	229,3	426,0
Супы	0,0	1,5	1,5
Другие виды использования	9,3	207,3	555,0
Общее количество		828,6	2218,5 ± 1 млн. т

увеличился вдвое и продолжает расти. В настоящее время появился даже термин «Флейвер ренессанс» (сложный комплекс тактильных, вкусовых и обонятельных ощущений, вызываемых пищей, обозначают словом *flavour*).

Ароматизирующие и вкусовые добавки составляют от 15 до 20% общей суммы стоимости пищевого продукта из белкового концентрата<sup>2,4</sup>.

ТАБЛИЦА 2

## Доход в млн. долларов от использования пищевых добавок

Год	Пищевые добавки	Из них ароматизаторы и интенсификаторы вкуса
1971	635,97	254,00
1975	804,19	326,90
1980	1108,81	476,40

Наглядным примером экономической выгоды развития научных и прикладных исследований, а также производства ароматизаторов и интенсификаторов вкуса и запаха могут служить данные о прибылях (см. табл. 2) за 1971 г. и их планировании на 1980 г. по прогнозу американской фирмы «Фрост энд Салливан» (*Frost and Sullivan Inc.*<sup>4</sup>).

Начиная с 1958 г., ФЕМА (Ассоциация по промышленному производству ароматизирующих экстрактов —

*The Flavoring Extract Manufacturers Association*) осуществляет программу по установлению статута об ароматизирующих веществах. Все известные природные и синтетические соединения, применявшиеся в пищевой промышленности до 1958 г., прошли испытание на токсичность, фармакологический эффект, метаболизм в организме как самого вещества, так и его производных в шести независимых от промышленности академических институтах. Систематически публикуется список GRAS-веществ (сокращение из начальных букв выражения: General recognized as safe), т. е. веществ, «общепризнанных безопасными», в который включено 1121 природное и синтетическое соединение, и допустимые дозы для каждой категории пищевых продуктов (напитки, мороженое,

кондитерские и хлебобулочные изделия, желе, пудинги, мясо, соусы, супы, молочные продукты, соленья, приправы и др.)<sup>5, 6</sup>. Не выдержали испытания 267 соединений, применявшимся в пищевой промышленности до 1958 г., в их числе и природные<sup>7</sup>. Из 1121 GRAS-вещества 859 употребляются в пищевой промышленности (при максимальной дозе в 10 м. д.<sup>\*</sup>) для ароматизации пищевого продукта. Список GRAS-веществ систематически пополняется и ежегодно публикуется.

Современная промышленность ароматизаторов базируется на веществах, обнаруженных в запахе натуральных пищевых продуктов, в отличие от раннего периода производства ароматизаторов, когда ограничивались сходством по запаху и заключением о токсичности. Новый подход позволил в ряде случаев создать качественно новые типы имитаторов, неотличимые от натуральных, так как в их состав входят ключевые вещества, определяющие запах натурального продукта. Например, этил-(2-метил-2-фенил)глицидат имеет запах клубники<sup>8</sup>, *p*-оксибензилацетон — запах малины<sup>9, 10</sup>, аллилфеноксиацетат — запах ананаса<sup>11</sup>, 2-метокси-3-изобутилпиразин — запах перца<sup>12-14</sup>, диаллилтрисульфид — запах чеснока<sup>15</sup>. Диаллилтрисульфид, определяющий запах чеснока, обладает также бактерицидными свойствами.

### III. ВЫДЕЛЕНИЕ И АНАЛИЗ КОМПОНЕНТОВ ЗАПАХА

Исследование запаха натуральных пищевых продуктов связано с рядом существенных трудностей. Человек способен различать до 17 000 запахов<sup>16</sup>. Отсутствие теории запаха не позволяет предсказать аромат на основе физических и химических свойств молекулы. Трудности исследования аромата заключаются в ничтожно малом содержании конденсата запаха в образце. Так, по данным Вермана 35 мг конденсата запаха приходится на 1 кг мяса, 2—8 мг на 1 кг клубники, 8—10 мг на 1 кг хлеба<sup>17, 18</sup>. Число различных веществ в конденсате запаха огромно, несколько сотен компонентов, относящихся к разным классам органических веществ. Практически всегда присутствуют кислоты, спирты, сложные эфиры, серусодержащие соединения, амины, кетоны, альдегиды, лактоны, фенолы, углеводороды и т. д. с широким диапазоном температур кипения: от газов до соединений, кипящих при 300°.

Часто вещества, определяющие характер запаха, имеют низкие пороговые концентрации, порядка  $10^{-12}$ — $10^{-14}$  частей в единице объема или веса, недетектируемые современными аналитическими приборами. Порог запаха для 2-метокси-3-изобутилпиразина составляет  $1 \cdot 10^{-12}$  долей<sup>14</sup>. Отсюда ясно, что необходима стадия концентрирования запаха при его изучении<sup>19-21</sup>.

Следует подчеркнуть также, что аналитические приборы не способны оценивать качество запаха в комплексе, подобно биологическому детектору — органу обоняния человека. Более того, нет корреляции между сенсорной чувствительностью человека к индивидуальным компонентам и чувствительностью аналитического прибора; например к ацетону чувствительнее газовый хроматограф, тогда как к ванилину, наоборот, чувствительнее нос на несколько порядков по сравнению с газовым хроматографом<sup>22</sup> (см. табл. 3).

При исследовании запаха чаще всего изучают состав летучих компонентов в парах над пищевым продуктом, вернее, в конденсатах этих

\* Здесь м. д.— миллионы доли объемные или весовые, международное обозначение — *p. p. m.*

ТАБЛИЦА 3

Сравнение чувствительности человеческого носа и хроматографа с пламенно-ионизационным детектором<sup>22</sup>

Вещество в водном растворе	Т. кип.	Граница детектирования в м. д.	
		хроматограф	нос
н-Пропаналь	61	0,0025	0,17
н-Бутаналь	75,7	0,12	0,07
н-Гексаналь	131	0,3	0,03
Ацетон	56	0,3	500
Метилмеркаптан	7,6	0,043	0,002
Метилсалицилат	222	не детектир.	0,1·10 <sup>-2</sup>
Ванилин	285	не детектир.	0,1·10 <sup>-9</sup>

Для анализа брали 10 мл насыщенных паров над раствором.

паров. В научной литературе подобный подход получил специальный термин «head space»-анализ<sup>23</sup>. Количество вещества в парах над пищевым продуктом не эквивалентно их действительному содержанию в нем. Давление пара вещества *i*, находящегося в газовой фазе над пищевым продуктом, выражается уравнением<sup>23</sup>:

$$P_{ia} = \gamma_i X_i P_i, \quad (1)$$

где  $P_{ia}$  — давление пара компонента *i* в газовой фазе над образцом;  $P_i$  — давление насыщенного пара чистого вещества *i* при той же температуре;  $X_i$  — мольная доля вещества *i* в пищевом продукте;  $\gamma_i$  — коэффициент активности вещества *i* в пищевом продукте при концентрации  $X_i$ .

При постоянной величине  $X_i$  значение  $\gamma_i$  может меняться на несколько порядков в зависимости от природы вещества и среды, в которой оно находится<sup>24</sup>. Например, в водной фазе пищевого продукта  $\gamma_i$  может меняться от концентрации солей металлов, их способности к комплексообразованию с анализируемым веществом, а также от величины pH. Доля компонентов в парах над продуктом изменяется с содержанием воды, липидов, белков и других ингредиентов в исследуемом образце. Кроме того, ряд веществ находится в пищевом продукте в связанном состоянии, в виде «предшественников», из которых они переходят в газовую фазу в результате ферментативных или химических реакций, поэтому образцы одного и того же пищевого продукта, приготовленные в разное время из различных партий сырья, могут иметь как качественные, так и количественные различия в летучих компонентах концентрата запаха.

Уравнение (1) справедливо в условиях равновесия. При длительном улавливании летучих компонентов скорость диффузии из образца в газовую фазу меняется, что может привести к искажению соотношения летучих веществ в конденсате по сравнению с газовой фазой над образцом. В связи с этим улавливание летучих веществ над образцом проводят только до тех пор, пока образец сохраняет полноценный аромат, а конденсат летучих веществ имеет тот же запах.

Влияние отмеченных выше факторов на процесс концентрирования ароматических компонентов делает практически невозможным получение количественных данных о полном составе компонентов запаха в изучаемом продукте. Однако анализ конденсата запаха дает возможность изучить вещества, участвующие в формировании аромата, и определить их соотношение в композиции. Газохроматографические и орга-

полептические исследования позволяют выявить и идентифицировать «ключевые» компоненты запаха.

В настоящее время идентифицировано более 2500 соединений в запахе различных пищевых продуктов<sup>25</sup>, с каждым годом список их увеличивается.

При исследовании концентрата запаха необходимыми этапами являются *разделение* и *идентификация*. Газожидкостная хроматография — единственный метод, пригодный для разделения многокомпонентных смесей летучих веществ неизвестного состава. Детектирование индивидуальных соединений и их идентификация могут осуществляться газохроматографически, масс-спектрометрически, методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Два последних метода применяются, как правило, в том случае, когда компоненты удается отделить и накопить с помощью прерывистой хроматографии. Трудности усугубляются тем, что большая часть изученных ароматообразующих веществ имеет пороги запаха в области от 10 до 100 пикограмм<sup>23</sup>. Следовательно, практически ни один современный аналитический метод не может обеспечить надежное определение всех органических веществ в летучих компонентах природных смесей. Отсутствие прямых методов анализа требует чувствительности придает особую роль стадиям извлечения и концентрирования компонентов запаха. Необходим критический подход к выбору метода извлечения и концентрирования, способов обработки концентрата запаха, вплоть до введения анализируемого образца в хроматограф. На каждой стадии следует максимально оберегать исследуемую смесь от загрязнений и возможных потерь компонентов, особенно тщательно чистить растворители. Источники ошибок, возникающие при получении образца для анализа, рассмотрены в работе<sup>26</sup>. Нужно также иметь в виду, что если весь концентрат запаха подвергают газохроматографическому анализу, то при этом трудно исключить артефакты образования новых веществ за счет взаимодействия реакционноспособных соединений непосредственно в газохроматографической колонке, или даже испарителе, под действием температуры, материала колонки и ее сорбента.

Анализ литературных данных показал, что для исследования сложных по составу природных ароматизирующих смесей необходимо создание специальных газохроматографических методов идентификации. Необходимо изготовить газохроматографическую колонку, способную разделить одновременно разнообразные классы органических соединений. Кроме того, идентификация с применением веществ-стандартов при изучении смесей, содержащих до 400 и более компонентов, представляет значительные трудности, даже с привлечением масс-спектрометрического детектирования.

Концентрат запаха можно исследовать двумя путями: либо подвергать хроматографированию целиком, либо предварительно делить смесь на классы органических веществ и хроматографировать их отдельно. Целесообразнее для уменьшения артефактов и наиболее полного использования специфических донорно-акцепторных взаимодействий анализируемого вещества с сорбентом газохроматографической колонки разделять сложные по составу композиции запаха на отдельные классы органических веществ с однотипной функциональной группой. Для каждого класса органических веществ находят методы газохроматографической идентификации с использованием системы колонок различной полярности<sup>27-43</sup>.

При разделении и анализе многокомпонентных смесей особое значение приобретает воспроизводимость газохроматографических данных в течение длительного времени, что необходимо при изучении разных об-

разцов исследуемого объекта. Опыт работы по анализу запаха натуральных пищевых продуктов позволил сравнить воспроизводимость различных газохроматографических характеристик<sup>27</sup>. Выбран и рекомендован наиболее удобный и воспроизводимый газохроматографический параметр — индекс Ковача — и теоретически обоснована правомерность идеального ряда *n*-алканов для его вычисления<sup>27</sup>. При анализе многокомпонентных смесей практически невозможно располагать каждое исследуемое вещество между двумя *n*-алканами, как того требует формула Ковача<sup>44</sup>. Поэтому расчет величин индексов предложено проводить нами на основе «идеального» ряда *n*-алканов, который строят по трем-четырем экспериментальным значениям логарифмов исправленных объемов удерживания *n*-алканов ( $\lg V'_n$ ) с числом углеродных атомов  $n \geq 6$ , т. е. находят коэффициенты линейного уравнения:

$$\lg V'_n = a + bn. \quad (2)$$

Правомерность применения «идеального» ряда *n*-углеводородов для вычисления индексов Ковача исследована специально с привлечением экспериментальных данных по удерживанию *n*-алканов для 13 стационарных фаз по таблицам Мак-Рейнольдса<sup>45</sup>. Оценка точности уравнения (2) и известных нелинейных уравнений<sup>46, 47</sup>, описывающих газохроматографическое поведение *n*-алканов, осуществлена статистическими методами с использованием ЭВМ. Показано, что линейное приближение (2) обеспечивает вполне удовлетворительную точность (0,8%) и может использоваться в ГЖХ для идентификации веществ и вычисления термодинамических величин из индексов удерживания. Применение «идеального» ряда *n*-алканов упрощает вычисления и делает систему индексов удерживания исключительно удобной для изучения природных смесей.

Показано также, что для сокращения времени анализа можно пользоваться арифметическим индексом удерживания, который переводят с учетом «идеального» ряда *n*-алканов в индекс Ковача<sup>48</sup> с целью получения большей информации о структуре соединения.

Газохроматографическое исследование природных смесей можно проводить в изотермическом режиме и с программированием температуры анализа. Наиболее точные газохроматографические характеристики, необходимые для идентификации веществ, получают при изотермическом анализе. В условиях газовой хроматографии с линейным программированием температуры (ГХПТ) единственным надежным параметром удерживания является индекс  $I_{\text{пп}}$ , вычисляемый по формуле, приведенной в<sup>49</sup>. Чтобы получить с помощью  $I_{\text{пп}}$  данные о структуре соединения, были проведены исследования его зависимости от условий опыта и найдена корреляция с изометрическим индексом. Теоретически выведена формула эквивалентного изотермического индекса ( $I_{T_0/\beta}$ ), благодаря которой стала возможной идентификация компонентов запаха при анализе с программированием температуры колонки<sup>36</sup>. Формула позволяет расчитывать  $I_{T_0/\beta}$  через параметры, характеризующие условия опыта:

$$I_{T_0/\beta} = I_{T_0} + \frac{\beta \tau_x}{2} \cdot \frac{\partial I}{\partial T},$$

$I_{T_0}$  — изотермический индекс при начальной температуре анализа  $T_0$ ;  $\beta$  — скорость программируенного изменения температуры, град/мин;  $\tau_x$  — время удерживания вещества в колонке, мин;  $\partial I / \partial T$  — температурный градиент индекса.

Индексы удерживания удобны тем, что они непосредственно связаны со свободной энергией сорбции исследуемого вещества в процессе хро-

матографирования. Найдены уравнения, которые позволяют по экспериментальным значениям индексов провести количественную оценку газохроматографического процесса сорбции на основе термодинамических величин: парциальных мольных энталпий, энтропий и свободных энергий растворения, а также разности соответствующих избыточных термодинамических величин:  $\Delta H^E$ ,  $\Delta S^E$  и  $\Delta G^E$  смешения<sup>50-54</sup>.

Предложенная система уравнений, связывающих величины индексов с термодинамическими функциями процесса сорбции, позволила целесообразно выбирать оптимальные условия газохроматографического разделения и разработать бесстандартные методы идентификации<sup>27</sup>.

#### IV. БЕССТАНДАРТНЫЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ

Бесстандартной идентификацией мы называем такой метод, в котором для смеси веществ с однотипной функциональной группой специально подобрана система колонок, обеспечивающая оптимальные условия разделения и позволяющая математически выразить зависимость газохроматографического поведения вещества от его физико-химических свойств. Выбранная система колонок дает возможность использовать для идентификации величины относительных параметров удерживания, не прибегая к помощи стандартных веществ. На схеме представлены

##### Схема

##### Амины

$T=100^\circ$

10% тристеарин  
5% вазелиновое масло + 2% КОН  
10% твин-80  
40% ПЭГ-1000  
на детергенте «Новатор» с рН 11,5

$T=100^\circ$

4% апиезон-Л — 1%  $Na_3PO_4$   
5% тритон X-305 + 0,5%  $Na_3PO_4$   
5% ПЭГ-1000 + 0,5%  $Na_3PO_4$   
3% тетраоксиэтилэтиленимин + 2% ПЭГ-1000 + 0,5%  
 $Na_3PO_4$   
на хромосорбе G

##### Монокарбонильные органические соединения

$T=50; 125^\circ$

10% апиезон-М  
10% ПЭГА  
10%  $\beta\beta'$ -оксидипропионитрил

$T$  — программирование

10% апиезон-М  
10% ПЭГА

##### Серусодержащие соединения

$T=60, 130^\circ$

10% апиезон-М  
10% тритон X-305  
10% силикон — ОВ-17  
10% ПЭГ-1000  
на хромосорбе W

классы органических соединений и системы колонок, рекомендуемые для их идентификации. Каждая система подобрана так, чтобы уменьшить вероятность ошибок, связанных с наложением хроматографических зон в колонке.

Для анализа смеси алифатических аминов и гетероциклических оснований первоначально была предложена система четырех колонок различной полярности, перечисленных на схеме слева. В качестве носителя применяли детергент «Новатор». Обнаруженный факт донорно-акцепторного взаимодействия между аминами и фосфатами<sup>55, 56</sup> позволил развить практически новый метод анализа аминов<sup>34</sup>. Мы заменили щелочь на тринатрийfosфат, а детергент — на хромосорб-G, выпускаемый промышленностью. Для бесстандартной идентификации аминов в компонен-

так запаха предложена система четырех колонок, перечисленных на схеме справа.

Для идентификации монокарбонильных органических веществ в летучих компонентах природных объектов рекомендована система колонок, перечисленных слева — при анализе в изометрических условиях и справа — для анализа с программированием температуры (см. схему)<sup>35-38</sup>.

Для анализа сложных смесей, содержащих одновременно меркаптаны, сульфины, дисульфины и серусодержащие гетероциклические соединения.

ТАБЛИЦА 4

**Уравнения, связывающие индексы удерживания  $I^*$  с числом атомов углерода ( $n$ ) в молекуле  $\alpha$ -алифатических аминов при температуре анализа = 100° (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) \*\*;**  
 **$m$  — порядковый номер гомолога**

Первичные амины	Вторичные амины	Третичные амины
$I^{Ap} = 100n + 234 + 45/n$	$m \geq 1$	$I^{Ap} = 85n + 149; m \geq 3$
$I^{Ap} = 100n + 241$	$m \geq 3$	$I^{Ap} = 100n + 146$
$I^{Tp} = 100n + 460 - 28/n$	$m \geq 2$	$I^{Tp} = 86n + 177; m \geq 3$
$I^{Tp} = 100n + 455$	$m \geq 3$	$I^{Tp} = 100n + 270$
$I^{ПЭГ} = 100n + 566 - 36/n$	$m \geq 2$	$I^{ПЭГ} = 85n + 188; m \geq 3$
$I^{ПЭГ} = 102n + 547$	$m \geq 2$	$I^{ПЭГ} = 100n + 319 + 90/n$
$I^{TH+ПЭГ} = 96n + 686 + 6/n$	$m \geq 2$	$I^{TH+ПЭГ} = 100n + 329 + 46/n$
$I^{TH+ПЭГ} = 96n + 686$	$m \geq 3$	$I^{TH+ПЭГ} = 94n + 435$

\* Стационарные фазы: Ap — апиезон-Л, Тр — тригон X-305, ПЭГ — полиэтиленгликоль-1000, TH+ПЭГ — тетраоксиэтилендиамин с полиэтиленгликолем-1000.

\*\* Колонки обработаны тринатрийфосфатом по методу<sup>34</sup>.

нения, также подобрана система четырех перечисленных на схеме стационарных фаз на хромосорбе W. Метод позволяет идентифицировать вещества с температурами кипения до 280°<sup>41-43</sup>.

На основе изучения 50 аминов, 52 монокарбонильных и 42 серусодержащих органических соединений установлено, что газохроматографическое поведение веществ-гомологов описывается системой уравнений, связывающих индексы удерживания с числом углеродных атомов. В качестве примера приведены уравнения для алифатических аминов (табл. 4). Видно, что зависимость величин индексов  $I$  от числа углеродных атомов  $n$  в соединении для каждого из гомологических рядов описывается системой уравнений как линейных, так и дробнолинейных. Дробнолинейные уравнения удобны для идентификации с помощью ЭВМ, так как дополнительно позволяют охватить 200 единиц шкалы индексов, тогда как линейные уравнения удобнее при ручной расшифровке хроматограмм.

Аналогичные уравнения для определения числа углеродных атомов из газохроматографических данных получены для монокарбонильных соединений: насыщенных и  $\alpha$ -ненасыщенных альдегидов, метилкетонов, алкадиеналей и симметричных кетонов (табл. 5), а также для серусодержащих соединений: меркаптанов, сульфидов и дисульфидов (табл. 6). Для всех изученных рядов найдены также зависимости, по которым из экспериментальных величин индексов можно рассчитать температуру кипения гомолога. Совпадение температур кипения, определенных по данным от всех колонок, служит критерием правильности идентификации. В качестве примера в табл. 7 приведены уравнения, позволяющие

ТАБЛИЦА 5

Уравнения, связывающие индексы удерживания  $I$  с числом атомов углерода ( $n$ ) в молекуле карбонильных соединений\*

Температура анализа 50°		
Алканали	Алкан-2-оны	Алк-2-енали
$I_{\text{Ап-М}} = 100n + 170$	$I_{\text{Ап-М}} = 100n + 153$	$I_{\text{Ап-М}} = 100n + 228$
$I_{\text{ДНФ}} = 100n + 285$	$I_{\text{ДНФ}} = 100n + 278$	$I_{\text{ДНФ}} = 100n + 369$
$I_{\text{ПЭГА}} = 100n + 497$	$I_{\text{ПЭГА}} = 97n + 521$	$I_{\text{ПЭГА}} = 90n + 690$
$I_{\text{ТКФ}} = 100n + 397$	$I_{\text{ТКФ}} = 100n + 399$	$I_{\text{ТКФ}} = 100n + 513$
$I_{\beta\beta'} = 87n + 806$	$I_{\beta\beta'} = 80n + 876$	
$I_{\beta\beta'} = 815 + 86,6n - 13/n \quad n \geq 2$	$I_{\beta\beta'} = 677 + 99,3n + 499/n \quad n \geq 3$	

Температура анализа 125°		
Алканали	Алкан-2-оны	Алк-2-енали
$I_{\text{Ап-М}} = 100n + 177$	$I_{\text{Ап-М}} = 100n + 157$	$I_{\text{Ап-М}} = 100n + 235$
$I_{\text{ДНФ}^{**}} = 100n + 295$	$I_{\text{ДНФ}^{**}} = 100n + 283$	$I_{\text{ДНФ}^{**}} = 100n + 378$
$I_{\text{ПЭГА}} = 100n + 555$	$I_{\text{ПЭГА}} = 100n + 558$	$I_{\text{ПЭГА}} = 97n + 734$
	$I_{\text{Ап-М}} = 148 + 100n + 64/n; \quad n \geq 3$	
	$I_{\text{ПЭГА}} = 520 + 101n + 225/n; \quad n \geq 3$	

Симметричные кетоны	Алка-2,4-диенали
$I_{125}^{\text{Ап-М}} = 100n + 140$	$I_{125}^{\text{Ап-М}} = 100n + 297$
$I_{125}^{\text{ДНФ}} = 100n + 251$	$I_{125}^{\text{ПЭГА}} = 100n + 874$
$I_{125}^{\text{ПЭГА}} = 100n + 492$	

\*  $I_{\text{Ап-М}}$ ,  $I_{\text{ДНФ}}$ ,  $I_{\text{ДЭГА}}$ ,  $I_{\text{ТКФ}}$ ,  $I_{\beta\beta'}$ -величины индексов удерживания на колонках с апизоном-М, динонилфталатом, полиэтиленгликольадипинатом, трикрезилfosфатом и  $\beta\beta'$ -оксидипропионитрилом, соответственно.

\*\* Температура анализа 100°.

ТАБЛИЦА 6

Уравнения, связывающие индексы удерживания  $I$  с числом атомов углерода ( $n$ ) в молекуле серусодержащих соединений\* при температуре анализа 130°

$n$ -Меркаптаны	$n$ -Сульфиды	$n$ -Дисульфиды
$I_{\text{Ап-М}} = 100,3n + 336 - 50/n; \quad n \geq 2$	$I_{\text{Ап-М}} = 98,9n + 280 + 90/n; \quad n \geq 2$	$I_{\text{Ап-М}} = 93,6n + 539 + 74/n; \quad n \geq 2$
$I_{\text{OB}} = 100,9n + 411 - 30/n; \quad n \geq 2$	$I_{\text{OB}} = 99,4n + 361 + 116/n; \quad n \geq 2$	$I_{\text{OB}} = 96,0n + 639 + 120/n; \quad n \geq 2$
$I_{\text{Tp}} = 100,0n + 526 - 54/n; \quad n \geq 3$	$I_{\text{Tp}} = 98,5n + 434 + 188/n; \quad n \geq 2$	$I_{\text{Tp}} = 88,5n + 793 + 136/n; \quad n \geq 2$
$I_{\text{ПЭГ}} = 99,8n + 590 - 45/n; \quad n \geq 3$	$I_{\text{ПЭГ}} = 98,7n + 481 + 230/n; \quad n \geq 2$	$I_{\text{ПЭГ}} = 87,3n + 873 + 155/n; \quad n \geq 2$
Изо-меркаптаны		
$I_{130}^{\text{Ап}} = 103,3n + 256; \quad n \geq 3$		$I_{130}^{\text{OB}} = 105,7n + 316; \quad n \geq 3$

\*  $I_{\text{Ап}}$ ,  $I_{\text{OB}}$ ,  $I_{\text{Tp}}$ ,  $I_{\text{ПЭГ}}$  — величины индексов удерживания на колонках с апизоном-М, силиконом OB-17, тритоном X-305 и полиэтиленгликолем-1000.

ТАБЛИЦА 7

Уравнения, связывающие индексы удерживания  $I^*$  *n*-алифатических аминов с их температурами кипения  $T_k$  ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) \*

Уравнения	Амин	$T_k$ , вычисленные из $I$				$T_k$ по литературным данным
		$I_{\text{Ap}}$	$I_{\text{Tp}}$	$I_{\text{ПЭГ}}$	$I_{\text{TH+ПЭГ}}$	
$T_k = \frac{I^{\text{Ap}}}{4,0} - 81$	Пропил-	54,5	57,1	54,6	52,5	49—50
$T_k = \frac{I^{\text{Tp}}}{4,1} - 127$	Бутил-	79,8	81,5	79,9	78,6	78—79
$T_k = \frac{I^{\text{ПЭГ}}}{4,1} - 153$	Амил-	104,8	105,9	105,3	104,6	104
$T_k = \frac{I^{\text{ПЭГ}}}{4,1} - 153$	Гексил-	128,8	130,3	129,9	129,9	129—130
$T_k = \frac{I^{\text{TH+ПЭГ}}}{3,8} - 203$	Гептил-	154,5	154,7	154,6	154,6	155
$T_k = 666 - \frac{1,1084 \cdot 10^6}{I^{\text{Ap}} + 1249}$	Октил-	179,1	179,1	179,2	179,4	179,6
$T_k = 500 - \frac{4,968 \cdot 10^5}{I^{\text{Tp}} + 400}$	Диметил-	7,4	6,7	6,5	7,4	7,0
$T_k = 437 - \frac{3,293 \cdot 10^5}{I^{\text{ПЭГ}} + 73}$	Диэтил-	53,3	53,6	54,9	52,8	55,5
	Дипропил-	111,0	110,1	109,7	107,7	110,5
	Дибутил-	161,3	161,4	162,8	163,7	159,0
	Диамил-	203,0	202,0	202,0	199,7	202,5

Для третичных аминов:

$$T_k = 363 - \frac{1,7 \cdot 10^5}{I^{\text{TH+ПЭГ}} - 334}$$

$$T_k = 876 - \frac{2,0183 \cdot 10^6}{I^{\text{Ap}} + 1890}$$

\* Индексы определены при температуре 100°.

\*\* См. примечание к табл. 4.

вычислять температуру  $T_k$  из индексов и значения  $T_k$ , рассчитанные по этим уравнениям. Для сравнения указаны  $T_k$  по литературным данным; видно, что совпадение хорошее. Подобные системы уравнений получены для карбонильных соединений (см. табл. 8).

Для определения  $T_k$  серусодержащих соединений из величин их индексов на колонках с Ap-M и OB-17 найдены уравнения (температура анализа 130°):

Для меркаптанов, сульфидов и дисульфидов *н*- и *изо*-строения

$$T_k = 896,3 - \frac{2,255 \cdot 10^6}{I^{\text{Ap-M}}_{130} + 2106}$$

Для циклических соединений

$$T_k = 899,1 - \frac{2,255 \cdot 10^6}{I^{\text{Ap-M}}_{130} + 2106}$$

Для меркаптанов и дисульфидов с *изо*-структурой

$$T_k = 872,6 - \frac{2,153 \cdot 10^6}{I^{\text{OB}}_{130} + 1998}$$

Для *н*-сульфидов симметричных и несимметричных

$$T_k = 726,2 - \frac{1,359 \cdot 10^6}{I^{\text{OB}}_{130} + 1356}$$

Для дисульфидов с нормальной и *изо*-структурой

$$T_k = 847,3 - \frac{1,889 \cdot 10^6}{I^{\text{OB}}_{130} + 1670}$$

В табл. 9 приведены  $T_k$  ряда серусодержащих соединений, вычисленные из экспериментальных индексов по уравнениям для Ap-M.

ТАБЛИЦА 8

Уравнения, связывающие индексы удерживания  $I^*$  монокарбонильных соединений с их температурами кипения ( $T_k$ )

Уравнения	Соединение	$T_k$ , вычисленная из $I$				$T_k$ по литературным данным
		$I_{\text{Ап-М}}$	$I_{\text{ДНФ}}$	$I_{\text{ПЭГА}}$	$I_{\beta\beta'}$	
1	2	3	4	5	6	7
$T_k = 539 - \frac{7,2 \cdot 10^5}{982 + I_{\text{Ап-М}}}$	Пропаналь	44	45	45	50	49,5
$T_k = 563 - \frac{8,216 \cdot 10^5}{1002 + I_{\text{ДНФ}}}$	Бутаналь	75	75	73	75	75,7
$T_k = 531 - \frac{6,836 \cdot 10^5}{546 + I_{\text{ПЭГА}}}$	Пентаналь	105	104	104	104	103,4
$T_k = 2893 - \frac{2,546 \cdot 10^7}{7884 + I_{\beta\beta'}}$	Гексаналь	129	129	129	130	129
$T_k = 1098 - \frac{3,587 \cdot 10^6}{2953 + I_{\text{Ап-М}}}$	Гептанааль	152	152	152	155	155
$T_k = 6380 - \frac{1,7144 \cdot 10^8}{27230 - I_{\text{ДНФ}}}$	Октаналь	171	171	172	—	168,5
$T_k = -730 + \frac{3,019 \cdot 10^6}{4746 - I_{\text{ПЭГА}}}$	Нонанааль	189	189	190	—	185
$T_k = 674 - \frac{1,317 \cdot 10^6}{1661 + I_{\text{Ап-М}}}$	Деканааль	206	205	206	—	208,5
$T_k = 721 - \frac{1,583 \cdot 10^6}{1800 + I_{\text{ДНФ}}}$	Пропеналь	53	53	53	—	52,5
$T_k = 582 - \frac{8,56 \cdot 10^5}{729 + I_{\text{ПЭГА}}}$	Бут-2-еналь	98	101	104	—	102,2
$T_k = 774 - \frac{1,403 \cdot 10^6}{823 + I_{\beta\beta'}}$	Пент-2-еналь	126	126	125	—	125
$T_k = 2097 - \frac{1,691 \cdot 10^7}{7814 + I_{\text{Ап-М}}}$	Гекс-2-еналь	151	—	149	—	150
$T_k = 2316 - \frac{2,161 \cdot 10^7}{8994 + I_{\text{ДНФ}}}$	Гепт-2-еналь	176	176	175	—	175
$T_k = 707 - \frac{1,253 \cdot 10^6}{1022 + I_{\text{ПЭГА}}}$	Пропанон	56	57	56	56	56
	Бутан-2-он	83	85	81	80	79,6
	Пентан-2-он	105	106	103	101	101
	Гексан-2-он	129	131	129	127	127,5
	Гептан-2-он	151	152	151	151	151,5
	Октан-2-он	171	172	172	—	173
	Ундекан-2-он	223	224	223	—	223
	Пентан-3-он	103	105	104	—	101,7
	Гептап-4-он	144	143	143	—	144,2
	Нонан-5-он	188	186	189	—	187,7
	Ундекан-6-он	227	227	226	—	228

\* Индексы определены при температуре 125°, а в случае  $\beta\beta'$ -оксидипропионитрила — при 50°.

Идентификация многокомпонентной смеси по хроматограммам на трех-четырех колонках очень утомительна и требует больших затрат времени. Накопленный нами большой экспериментальный материал лег в основу составления программы и обучения ЭВМ. На рис. 1 дана схема логической последовательности операций, проводимых при расшифровке. Программа составлена в машинных кодах совместно с Григорьевой и Журавлевой<sup>27</sup>. В машину вводят экспериментальные значения индексов  $I$  из всех хроматограмм и для каждой группы органических веществ коэффициенты уравнений, по которым определяют число атомов углерода  $n$  и температуру кипения. На примере анализа аминов приведем данные, вводимые в ЭВМ, и их обозначения.

ТАБЛИЦА 9

**Сравнение температур кипения ( $T_k$ ) серусодержащих соединений, вычисленных из индексов удерживания  $I^{Ap-M}$ , с литературными данными\***

Соединение	$T_k$ , расчет	$T_k$ , литературные данные в °C	Соединение	$T_k$ , расчет	$T_k$ , литературные данные в °C
<i>Меркаптаны</i>					
Этил-	35,0	35,0	Этилбутил-	144,4	144,2
Пропил-	68,8	67,6	Дизопропил-	116,8	120,2
Бутил-	99,5	98,5	Дизобутил-	168,4	170,1
Гексил-	153,3	151,5	Ди-трет-бутил-	150,4	146,0
Гептил-	177,5	176,2	Диизоамил-	213,4	215,2
Нонил-	220,9	220,2	Диаллил-	134,5	138,0
Додецил-	277,0	277,3	Этилвинил-	91,5	91,5
Изопропил-	52,4	52,6	<i>Дисульфиды</i>		
Изоамил-	113,0	118,0	Диметил-	110,0	109,7
Трет-бутил-	63,9	64,2	Диэтил-	154,0	154,0
Трет-амил-	101,2	99,0	Дипропил-	195,3	195,8
Аллил-	63,6	67,5	Дибутил-	233,8	235,0
Тиофенол-	169,6	168,7	Дизопропил-	175,4	174,0
<i>Сульфиды</i>					
Диметил-	32,8	37,3	<i>Циклы</i>		
Диэтил-	92,4	92,1	Тиофен	84,0	84,2
Дипропил-	143,1	142,8	Тиофан	121,1	121,1
Дибутил-	189,0	188,9	2-Метилтиофен	112,6	112,6
Диамил-	229,7	229,0	2,5-Диметилтиофен	136,7	136,7
Дигексил-	266,2	260,0			
Метилэтил-	67,8	66,7			
Метилпропил-	96,7	95,5			

\* Индексы определены при температуре 130°.

1. Серии веществ с однотипной функциональной группой  $q$ :  $q_1$  — первичные амины,  $q_2$  — вторичные амины,  $q_3$  — третичные амины,  $q_4$  — пиридиновые соединения,  $q_5$  — прочие амины.

2. Последовательность обработки данных с колонок:  $i$  — номер колонки,  $j$  — номер пика на хроматограмме,  $i=1$  — тристеарин,  $i=2$  — вазелиновое масло,  $i=3$  — твин-80,  $i=4$  — ПЭГ-1000.

3. Коэффициенты  $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $B$ ,  $L$  для вычисления  $n$  и  $T_k$  по уравнениям:

$$n = \frac{I_{ji} - B_{qi}}{L_{qi}}; T_k = \frac{I_{ji}}{\alpha_{qi}} - \sigma_{qi}.$$

4. Величины индексов удерживания и их разностей:  $I_{j,i}$ ,  $\Delta I$ .

Допустимые ошибки при сравнении величин  $I$ ,  $\Delta I$ ,  $T_k$ :

$$\theta_I = \pm 5 \text{ eg.}; \theta_T = \pm 5^\circ; \theta_{\Delta I} = \pm 20 \text{ eg.}$$

5. ЭВМ дополнительно использует следующие параметры:  $Q$  — максимальное число серий веществ,  $M$  — максимальное число колонок,  $N_i$  — максимальное число пиков на каждой хроматограмме. Программа позволяет одновременно обрабатывать данные анализа смеси на 8 колонках по 12 типам веществ с учетом того, что каждая из хроматограмм может содержать до 200 пиков<sup>27</sup>.

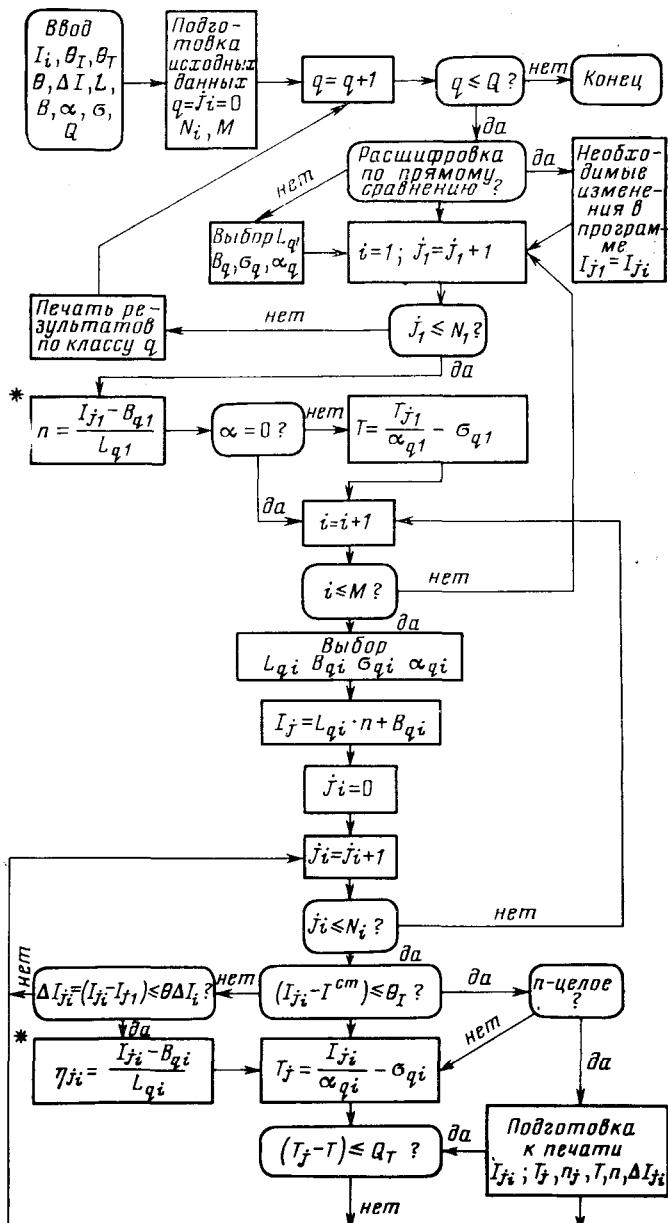


Рис. 1. Блок-схема программы ЭВМ для идентификации сложных смесей на основе бесстандартных газохроматографических методов анализа. Обозначения см. в тексте

Разработанные методы дают возможность идентифицировать не только вещества, относящиеся к изученным гомологическим рядам. В случае несимметричных алифатических и гетероциклических соединений метод позволяет четко определить характер функциональной группы, ориентировочно предсказать число атомов углерода и оценить температуру кипения соединения. В этом случае машина печатает данные в графу предположительно опознанных соединений. Блок-схема

рис. 1 имеет принципиальное значение. Она с успехом может быть применена не только для расшифровки компонентов запаха, но и других природных смесей, например углеводородных фракций нефти, эфирных масел и т. д. Если закономерности газохроматографического поведения целой серии веществ на системе различных по полярности колонок будут выражены не в величинах индексов, а в других параметрах, то и в этом случае логическая последовательность операций в блок-схеме остается прежней. С накоплением экспериментального материала о структурных вкладах в величины индексов программа может быть дополнена расчетом величин индексов структур, условно опознанных соединений. В этом случае выбор вещества-стандарта для подтверждения структуры таких соединений будет целенаправленным, что облегчит идентификацию. Если в блок-схему рис. 1 ввести предварительные операции расчета величин индексов по временам удерживания согласно опубликованным ранее программам<sup>57</sup>, то в этом случае задача экспериментатора сводится к получению хроматограмм, введению в машину значений времен удерживания пиков непосредственно с интегратора и идентификации только условно опознанных ЭВМ пиков.

## V. КОМПОНЕНТЫ ЗАПАХА НЕКОТОРЫХ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Бесстандартные методы идентификации были применены для изучения запаха ряда пищевых продуктов, содержащих белок животного происхождения: зернистой лососевой и севрюжьей икры, file лососины, российского и голландского сыров, летучих компонентов реакции Майара, моделирующей запах вареного мяса.

ТАБЛИЦА 10

Соотношение аминов в летучих веществах пищевых продуктов, выраженное в относительных процентах \*

Амины	Севрюжья икра	Лососевая икра	Голландский сыр 4-месячный	Российский сыр 4-месячный	Российский сыр 10-месячный
Метиламин	2,2	3,2	7,0	7,4	0,2
Диметиламин	2,8	1,0	2,9	2,5	2,5
Триметиламин	3,4	87,5	13,5	14,3	3,0
Этиламин	2,5	—	—	—	0,3
Дизтиламин	2,8	0,4	1,0	2,5	1,1
Триэтиламин	9,0	0,3	4,6	4,8	2,8
Пропиламин	12,0	—	—	0,6	—
Изопропиламин	2,0	0,1	0,5	0,2	0,1
Дипропиламин	2,6	0,3	5,5	2,9	0,5
Дизопропиламин	8,6	2,3	8,9	9,0	8,8
Трипропиламин	—	0,1	1,5	1,2	0,1
Бутиламин	3,1	0,3	1,4	—	—
Изобутиламин	—	1,8	11,8	12,8	0,5
Дибутиламин	2,4	0,3	1,9	1,2	0,4
Дизобутиламин	1,8	0,1	1,1	0,3	0,1
Амиламин	2,8	0,1	—	—	—
Изоаминамин	—	0,2	—	0,6	0,1
Пиридин	40,4	0,3	29,2	29,6	4,9
α-Пиколин	1,4	0,6	6,0	7,5	52,4
Пиперидин	—	0,5	1,2	0,4	15,4
Пирролидин	—	0,1	0,2	—	0,2
β-Пиколин	—	—	—	—	0,3
Гексаметиленимин	—	—	—	—	0,3
Неидент. амины	0,4	0,5	2,0	2,3	6,4

\* За 100% принята сумма площадей пиков всех аминов, включая и ненайденные.

ТАБЛИЦА II

Количественное соотношение монокарбонильных соединений, идентифицированных в летучих компонентах пищевых продуктов (в относительных процентах)

Соединение	Севрюжья икра	Лососевая икра	Филе лососинки	Российский сыр
<i>Алканали</i>				
Этаналь	4,5	2,36	3,2	5,4
Пропаналь	3,5	3,75	8,29	0,15
Бутаналь	2,8	1,65	0,44	2,0
Пентаналь	38,3	0,28	5,82	0,7
Гексаналь	2,4	0,82	2,14	0,95
Гептанааль	0,5	1,76	0,29	0,2
Октааналь	0,8	0,67	12,4	0,9
Нонааналь	1,5	1,24	5,1	0,6
Деканаль	1,7	0,46	1,24	0,7
Ундеканаль	0,06	1,21	4,52	0,12
Додеканаль	—	3,24	4,78*	—
Изобутаналь	4,3	3,74	1,89	0,16
Изобентаналь	6,2	33,4	0,9	1,9
<i>Алкенали-2</i>				
Пропеналь	4,9	1,1	0,72	3,0
Бутеналь	0,2	0,04	0,05	0,17
Пентеналь	0,5*	0,09*	0,05*	—
Гексеналь	0,07*	0,17*	0,68*	—
Гептеналь	—	0,59	1,24	0,1
Октеналь	1,8	0,5	0,63	0,01
Ноненаль	0,1	0,13	3,96	0,13
Деценаль	0,06	0,81	1,84	0,05
Ундеценаль	—	1,6	0,45*	—
<i>Алка-2,4-диенали</i>				
Гексадиеналь	0,7	—	0,19	0,3
Гептадиеналь	0,06	0,09	0,29	0,01
Октадиеналь	0,07	0,07	1,03	0,04
Нонадиеналь	0,07	0,44	0,46	0,04
Декадиеналь	—	0,89	1,05*	—
<i>Алкан-2-оны</i>				
Пропанон	4,8	8,43	5,08	42,0
Бутанон	0,7	0,44	0,26	13,7
Пентанон	12,8	1,11	3,47	5,6
Гексанон	0,4	0,16	0,08	0,3
Гептанон	0,06*	—	0,19	4,6
Октанон	0,04*	0,14	8,7	0,03
Нонанон	0,7	0,72	0,81	1,6
Деканон	0,4	0,05	5,23	0,06
Ундинанон	0,1	10,73	2,82	0,5
Додеканон	—	2,54	2,44*	—
Изопентанон	0,48	0,16	0,09	0,02
Всего в относительных %				
Алканали	67,6	54,3	51,0	13,8
Алкен-2-али	8,3	5,1	9,6	3,5
Алка-2,4-диенали	0,9	1,5	3,0	0,4
Алкан-2-оны	20,0	24,6	29,1	68,4
Неидентифицированные	3,2	14,6	7,3	13,8

\* Идентифицированы дополнительно с помощью изотермического индекса в условиях газовой хроматографии с линейным программированием температуры колонки.

При исследовании летучих компонентов принята следующая аналитическая схема: получение конденсата запаха; определение классов органических веществ, характерных для воспроизведения аромата исследуемого продукта; концентрирование этих классов соединений в виде производных; их регенерация и последующая идентификация с помощью бесстандартного газохроматографического метода анализа.

ТАБЛИЦА 12

**Серусодержащие соединения, идентифицированные в конденсате летучих компонентов реакции Майара**

Сероводород	Диметилдисульфид
Метилмеркаптан	Диэтандисульфид
Этилмеркаптан	Ди- <i>n</i> -пропандисульфид
<i>n</i> -Пропилмеркаптан	Этил- <i>n</i> -пропандисульфид *
<i>изо</i> -Пропилмеркаптан	Ди- <i>трем</i> -бутилдисульфид
<i>n</i> -Бутилмеркаптан	Ди- <i>изо</i> -бутилдисульфид
<i>трем</i> -Амилмеркаптан	<i>n</i> -Пропил- <i>n</i> -бутилдисульфид *
<i>n</i> -Гексилмеркаптан	Тиофен
Ди- <i>n</i> -пропилдисульфид	2-Метилтиофен
Ди- <i>изо</i> -пропилдисульфид	2,5-Диметилтиофен
Пропилбутилдисульфид	Тиофенол
Ди- <i>n</i> -бутилдисульфид	2,5-Диметилтритиолан
Бутиламилдисульфид *	

\* Идентифицированы условно.

В процессе исследования было установлено, что в случае севрюжьей и лососевой икры и filet лососины наиболее существенными в запахе являются амины и монокарбонильные соединения; для сыров — в первую очередь карбонильные органические вещества, кислоты, отчасти органические основания; для запаха вареного мяса — серусодержащие соединения. В табл. 10—12 представлены результаты идентификации.

По составу аминов зернистая и лососевая икра имеют ряд существенных различий, что отражается на их органолептических свойствах. Так, в первой — больше гетероциклических соединений, в частности пиридина, а во второй — триметиламина, характерного для запаха рыбы. Следует подчеркнуть, что до сих пор ни в одном пищевом продукте не удавалось обнаружить столь большого числа летучих органических оснований. Полученные данные позволяют сделать вывод, что различия в запахе рыбы и рыбных продуктов, по-видимому, обусловливаются в основном количественным соотношением азотистых оснований.

Молочнокислые бактерии широко применяются в производстве различных пищевых продуктов; кроме того, некоторые из них находятся в пищеварительном тракте. В этой связи исследование летучих компонентов метаболизма молочнокислых бактерий представляет особый интерес. Результаты анализа органических оснований в летучих веществах бактерии *Streptococcus Lactis* свидетельствуют о накоплении в процессе их жизнедеятельности аминов, в том числе вторичных и третичных<sup>58, 59</sup>.

Сопоставление качественного состава аминов, идентифицированных в различных пищевых продуктах, показывает, что во всех случаях присутствуют алифатические амины, в том числе вторичные и третичные, а также гетероциклические соединения. Наряду с аминами нормального строения имеется большое число соединений с изоалкильными радикалами. Эти данные представляют интерес не только при исследовании запаха, но и при изучении канцерогенных N-нитрозоаминов, содержа-

щихся в пище в готовом виде или образующихся в организме из предшественников — аминов и нитрата натрия.

Кроме аминов в конденсатах запаха исследуемых пищевых продуктов изучены монокарбонильные органические соединения. Найденные вещества и их относительное содержание в запахе перечисленных продуктов даны в табл. 11. В условиях программирования температуры колонки идентификация с помощью предложенного нами эквивалентного изотермического индекса ( $I_{T_0/\beta}$ ) позволила дополнительно обнаружить от четырех до девяти соединений, которые помечены звездочкой. Таким образом показано, что выведенная формула эквивалентного изотермического индекса с успехом может быть применена для анализа природной смеси вещества неизвестного состава в условиях линейного программирования температуры колонки.

Сравнение количественного соотношения различных монокарбонильных соединений в запахе исследованных пищевых продуктов показало, что в рыбных продуктах преобладают алканали (50—70%), в file лососины наблюдается относительно высокое содержание ненасыщенных альдегидов, тогда как в запахе сыра обнаружено всего 13,8% алканалей, а количество алкан-2-онов достигает почти 70%. Столь большое число монокарбонильных соединений в запахе подобных пищевых продуктов обнаружено впервые.

Органические соединения серы изучали в летучих компонентах реакции Майара с запахом вареного мяса<sup>42</sup>. В табл. 12 приведено 25 серусодержащих веществ, идентифицированных в конденсате реакции Майара с запахом вареного мяса. По-видимому, найден первый случай синтеза большого количества серуроганических соединений при наличии в качестве источника серы всего одной аминокислоты — цистеина<sup>42</sup>. С нашей точки зрения, изучение конденсата паровой фазы реакции Майара перспективно, так как позволяет уменьшить число исследуемых компонентов по сравнению с конденсатами запаха натурального продукта, содержащего гораздо больше веществ, не участвующих в формировании аромата.

По литературным данным, запах вареного натурального мяса определяют карбонил- и серусодержащие органические соединения. Наиболее существенную роль отводили тиокарбонильным веществам<sup>60—62</sup>. Наши исследования однозначно показали второстепенную роль как карбонильных, так и тиокарбонильных органических соединений<sup>42</sup>. Присутствие кислот и аминов также не существенно. Запах определяют серусодержащие вещества.

Разработанный газохроматографический метод идентификации с успехом был применен при исследовании запаха хлеба<sup>63, 64</sup>.

## VI. ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ЗАПАХА ДЛЯ РЕШЕНИЯ РЯДА ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

Предложенный и развитый нами подход к исследованию запаха и его применение к анализу летучих компонентов позволили создать имитатор для искусственной зернистой белковой икры, созданной в ИНЭОС АН СССР. Имитатор запаха включен в технологический регламент ее промышленного получения.

Следует отметить, что чрезвычайно трудоемкие исследования по составу запаха природных пищевых продуктов могут быть использованы при решении целого ряда задач: например, для придания утраченного аромата продуктам, полученным промышленными методами. Так косвенно было установлено применение метилфенилглицидата при из-

готовлении пищевых продуктов с клубничным запахом. По данным 1970 г., в США было продано такое количество изделий, что если бы ароматизатор был натуральным, то, учитывая урожай клубники, его бы хватило только для удовлетворения потребности одного штата Нью-Джерси, однако потребителям не сообщалось о введении метилфенилглицидата для усиления запаха<sup>65</sup>.

Данные о составе натурального запаха используются также при решении задач по уничтожению нежелательных привкусов с целью возвращения полноценного продукта в сферу питания населения. Так, работами Петерсона в США в 1968 г. была раскрыта причина интенсивного «кошачьего» запаха, развивающегося в мясе при его длительном хранении. Оказалось, что примесь 0,4% окиси мезитила к растворителям для красок, которыми красили ранее хранилища, дает в присутствии  $H_2S$ , выделяемого мясом, 4-меркапто-4-метилпентанон-2 с интенсивным «кошачьим» запахом и низким порогом чувствительности<sup>66, 67</sup>.

Знание состава компонентов запаха натуральных продуктов используют в борьбе с их фальсификацией, а также в производстве продуктов для лечебного питания. Проблемы диеты при ожирении и в послеоперационном периоде успешнее могут решаться с применением ароматизаторов и интенсификаторов вкуса и запаха.

В последние годы интенсивно ведутся поиски корреляционных уравнений, которые позволяют заменить дорогостоящую сенсорную оценку качества пищевых продуктов объективными физико-химическими измерениями. Такая работа необходима для выработки объективных критериев оценки качества пищевых продуктов и их стандартизации. Примером успешного решения этой задачи могут служить полученные в скандинавском центре по исследованию запаха корреляционные уравнения для оценки качества консервированного мяса на основе газохроматографических данных, для чего потребовалось разработать словесную характеристику описания качества продукта, затем обработать методами математической статистики органолептические данные, и с помощью ЭВМ на основе газохроматографических и органолептических данных были найдены уравнения, оценивающие консервированное мясо хорошего качества и с различными недостатками. Таким образом было показано, что по газохроматографическим данным без дегустаторов можно дать объективную оценку качества продукта<sup>68–70</sup>.

И, наконец, данные по составу компонентов запаха природных продуктов необходимы при решении проблемы ароматизации новых форм пищи. Виды пищевых продуктов, обеспечивающие поступление в организм белков, углеводов, жиров, витаминов и минеральных солей, значительно различаются и зависят от образа жизни, национальных традиций и культурных особенностей каждой страны. Нельзя предложить приемлемый для всех наций и народов унифицированный набор пищевых продуктов в обозримом будущем. Поэтому пищевая промышленность каждой страны увеличивает свой ассортимент и отдает предпочтение формам, привычным для национальной кухни. Изготовление конкретных продуктов из порошкообразных безвкусовых белковых концентратов требует, с одной стороны, имитации комплекса структурно-физических характеристик, а с другой — метода введения ароматизирующих веществ, обеспечивающего равномерное распределение и длительную фиксацию запаха в продукте.

Для получения новых пищевых форм необходимо кроме питательной ценности гармоническое сочетание текстуры, вкуса и запаха. Текстурированному продукту вкусовое ощущение кислого, соленого, горького и сладкого можно придать путем комбинации химических веществ,

например поваренной соли, лимонной кислоты, сахара и пиперина, выделенного из перца.

Для улучшения вкусовых свойств применяют интенсификаторы — природные вещества, незначительные добавки которых усиливают те или иные вкусовые ощущения и вызывают приятное последействие. Формулы некоторых из них приведены на рис. 2. С 1962 г. такие вещества, как *L*-глутамат натрия<sup>71</sup> и динатриевые соли 5'-инозината и 5'-гуанилат<sup>72-74</sup>, широко применяют для улучшения вкусовых свойств мясных и рыбных продуктов, бульонов, овощных блюд и томатного сока, соусов.

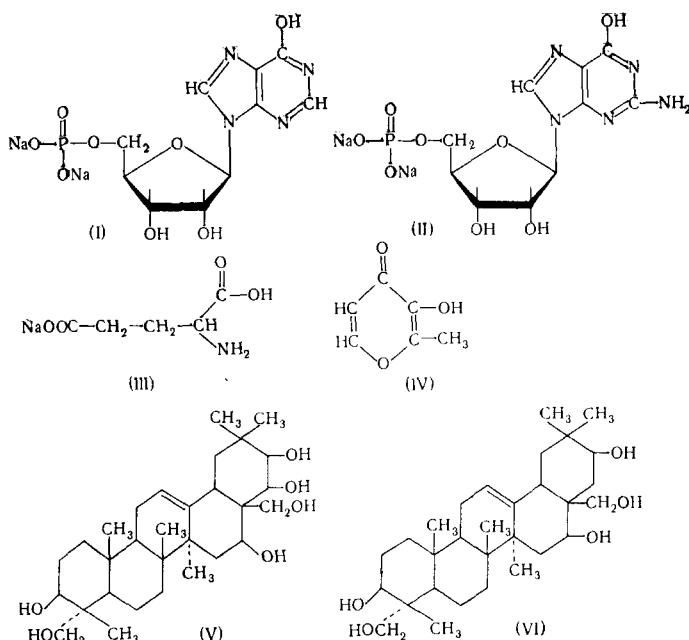


Рис. 2. Некоторые интенсификаторы и ингибиторы вкуса и запаха. Интенсификаторы: (I) — 5'-инозинат, (II) — 5'-гуанилат, (III) — глутамат натрия, (IV) — малтоль. Ингибиторы: (V) — гимнемагенин, (VI) — гимнестрогенин<sup>76</sup>

Они способны подавлять нежелательные оттенки в запахе пищевых продуктов, такие, как «сульфидный», «салистый», «травянистый», «химический» и др. Наиболее поразительный эффект связан со способностью нуклеотидов создавать иллюзию сътности. Подобные ощущения возникают, например, при добавлении их в бульон в количестве 50—200 м. д.

Специалисты в области питания указывают на неблагоприятные последствия избытка углеводов, в частности сахара. Интенсификатор сладкого вкуса — малтоль (2-метил-3-оксипирон) при добавлении его в качестве 15 м. д. позволяет уменьшить расход сахара в фруктовых соках и напитках до 15%. В качестве заменителей сахара рекомендуют также метиловый эфир дипептида *L*-аспартил-*L*-фенилаланина<sup>75</sup>, который в 200 раз слаще сахара.

Наряду с интенсификаторами найдены ингибиторы вкуса. Так, например, гимнестрогенин<sup>76</sup>, выделенный из африканского растения, подавляет сладкий вкус и частично горький на несколько часов. Сахар ощущается безвкусным, как песок. Ягоды нигерийского растения *Synsepalum dulcificum* подавляют кислый вкус, усиливают сладкий (лимон

приобретает вкус апельсина)<sup>77</sup>. В настоящее время интенсивно ведутся поиски новых ингибиторов и интенсификаторов вкуса и запаха<sup>77, 78</sup>.

Имитировать аромат пищи гораздо сложнее. Создание ароматизирующих композиций основано на расшифровке запаха природных пищевых продуктов. Необходимо определить из числа нескольких сотен компонентов запаха специфические, ключевые вещества, ответственные за характерный аромат. Имитатор запаха для пищевых продуктов должен быть безвредным и содержать вещества, входящие в ароматическую композицию натурального продукта или получаться в результате реакций, моделирующих процессы, идущие в природном пищевом продукте (например, по реакции Майара).

Наиболее удачные примеры придания запаха искусственным продуктам относятся к напиткам и винам<sup>65, 79</sup>. Это объясняется тем, что ароматизирующие композиции, составленные на основе изучения запаха природных соков и вин, не изменяют своих свойств при добавлении в водные и водно-спиртовые растворы. В этом случае «текстура» продукта не вносит значительный разбаланс в исходную композицию. Многочисленные попытки придать аромат структурированным продуктам с помощью искусственных композиций с ароматом, близким к натуральному продукту, приводили к положительному результату только в том случае, если в качестве основы к искусственному продукту добавляли натуральный в количестве от 95—50%. Белковая зернистая икра, по-видимому, является первым искусственным продуктом, который ароматизирован имитатором без добавки натуральной икры. Этот имитатор сам по себе не имеет запаха севрюжьей икры, аромат формируется в продукте после введения имитатора запаха через 2—3 часа после установления адсорбционно-десорбционного равновесия<sup>27</sup>.

В процессе отдушки структурированного белка, как правило, происходит изменение запаха вследствие нарушения количественного соотношения компонентов. Избирательная адсорбция компонентов ароматизирующей смеси приводит к нарушению количественного соотношения ингредиентов и к потере специфичности запаха. Случаи синергизма значительно осложняют подбор имитаторов для новых пищевых форм. Синергизм—это подавление или усиление запаха вещества в присутствии одного или нескольких других веществ. При этом вещества могут находиться в предпороговых концентрациях, т. е. в концентрациях, при которых каждое из них порознь не воспринимается человеком.

Математически для двух веществ с концентрациями  $X$  и  $Y$  синергизм может выражаться как  $X+Y$ , так и  $X \cdot Y$ , и даже  $X^Y$ <sup>80</sup>. Именно поэтому подбор ароматизаторов пока не может осуществляться полностью с помощью инструментальных данных, а зависит от интуиции и экспериментального мастерства химика. Так, случаи синергизма чрезвычайно затруднили нам создание ароматизирующей смеси для белковой зернистой икры, увеличив число вариантов до 200. Сам имитатор не имеет запаха икры, но этот запах появляется в процессе кулинарной обработки продукта и, по мнению дегустаторов, придает белковой икре «ароматический и вкусовой характер, близкий к натуральному икре осетровых пород».

Как правило, химический имитатор запаха состоит из 10—20 реакционноспособных веществ, которые легко изменяются не только при хранении на воздухе, но и при взаимодействии друг с другом. Поэтому возникает необходимость обеспечить хранение таких смесей путем капсулирования или «запечатывания» включением в пищевые полимеры, например альгинаты, декстраны, поливиниловый спирт, дестрины

и др.<sup>81, 82</sup>. Компоненты запаха легко вытесняются из полимера в случае необходимости под действием воды. Эти порошки удобны как ингредиенты продуктов долгосрочного хранения. Их применяют также при ароматизации корма для скота. В Японии, например, специальные ароматизирующие смеси в порошке добавляют для улучшения аппетита, что способствует лучшей усвояемости корма.

В заключение отметим, что развитие исследований запаха пищевых продуктов и создание имитаторов экономически выгодно, несмотря на то, что проведение научно-исследовательских работ по этой проблеме требует дорогостоящего оборудования и высококвалифицированных специалистов. Сочетание газохроматографического метода разделения, разработанного для каждого класса органических веществ, с масс-спектрометрическим детектированием является наиболее оптимальным вариантом, который позволяет получить максимум информации по составу запаха.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. H. Несмеянов, B. M. Беликов, Курьер (ЮНЕСКО), 22, № 147, 23 (1969).
2. T. M. Hammond, D. L. Call, Utilisation of protein ingredients in the US Food Industry, part II, The Future Market for Protein Ingredients 1972, N. Y., Cornell University.
3. P. Джентри, E. M. Конноли, Служба долгосрочного планирования. Стенфордский исследовательский ин-т, Калифорния, США, отчет № 449, ноябрь 1971.
4. Food Technol., 27, 69 (1973).
5. R. L. Hall, B. L. Oser, Food Technol., 19, 151 (1965).
6. R. L. Hall, B. L. Oser, Food Technol., 24, 25 (1970); 26, 35 (1972); 27, 64 (1973).
7. J. M. Taylor, W. J. Jones, E. C. Hagan, M. A. Gross, D. A. Davis, E. K. Cook, Toxical Appl. Pharmacol., 10, 405 (1967).
8. H. Schinz, D. F. Seidel, Helv. Chim. Acta, 44, 278 (1961).
9. C. Mannich, K. W. Merz, Arch. der Pharmazie, 265, 15 (1927).
10. H. Schinz, C. F. Seidel, Helv. Chim. Acta, 40, 1839 (1957).
11. R. G. Buttery, R. M. Seifert, R. E. Lundin, D. G. Guadagni, L. C. Ling, Chem. and Ind., 1969, 490.
12. R. G. Buttery, R. M. Seifert, D. G. Guadagni, L. C. Ling, J. Agr. Food Chem., 17, 1322 (1969).
13. R. M. Seifert, R. G. Buttery, D. G. Cuadagni, R. R. Black, J. G. Harris, Там же, 18, 246 (1970).
14. F. W. Semmler, Arch. der Pharmazie, 230, 434 (1892).
15. M. H. Brodnitz, J. V. Pascale, L. Van Derslice, J. Agr. Food Chem., 19, 273 (1971).
16. D. A. Leathard, B. C. Shurlock, Identification techniques in Gas Chromatography, Wiley — Interscience, J. Wiley & Sons Ltd., N. Y., 1970.
17. C. W. Weurman, Brugmesteren (Copenhagen), 8, 178—195 (1964).
18. C. W. Weurman, J. Agr. Food Chem., 17, 371 (1969).
19. A. Dravnieks, B. K. Krotozynski, L. Keith, L. Keith, I. Bush, J. Pharm. Sci., 59, 495 (1970).
20. H. Schultz, R. A. Flath, T. R. Mon, J. Agr. Food Chem., 19, 1060 (1971).
21. S. S. Chang, Food Technol., 27, 27 (1973).
22. E. L. Wick, Там же, 19, 145 (1965).
23. A. Dravnieks, A. O. Donnell, J. Agr. Food Chem., 19, 1049 (1971).
24. R. G. Buttery, J. L. Bomben, D. G. Guadagni, L. C. Ling, J. Agr. Food. Chem., 19, 1045, 1047 (1971).
25. S. van Straten, F. de Vrijer, List of Volatile Compounds in Food, Repost R-4030, CIVO — TNO (Holland), 1973.
26. C. Weurman, Human Responses to environmental odors, Acad. Press, N. Y., 1974, p. 263.
27. P. B. Головня, Докт. диссерт., ИНЭОС АН СССР, М., 1973.
28. R. V. Golovnya, G. A. Mironov, I. L. Zhuravleva, Gas Chromatography 1965, ed. S. Struppe, p. 151, Berlin, 1965.
29. P. B. Головня, Г. А. Миронов, И. Л. Журавлева, ДАН, 163, 369 (1965).
30. P. B. Головня, И. Л. Журавлева, Г. А. Миронов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2113.
31. P. B. Головня, И. Л. Журавлева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 673.
32. P. B. Головня, И. Л. Журавлева, Ю. Н. Арсеньев, ДАН, 181, 100, 1968.
33. R. V. Golovnya, Ernährungsforschung, 15, 333 (1970).
34. R. V. Golovnya, I. L. Zhuravleva, Chromatographia, 6, (12) 508 (1973).
35. R. V. Golovnya, V. P. Uraletz, J. Chromat., 36, 276 (1968).

36. Р. В. Головня, В. П. Уралец, ДАН, 177, 350 (1967).
37. Р. В. Головня, В. П. Уралец, ЖАХ, 24, 449, 605 (1969).
38. Р. В. Головня, В. П. Уралец, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 185.
39. R. V. Golovnya, V. P. Uraletz, Die Nahrung, 16, 497 (1972).
40. R. V. Golovnya, V. P. Uraletz, J. Chromat., 61, 65 (1971).
41. Р. В. Головня, Ю. Н. Арсеньев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1356.
42. R. V. Golovnya, Yu. N. Arsenyev, N. I. Svetlova, J. Chromat., 69, 79 (1972).
43. Р. В. Головня, В. Г. Гарбузов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1606.
44. E. Kovats, Helv. Chim. Acta, 41, 1915 (1958).
45. O. W. McReynolds, Gas Chromatographic Retention Data, Preston Technical Ad. Evanston, v. 1, 1966.
46. R. Luft, C. Pin, C. R., C266, 537 (1968).
47. В. М. Сахаров, В. С. Восков, Сб. Газовая хроматография М. НИИТЭХИМ, 1969, вып. 10, стр. 76.
48. Р. В. Головня, В. Г. Гарбузов, Сб. научн. трудов по хроматографии, М., НИФХИ, 1974, вып. 21, стр. 22.
49. H. Van-Den Dool, L. D. Kramz, J. Chromatogr., 11, 463 (1963).
50. Р. В. Головня, Ю. Н. Арсеньев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1402.
51. R. V. Golovnya, Yu. N. Arsenyev, Chromatographia, 4, 250 (1971).
52. R. V. Golovnya Yu. N. Arsenyev, Там же, 3, 457 (1970).
53. Р. В. Головня, Ю. Н. Арсеньев, Т. В. Курганова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 632.
54. Р. В. Головня, Ю. Н. Арсеньев, ДАН, 192, 1064 (1970).
55. Р. В. Головня, И. Л. Журавлева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 482.
56. Р. В. Головня, И. Л. Журавлева, С. В. Зенин, В. А. Поляков, Г. Б. Сергеев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2595.
57. G. Gastelle, P. Parodi, Chromatographia, 4, 147 (1971).
58. R. V. Golovnya, J. L. Zhuravleva, S. G. Kharatyan, J. Chromatogr., 44, 262 (1969).
59. Р. В. Головня, И. Л. Журавлева, С. Г. Харатян, Биохимия, 34, 858 (1969).
60. J. Solms, Fleischwirtschaft, 3, 287 (1968).
61. L. Pippen, E. P. Mecchi, J. Food Sci., 34, 443 (1969).
62. J. Pokorny, Prum. Potravin, 21, 262 (1970).
63. А. С. Зюзько, Н. Г. Еникеева, Р. В. Головня, Прикладная биохимия и микробиология, 8, 498 (1972).
64. R. V. Golovnya, N. G. Enikeeva, I. L. Zhuravleva, A. S. Zyuzko, Die Nahrung, 18, 143 (1974).
65. W. J. Downey, R. J. Eiserle, J. Agr. Food Chem., 18, 983 (1970).
66. R. L. S. Patterson, Chem. and Ind., 1968, 548.
67. R. L. S. Patterson, Там же, 1969, 48.
68. E. von Sydow, Food Technol., 25, 49 (1971).
69. T. Persson, E. von Sydow, J. Food Sci., 37, 234 (1972).
70. T. Persson, E. von Sydow, C. Akesson, J. Food Sci., 38, 286 (1973).
71. K. Ikeda, J. Tokyo Chem. Soc., 30, 820 (1909).
72. S. Kodama, Там же, 34, 751 (1913).
73. A. Kininaka, M. Kibi, H. Ioshino, K. Sakaguchi, Agr. Biol. Chem., 25, 693 (1961).
74. A. Kininaka, Advan. Chem. Ser., 56, 261 (1966).
75. R. H. Mazur, J. M. Schlotter, A. H. Goldkamp, J. Am. Chem. Soc., 91, 2684 (1969).
76. W. Stocklin, J. Agr. Food Chem., 17, 704 (1969).
77. G. I. Henning, Chemish Weekblad, 66, № 8, 29 (1970).
78. Sh. Yamaguchi, T. Yoshikawa, S. Ikeda, T. Ninomiya, Agr. Biol. Chem., 32, 797 (1968).
79. P. Salo, L. Nykanen, H. Suomalainen, J. Food Sci., 37, 394 (1972).
80. R. Kaiser, IX Intern. Symp. on Gas Chromat., 1972, Montrex, Switzerland.
81. W. M. McKernan, Flavor Industry, 3, 596 (1972).
82. W. M. McKernan, Там же, 4, 70 (1973).

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР, Москва