

XII Европейский конгресс работников НИИ мясной промышленности

Всесоюзный научно-исследовательский институт
мясной промышленности. СССР

РОЛЬ И ЗНАЧЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФЕНОЛОВ ДЫМА В ТОРМОЖЕНИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОРЧКИ КОПЧЕНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ МЯСА

В. И. Курко

А Н Н О Т А Ц И Я

Настоящее сообщение является продолжением ранее представленных на У, У1 и УШ Европейских конгрессах работников мясной промышленности докладов, посвященных исследованию химизма копчения, в частности антиокислительного эффекта этого процесса.

В одном из первых сообщений (1959 г.) указывалось, что из различных классов органических соединений (кислоты, органические основания и т.д.), образующих коптильный дым, только фенольные вещества обладают резко выраженным антиокислительным эффектом. Далее было установлено, что ингибирование процессов окисления жира отдельными узкими фенольными фракциями усиливается по мере увеличения их температуры кипения. Было показано, в частности, что фенольная фракция при температуре 119–126° (при 4 мм рт. ст.), молекулярном весе 162 и содержании 28% метоксильных групп обладает антиокислительной эффективностью, превосходящей эффективность распространенных антиоксидантов – бутилксианизола и бутилкситолуола.

Для логического развития предпринятых исследований требовалось определить ингибирующие свойства индивидуальных фенольных веществ, обнаруженных в дыме. Для указанных целей было отобрано 29 индивидуальных фенольных веществ, большая часть которых, согласно данным автора и других исследователей, обнаружена в коптильном дыме и копченостях. Остальные фенольные вещества, в том числе бутилксианизол и бутилкситолуол, были взяты для сравнения.

Исследования, проведенные на свином жире с применением ускоренного кинетического метода, разработанного во Всесоюзном научно-исследовательском институте мясной промышленности (Москва), привели к следующим результатам.

1. Фенол (карболовая кислота), крезолы, ксиленолы, анизол, тимол, а также вератрол, гваякол и его производные, диметило-

19
вый эфир гидрохинона и резорцин обладают слабыми антиоксидательными свойствами.

2. Несколько большая эффективность, чем у фенольных веществ, перечисленных в п. 1, установлена для флороглюцина, монометилового эфира гидрохинона и метиловых эфиров пирогаллола и его гомологов.

3. Пирокатехин, гидрохинон и *o*-нафтол являются сильными антиоксидантами, их ингибирующая способность равна или несколько превосходит эффективность бутилоксианизола.

4. Самыми сильными антиоксидательными свойствами, значительно превосходящими эффективность бутилокситолуола, обладают 3-метилпирокатехин, 4-метилпирокатехин и, особенно, пирогаллол.

Полученные результаты при сопоставлении с данными хроматографического анализа проливают дополнительный свет на химизм антиоксидательного действия копчения. Применяя методы распределительной хроматографии на бумаге, удалось показать, что в составе фенольной фракции, наиболее эффективно тормозящей окислительную порчу копченых продуктов, преобладают метиловые эфиры пирогаллола и его гомологов (метил-, этил- и пропилпирогаллола) и содержатся небольшие количества фенольных соединений неизвестного химического состава.

Поскольку диметиловые эфиры пирогаллола и его гомологов содержатся в наибольших количествах в высококипящих фракциях фенолов дыма, можно предполагать, что ингибирующие свойства высококипящих фенольных фракций копчего дыма обусловливаются этими соединениями, а также некоторыми из тех, что обнаружены в этих фракциях в небольших количествах (с малым коэффициентом распределения), но, по всей вероятности, являются очень сильными антиоксидантами.

Учитывая полученные данные об особо высоких антиоксидательных свойствах пирогаллола, 3-метилпирокатехина и 4-метилпирокатехина (способность пирогаллола, например, тормозить окисление жира примерно в пять раз превышает эффективность бутилокситолуола и в восемь раз - бутилоксианизола), а также, принимая во внимание данные о молекулярном весе и процентном содержании метоксильных групп исследованных фракций, можно утверждать, что вещества, обуславливающие ингибирующие свойства высококипящих фенолов дыма, относятся к метиловым эфирам пирогаллола и его гомологов, а также к соединениям типа пирогаллола, алкильных производных пирогаллола и пирокатехина.

2800

ON THE ROLE AND IMPORTANCE OF INDIVIDUAL SMOKE
PHENOLS IN INHIBITING THE OXIDATIVE
DETERIORATION OF SMOKED MEATS

Kurko V.I.

S U M M A R Y

This paper is a continuation of the reports presented at the Vth, VIth and VIIIth European Congresses of Meat Research Institutes on the chemical aspects of smoking, and in particular, on the antioxidative effect of this process.

One of the earlier papers indicated that of various types of organic compounds (acids, organic bases, etc.) constituting smoke only phenolic substances possessed a well pronounced antioxidative effect. Further, the inhibition of fat oxidation by individual phenolic fractions was established to intensify with the latter's boiling temperatures increasing. In particular, the phenolic fraction, having the molecular weight 162 and containing 28% of methoxy groups, at 119 - 126°C and 4 mm Hg was shown to be of an antioxidative effect which exceeds the efficiency of the widely accepted antioxidants - butylhydroxyanisole and butylhydroxytoluol.

To proceed logically with the investigations undertaken, it was necessary to determine the inhibiting properties of individual phenolic substances found in the smoke. For this, 29 individual phenolic substances were selected, most of which, according to the data of the author and of other research workers, are revealed in the smoke and smoked meats. The minor part of these phenolic substances, including butylhydroxyanisole and butylhydroxytoluol, were taken for the sake of comparison.

Studies on pork lard by employing the accelerated kinetic method, worked out in the All-Union Research Institute of Meat Industry (Moscow), gave the following results.

1. Phenol (carboic acid), cresols, xylenols, anisole, thymol as well as veratrol, guaiacol and its derivatives, hydroquinone dimethyl ether and resorcin possess poor antioxidative properties.
2. Of a slightly higher effect, than phenolic substances

mentioned above, are floroglucin, hydroquinone monomethyl ether, pyrogallol methyl ethers and pyrogallol homologues.

3. Pyrocatechol, hydroquinone and α -naphthol are strong antioxidants, their inhibiting power being equal to or slightly over that of butylhydroxyanisole.

4. The strongest antioxidative properties, considerably exceeding those of butylhydroxytoluol, are found for 3-methylpyrocatechol, 4-methylpyrocatechol and especially pyrogallol.

The results obtained, when compared to chromatographic results, elucidate further the chemical aspects of the antioxidative effect of the smoking process. Employing distributive paper chromatography we succeeded to demonstrate that in the phenolic fraction most efficiently inhibiting the oxidative deterioration of smoked meats there prevailed pyrogallol methyl ethers and pyrogallol homologues (methyl-, ethyl- and propyl pyrogallol) and that this fraction contained small amounts of phenolic compounds of an unknown chemical composition.

As dimethyl ethers of pyrogallol and its homologues are contained in small amounts in high boiling fractions of the smoke phenols, it might be suggested that the inhibiting properties of high boiling phenolic fractions of the smoke are determined by the above compounds as well as by some of those which are found in these fractions in small amounts (with a small distribution factor), but probably are very strong antioxidants.

Taking into account the data obtained on especially efficient antioxidative properties of pyrogallol, 3-methylpyrocatechol and 4-methylpyrocatechol (e.g. the power of pyrogallol to inhibit fat oxidation exceeds that of butylhydroxytoluol by about 5 times and that of butylhydroxyanisole by 8 times) and the data on the molecular weight and percentage of methoxy groups of the fractions investigated, one may state that the substances which determine the inhibiting properties of high boiling phenols of the smoke belong to the compounds of pyrogallol, pyrogallol alkyl derivatives and pyrocatechol type as well as to pyrogallol methyl ethers and pyrogallol homologues.

DIE ROLLE UND BEDEUTUNG DER INDIVIDUELLEN RAUCHPHENOLE FÜR DIE
HEMMUNG DES OXYDATIVEN VERDERBES DER FLEISCHRAUCHERWAREN

W. I. Kurko

Z U S A M M E N F A S S U N G

Die vorliegende Mitteilung stellt eine Fortsetzung der den V., VI. und VIII. Europäischen Kongressen der Arbeiter der Fleischforschungsinstitute vorgeschlagenen Vorträge dar, die den Chemismus der Räucherung, insbesondere jedoch die antioxydative Wirkung dieses Vorgangs behandeln.

In einer der ersten Mitteilungen (1959) wurde darauf hingewiesen, daß unter verschiedenen den Räucherrauch bildenden organischen Verbindungsklassen (Säuren, organischen Basen usw.) ausschließlich Phenolstoffe eine stark ausgeprägte antioxydative Wirkung aufweisen. Hernach wurde festgestellt, daß die Hemmung der Fettoxydationsvorgänge durch einzelne enge Phenolfractionen mit der Steigerung deren Siedetemperatur steigt.

Es wurde nämlich gezeigt, daß die Phenolfraction bei Temperatur 119 bis 126°C (4 mm QS), Molekulargewicht 162 und Gehalt an Methoxygruppen von 28% eine antioxydative Wirkung aufweist, die dieselbe der verbreiteten Antioxydantien des Butylhydroxyanisols und Butylhydroxytoluols übertrifft.

Zur logischen Entwicklung der vorgenommenen Untersuchungen war es erforderlich, die hemmenden Eigenschaften der im Rauch nachgewiesenen individuellen Phenolstoffe festzustellen. Zu diesem Zweck wurden 29 Phenolstoffe genommen, worunter der größte Teil, nach den Angaben des Autors und anderer Forscher, im Räucherrauch sowie in Räucherwaren nachgewiesen worden war. Übrige Phenolstoffe, darunter auch Butylhydroxyanisol und Butylhydroxytoluol, wurden zum Vergleich herangezogen.

Die Untersuchungen an Schweineschmalz, die mit Hilfe der im Allunions-Forschungsinstitut entwickelten beschleunigten kinetischen Methode durchgeführt wurden, brachten folgende Ergebnisse.

1. Phenol (Carbolsäure), Kresole, Xylenole, Anisol, Thymol sowie Veratrol, Guajakol und dessen Derivate, Dimethyläther-Hydrochinon und Resorzin weisen schwache antioxydative Eigenschaften auf.

2. Etwas größere als bei den obengenannten Phenolsubstanzen Wirksamkeit wurde bei Phlorogluzin, Monomethyläther-Hydrochinon und Methyläther-Pyrogallol und dessen Homologen festgestellt.

3. Pyrokatechin, Hydrochinon und L-Naphtol sind starke Antioxydantien; ihre Hemmungsfähigkeit ist der des Butylhydroxyanisols ähnlich oder übertrifft dieselbe etwas.

4. Die stärkste antioxydative Wirksamkeit, die dieselbe von Butylhydroxytoluol weit übertrifft, weisen 3- und 4-Methylpyrokatechin, insbesondere aber Pyrogallol auf.

Das Gegenüberstellen der erhaltenen Ergebnisse und der Befunde der chromatographischen Analyse bringt zusätzlich Licht in den Chemismus der antioxydativen Wirkung der Räucherung. Mit Hilfe der Verteilungs-

papierchromatographie wurde gezeigt, daß in der den oxydativen Verderb der Räucherwaren am stärksten hemmenden Phenolfraktion Methyläther-Pyrogallole und - Pyrogallolhomologe (Methyl-, Äthyl und Propylpyrogallole) vorherrschen: es sind auch geringe Mengen an Phenolverbindungen unbekannter Zusammensetzung zugegen.

Da in den hochsiedenden Phenolfractionen die größten Mengen von Dimethyläther-Pyrogallolen, wie auch von - Pyrogallolhomologen enthalten sind, ist es anzunehmen, daß die inhibierende Wirkung der hochsiedenden Phenolfractionen des Räucherrauchs eben auf diese sowie auf einige in geringen Mengen (mit einem kleinen Verteilungskoeffizient) nachgewiesenen Verbindungen zurückzuführen ist; es scheint aber, daß die letzten sehr starke Antioxydantien sind.

Die erhaltenen Angaben bezüglich der starken antioxydativen Wirkung von Pyrogallol, 3- und 4-Methylpyrokatechin (die Fähigkeit des Pyrogallols, die Fettoxydation zu hemmen, übertrifft, z. B. die des Butylhydroxytoluols ums 5-fache, die aber des Butylhydroxyanisols - ums 8-fache) berücksichtigend sowie das Molekulargewicht und den Gehalt der untersuchten Fraktionen an Methoxylgruppen (in Prozent) in Betracht ziehend, kann man behaupten, daß die die inhibierenden Eigenschaften der hochsiedenden Rauchphenole bedingenden Substanzen zu Methyläther-Pyrogallolen und deren Homologen sowie zu den Verbindungen vom Typ des Pyrogallols und dessen Alkylderivate und des Pyrokatechins gehören.

LE RÔLE ET LA SIGNIFICATION DES PHÉNOLS INDIVIDUELS DE LA FUMÉE
DANS L'INHIBITION DE L'ALTERATION ACIDIFIANTE DES PRODUITS
CARNÉS FUMÉS

V. I. Kourko

S O M M A I R E

Cette communication est la suite des rapports présentés aux V, VI, VIII Congrès Européens des Instituts de Recherches sur les Viandes, concernant l'étude du chimisme du fumage et particulièrement de l'effet antioxydant de ce procédé.

Dans une des premières communications (1959) nous avons indiqué que de toutes les classes des compositions organiques (des acides, des bases organiques etc.), composant la fumée, seules les matières phénoliques ont l'effet antioxydant prononcé. Ensuite nous avons défini que l'inhibition de l'oxydation des graisses par les fractions individuelles phénoliques est plus forte quand la température d'ébullition de ces fractions augmente. Particulièrement on a montré que la fraction phénolique à 119-126°C (4 mm de Hg) et P.M. 162 avec la quantité de groupes méthoxyliques de 28% a l'efficacité antioxydante plus grande que celle des antioxydants connus: butyloxyanisol et butyloxytoluène.

Pour le développement logique des essais faits il fallait définir les caractéristiques inhibitrices des matières phénoliques individuelles dans la fumée. Pour ces buts on a choisi 29 matières phénoliques individuelles dont la plus grande partie, selon l'auteur et d'autres investigateurs, se trouve dans la fumée et des viandes fumées. Les autres matières phénoliques, y compris le butyloxyanisol et le butyloxytoluène, ont été prises pour la comparaison.

Les essais sur des graisses de porc d'après la méthode cinétique accélérée, élaborée par l'Institut de Recherches Scientifiques sur les Viandes de l'URSS (Moscou) donnent les résultats suivants:

1. Le phénol (l'acide carbolique), les créosols, les xylénols, l'anisol, le thymol même que le vératrol, le gailacol et ses dérivés, l'éther diméthylrique d'hydroquinone et le resorcine ont les caractéristiques antioxydantes faibles.

2. L'efficacité un peu plus grande que celle des matières phénoliques énumérées est défini pour le floroglucine, l'éther monométhylrique d'hydroquinone et les éthers méthylriques du pyrogallol et ses homologues.

3. Le pyrocatechol, l'hydroquinone et l'anaphthol sont les antioxydants forts, leur pouvoir inhibitif est le même ou un peu plus grand que celui du butyloxyanisol.

4. Le 3-méthylpyrocatechol, le 4-méthylpyrocatechol et surtout le pyrogallol ont les plus grandes propriétés antioxydantes, supérieures même l'efficacité du butyloxytoluène.

Les résultats obtenus par comparaison avec les données d'analyse chromatographique jettent une lumière sur le chimisme de l'effet antioxydant du fumage. Employant les méthodes de la chromatographie distri-

butive sur papier nous avons réussi de montrer que dans la fraction phénolique Inhibitante plus efficacement l'altération oxydative des produits fumés ce sont les éthers méthyliques du pyrogallol et ses homologues (méthyl-, éthyl- et propylpyrogallol) qui prédominent. Dans cette fraction se trouvent les petites quantités des composés phénoliques dont la composition chimique est inconnue.

Attendu que les éthers diméthyliques du pyrogallol et ses homologues se trouvent en petites quantités dans les fractions à haut point d'ébullition sont déterminées par ces composés et quelques d'autres trouvés dans les dites fractions en petites quantités (avec le petit coefficient de distribution) mais qui sont probablement des forts antioxydants.

Compte tenu des données reçues pour des caractéristiques particulières très antioxydante du pyrogallol, du 3-méthylpyrocatechol et du 4-méthylpyrocatechol (par exemple, la capacité du pyrogallol d'inhiber l'oxydation de la graisse à peu près à cinq fois dépasse l'efficacité du butyloxytoluène et à huit fois celle du butyloxyanisole) et de même en prenant en considération les données sur le poids moléculaire et le pourcentage des groupes méthoxyliques des fractions étudiées on peut affirmer que les matières déterminantes des propriétés inhibitives des phénols de la fumée à haut poids moléculaire se rapportent en dehors des éthers méthyliques du pyrogallol et ses homologues aux composés de type pyrogallol, les dérivés alcoyliques du pyrogallol et du pyrocatechol.

РОЛЬ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФЕНОЛОВ ДЫМА
В ТОРМОЖЕНИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОРЧИ КОПЧЕНЫХ
ИЗДЕЛИЙ ИЗ МЯСА

В. И. Курко

Настоящее сообщение является продолжением докладов, ранее представленных на У, У1 и УП Конгрессах, посвященных исследованию химизма копчения, в частности - антиокислительного эффекта этого процесса.

В одном из первых сообщений (1959 г.) указывалось, что из различных классов органических соединений (кислоты, органические основания и т.д.), образующих коптильный дым, только фенольные вещества обладают резко выраженным антиокислительным эффектом. Далее было установлено, что ингибирование процессов окисления жира отдельными узкими фенольными фракциями усиливается по мере увеличения их температуры кипения. Было показано, в частности, что фенольная фракция при температуре 119-126° (при 4 мм рт.ст.), молекулярном весе 162 и содержании метоксильных групп в количестве 28% обладает антиокислительной эффективностью, превосходящей эффективность распространенных антиоксидантов - бутилксианизола и бутилдитолуола.

Для логического развития предпринятых исследований требовалось определить ингибирующие свойства индивидуальных фенольных веществ, обнаруженных в дыме.

Методика исследований

Определение относительной антиокислительной эффективности индивидуальных фенолов проводили ускоренным кинетическим методом испытания стойкости пищевых жиров к окислению /1/.

Через слой свиного жира (лярда) со скоростью 7-8 л/час пропускали воздух, постоянство подачи которого контролировали с помощью капиллярного реометра. Подачу воздуха осуществляли по трубке через впаянный в нижнюю часть окислительной ячейки стеклянный фильтр № 2. В жир вводили 5-7 мл эфирного раствора исследуемого фенола, взятого в количестве 0,02% к весу жира. Используемый эфир не содержал перекисей и при добавлении к жиру не оказывал влияния на его окисление. Перед началом опыта и через определенные промежутки времени по ходу окисления отбирали пробы жира для определения йодомет-

рическим методом перекисных чисел. На основании полученных данных строили кинетические кривые, характеризующие антиокислительное действие вводимых ингибиторов. Относительную антиокислительную эффективность ингибиторов вычисляли по формуле:

$$\chi = \frac{t_a - \tau_0}{t_b - \tau_0}$$

где t_a - время, в течение которого образец жира с добавкой исследуемого ингибитора окислялся до перекисного числа 0,1 (индукционный период);

t_b - то же, для образца жира с добавкой ингибитора, по отношению к которому определяется антиокислительная эффективность (бутилокситолуол);

τ_0 - индукционный период образца жира без добавки ингибитора.

Исследуемые индивидуальные фенолы были взяты в соответствии с полученными опытными, а также литературными данными о составе фенолов, входящих в копильный дым и проникающих в продукт /2, 3, 4/. Некоторые соединения (нафтол, 3-метилпирокатехин, диметилловый эфир гидрохинона, а также бутилоксианизол и бутилокситолуол) были взяты для сравнения.

В работе применяли бутилокситолуол, изготовленный Ленинградским нефтемаслозаводом, очищенный методом вакуумной разгонки и перекристаллизованный до получения вещества с температурой плавления 70° . Бутилоксианизол (смесь 2- и 3-трет-бутил-4-метоксифенолов) использовался в том виде, в каком он поступает в продажу - с температурой плавления $46-55^\circ$.

Для хроматографического анализа высококипящих фракций фенолов копильного дыма использовали метод, предложенный для искусственных смесей монофенольных соединений /5/, оказавшийся лучшим, по сравнению с другими способами, для разделения производных пирогаллола. Неподвижной фазой служил диметилформамид, подвижной фазой - циклогексан в смеси с этилацетатом (5:1), проявителем - диазотированная сульфаниловая кислота после 4 - 4,5 час. разделения. Выделение фенолов из конденсата дыма осуществляли методами группового анализа, применяемыми в лесохимических исследованиях.

Результаты исследований

Как следует из полученных результатов (рис. 1-4, табл. 1), индивидуальные фенольные соединения обладают различной антиокислительной активностью.

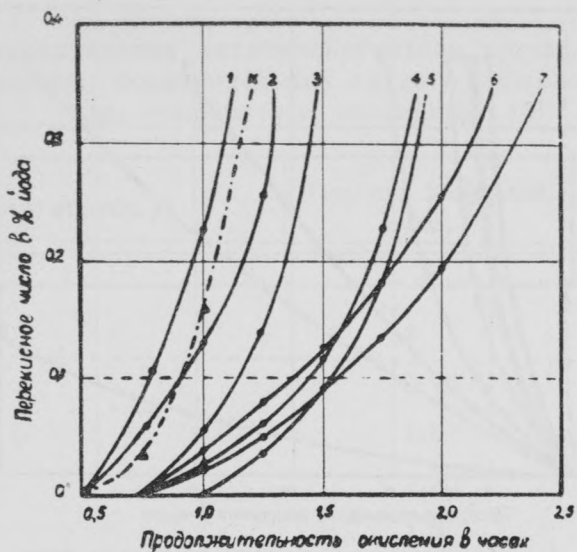


Рис. 1. Кинетические кривые окисления свиного топленого жира, содержащего 0,02% ингибитора:
 1 - анизол, 2 - фенол, 3 - м-крезол, 4 - о-крезол, 5 - п-крезол, 6 - 1,3,4-ксиленол, 7 - 1,2,6-ксиленол, К - контроль (без добавки ингибитора)

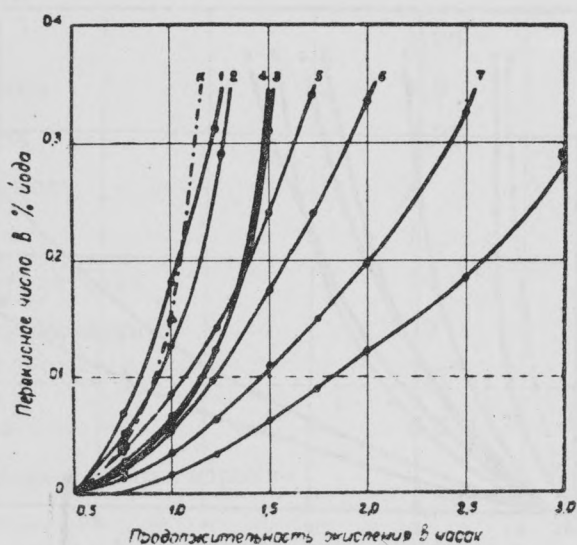


Рис. 2. Кинетические кривые окисления свиного топленого жира, содержащего 0,02% ингибитора:
 1 - вератрол, 2 - ванилин, 3 - 1,3,5-ксиленол, 4 - 3-метил, 5 - этилфенол, 5 - гваякол, 6 - этилгваякол, 7 - метилгваякол, 8 - пропилгваякол, К - контроль

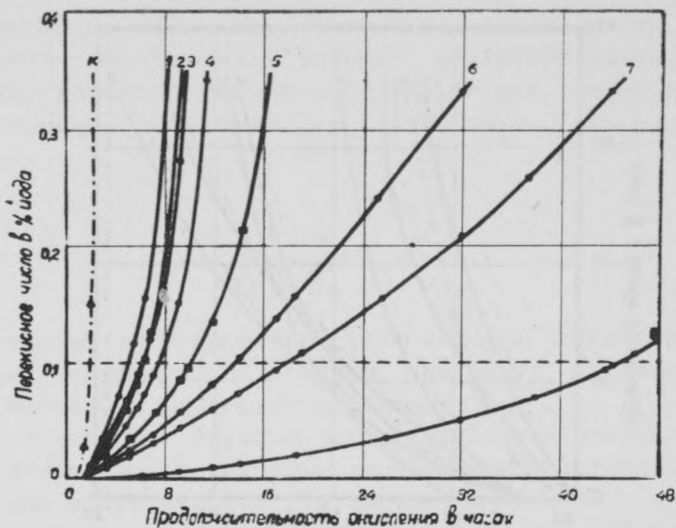


Рис. 3. Кинетические кривые окисления свиного топленого жира, содержащего 0,02% ингибитора:

1 - диметилловый эфир гидрохинона, 2 - резорцин, 3 - тимол, 4 - бета-нафтол, 5 - флороглюцин, 6 - 1,3-диметилловый эфир пирогаллола, 7 - 1,3-диметилловый эфир 5-этилпирогаллола, 8 - монометилловый эфир гидрохинона, К - контроль

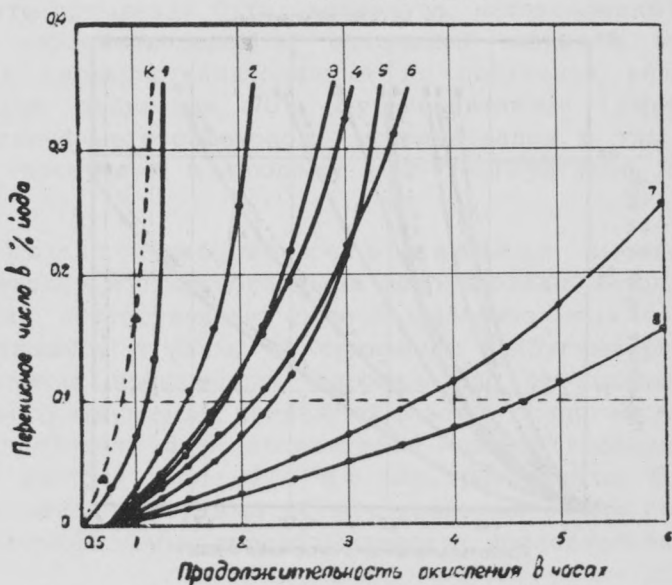


Рис. 4. Кинетические кривые окисления свиного топленого жира, содержащего 0,02% ингибитора:

1 - альфа-нафтол, 2 - БОА, 3 - гидрохинон, 4 - пирокатехин, 5 - БОТ, 6 - 3-метилпирокатехин, 7 - 4-метилпирокатехин, 8 - пирогаллол, К - контроль

Таблица 1

Относительная антиокислительная эффективность
фенольных соединений для свиного топленого жира
при температуре окисления 110°

| Ингибитор | Период индукции, час. | Относительная эффективность |
|--|--------------------------|--------------------------------|
| 1 | 2 | 3 |
| фенол | 1 | 0 |
| анизол | 0,75 | 0 |
| о-крезол | 1,5 | 0,06 |
| м-крезол | 1,25 | 0,03 |
| п-крезол | 1,5 | 0,06 |
| 1, 2, 6-ксиленол | 1,75 | 0,09 |
| 1, 3, 4-ксиленол | 1,5 | 0,06 |
| 1, 3, 5-ксиленол | 1,25 | 0,03 |
| 3-метил-5-этилфенол | 1,25 | 0,03 |
| тимол | 2 | 0,12 |
| пирокатехин | 7 | 0,71 |
| гваякол | 1,25 | 0,03 |
| метилгваякол | 1,5 | 0,06 |
| этилгваякол | 1,25 | 0,03 |
| пропилгваякол | 2 | 0,12 |
| вератрол | 1 | 0 |
| 3-метилпирокатехин | 14 | 1,53 |
| 4-метилпирокатехин | 19 | 2,12 |
| резорцин | 1,5 | 0,06 |
| гидрохинон | 6,5 | 0,65 |
| монометиловый эфир гидрохинона | 4,75 | 0,44 |
| диметиловый эфир гидрохинона | 1,25 | 0,03 |
| пирогаллол | 46 | 5,29 |
| 1,3-диметиловый эфир пирогаллола | 2,25 | 0,15 |
| 1,3-диметиловый эфир 5-этилпирогаллола | 4,0 | 0,35 |

| 1 | 2 | 3 |
|-----------------|-----|------|
| флороглюцин | 2,5 | 0,18 |
| альфа-нафтол | 6 | 0,59 |
| бета-нафтол | 2 | 0,18 |
| бутилоксианизол | 6,5 | 0,65 |
| бутилокситолуол | 9,5 | 1 |
| контроль | 1 | - |

Исследования, проведенные на свином жире с применением ускоренного кинетического метода, разработанного во Всесоюзном научно-исследовательском институте мясной промышленности (Москва), привели к следующим результатам.

1. Фенол (карболовая кислота), крезолы, ксиленолы, анизол, тимол, а также вератрол, гваякол и его производные, диметилловый эфир гидрохинона и резорцин обладают слабыми антиокислительными свойствами.

2. Несколько большая эффективность, чем у перечисленных выше фенольных веществ, установлена для флороглюцина, монометилового эфира гидрохинона и метиловых эфиров пирогаллола и его гомологов.

3. Пирокатехин, гидрохинон и альфа-нафтол являются сильными антиоксидантами, их ингибирующая способность равна или несколько превосходит эффективность бутилоксианизола.

4. Самыми сильными антиокислительными свойствами, значительно превосходящими эффективность бутилокситолуола, обладают 3-метилпирокатехин, 4-метилпирокатехин и, особенно, пирогаллол.

Результаты хроматографического разделения высококипящих фракций 1, 2 и 3, полученных разгонкой суммарных фенолов под вакуумом (10 мм рт.ст.) при температурах 138-142, 142-147 и 147-153°, соответственно, представлены на рис. 5. Из хроматограммы видно, что во фракции 1 содержится довольно значительное количество диметилового эфира пирогаллола, во фракции 2 преобладает диметилловый эфир метилпирогаллола, а также имеется небольшое количество диметилового эфира этилпирогаллола, содержание которого отчетливо возрастает во фракции 3. Наконец, в смывках обнаружен диметилловый эфир пропилпирогаллола.

Кроме указанных веществ, во всех исследованных фракциях содержатся небольшие количества фенольных веществ с малым значением коэффициента распределения, а во фракции 1 - примеси одно- и двухатомных фенолов.

Полученные результаты по антиокислительной эффективности исследуемых фенольных веществ при сопоставлении с данными хроматографического анализа высококипящих фенольных фракций (рис. 5) проливают дополнительный свет на химизм антиокислительного действия копчения.

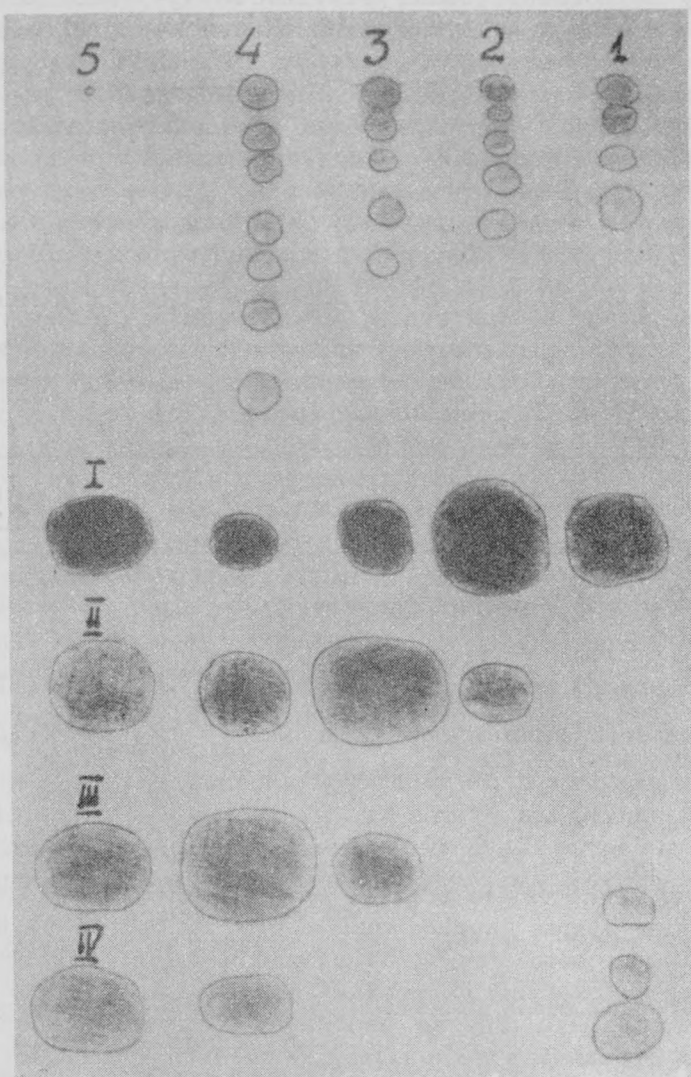


Рис. 5. Хроматограмма высококипящих фенольных фракций:
 1, 2 и 3 - с температурой кипения 138-142, 142-147 и 147-153° при 10 мм рт. ст. соответственно; 4 - смывки с ректификационной колонки; 5 - свидетели: 1 - диметилловый эфир пирогаллола, П, Ш, 1У - диметилловые эфиры метил-, этил- и пропилпирогаллола

Прежде всего отметим наличие определенной взаимосвязи между двумя фактами. Первый факт состоит в том, что антиокислительная активность высококипящих фенольных фракций последовательно возрастает [6]. Другой факт заключается в появлении в высококипящих фенольных фракциях, также последовательно, диметилловых эфиров пирогаллола и его гомологов (рис.5).

Поскольку антиокислительная активность этих соединений увеличивается по мере увеличения алкильных цепей и так как диметилловые эфиры пирогаллола и его гомологов преобладают в высококипящих фракциях фенолов дыма, можно было бы предполагать, что именно эти соединения обуславливают антиокислительный эффект в копченых продуктах. Однако определенная относительная эффективность диметилловых эфиров пирогаллола не коррелирует со значительно более высоким ингибирующим действием высококипящих фенольных фракций (табл. 2).

Таблица 2

Относительная антиокислительная эффективность диметилловых эфиров пирогаллола и высококипящих фенольных фракций

| Ингибитор окисления | Относительная эффективность в % |
|--|---------------------------------|
| 1,3-диметилловый эфир пирогаллола | 0,15 |
| Фенольная фракция с температурой кипения 138-142° при 10 мм рт.ст. | 0,99 |
| 1,3-диметилловый эфир этилпирогаллола | 0,35 |
| Фенольная фракция с температурой кипения 147-153° при 10 мм рт.ст. | 1,4 |

Данные, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о том, что диметилловые эфиры пирогаллола и его гомологов не являются единственными веществами, обуславливающими антиокислительный эффект высококипящих фракций фенолов дыма. В то же время, учитывая, что другие фенольные вещества содержатся в указанных фракциях в небольших, по сравнению с диметилловыми эфирами пирогаллола и его гомологов, количествах, можно сделать вывод о том, что среди этих веществ должны находиться вещества, обладающие значительно большим ингибирующим действием, чем диметилловые эфиры пирогаллола и его гомологов.

Известно также, что ингибирующая сила диметилловых эфиров гомологов пирогаллола возрастает по мере увеличения числа углеродных атомов алкильных групп /7/. Однако при термическом распаде лигнина - поставщика антиокислительных компонентов копильного дыма - боковые цепи фенольных соединений никогда не состоят больше чем из 3 атомов углерода /8/. Принимая во внимание это обстоятельство, а также данные о молекулярном весе и %-ном содержании метоксильных групп в высококипящих фенольных фракциях, можно утверждать, что фенольные вещества дыма, обладающие очень сильным ингибирующим действием, должны иметь другую химическую природу, нежели диметилловые эфиры гомологов пирогаллола.

Прежде всего, одним из таких веществ может быть сам пи-рогаллол. Действительно, в коптильном дыме установлено нали-чие пирогаллола /2/. Некоторые авторы предполагают даже, что пирогаллол является главным ингибитором окисления жиров в копченых продуктах /9/. Очень высокая антиокислительная ак-тивность пирогаллола, определенная нашими исследованиями (его способность тормозить окисление жира примерно в пять раз превышает эффективность бутилокситолуола и в восемь раз - бутилоксианизола), подтверждается косвенными данными /7/. Вместе с тем нельзя не принимать во внимание сравнительно малое содержание пирогаллола в коптильном дыме, легкую из-меняемость его и, следовательно, попадание в продукт при коп-чении лишь в следовых количествах /9/.

Сопоставляя все рассмотренные данные, а также принимая во внимание данные о молекулярном весе и %-ном содержании метоксильных групп исследованных фракций /6/, можно сделать предположение о том, что антиокислительный эффект копчения является результатом синергического действия в первую очередь высококипящих фенольных веществ, среди которых наряду с ди-метилловыми эфирами гомологов пирогаллола, по-видимому, зна-чительную роль играют соединения типа пирогаллола, алкильных производных пирогаллола и пирокатехина.

В Ы В О Д Ы

1. Среди высококипящих фенольных соединений дыма, помимо диметилового эфира пирогаллола, обнаружены диметиловые эфиры метил-, этил- и пропилпирогаллола.

2. Одноатомные фенолы, а также многие двухатомные фенолы значительно уступают по ингибирующей силе пирокатехину, гид-рохинону и альфа-нафтолу, антиокислительные свойства которых близки к бутилоксианизолу.

3. Максимальное ингибирующее действие, по сравнению с другими исследуемыми фенолами, обнаружено у 3-метилпирока-техина, 4-метилпирокатехина и, особенно, у пирогаллола.

4. Диметиловые эфиры пирогаллола и его гомологов, преобла-дающие в высококипящих фракциях фенолов дыма, обнаруживают сравнительно небольшую антиокислительную активность.

5. Антиокислительный эффект копчения является результатом синергического действия в первую очередь высококипящих фе-нольных веществ, среди которых наряду с метиловыми эфирами пирогаллола и его гомологов, по-видимому, значительную роль играют соединения типа пирогаллола, алкильных производных пирогаллола и пирокатехина.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Эмануэль Н.М., Лясковская Ю.Н., Пиульская В.И. Кинетика окисления жиров и действие ингибиторов, "Тр. ВНИИМПа", вып. УШ, 1958, 195.
2. J a h n s o n V.I. The chemical composition of hard wood smoke, "Dissert. abstr.," 22, 1, 1961, 51.
3. S i m p s o n T.H., C a m p b e l l O. Methods of analysis of smoke deposits. "J. Yugoslav meat industry", Belgrad, 1962.
4. Курко В.И., Кельман Л.Ф., Фенолы дыма, Докл. на УШ Европ. конгрессе НИИ мясн. пром., Москва, 1962.
5. S u n d t E., "J. Chromatography", 6, 6, 1961, 475.
6. Курко В.И., Кельман Л.Ф., Перова П.В. Исследования копильных компонентов дыма. Докл. на У Европ. конгрессе работников НИИ мясн. пром., Париж, 1959.
7. S c h e u m a n W.W., H a s l a m J.H. Pyrogallol derivatives as gasoline antioxidants, "Ind. engng. chem.," 34, 4, 1942, 485.
8. Госс А. Термическое разложение древесины, химия древесины, т. II, стр. 127, Гослесбумиздат, 1960.
9. L o w r y M. Controle corp gras utilises, Paris, 1962.