

# XIII Европейский конгресс работников НИИ мясной промышленности

E5

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
мясной промышленности. СССР

Некоторые химические аспекты образования  
аромата копченых продуктов

В.И. Курко

## А Н Н О Т А Ц И Я

В докладе рассматриваются вопросы взаимодействия компонентов дыма с компонентами продукта, которые могут оказать влияние на формирование вкусовых показателей мясных продуктов, копченых дымом.

Результаты модельных экспериментов по взаимодействию таких компонентов дыма как гидрохинон, пирогаллол, пирокатехин, диоксиацетон (моделирующий ацетол), метилглиоксаль, фурфурол, оксиметилфурфурол, диацетил с алюмоокислотами и т.д. свидетельствуют о возникновении в реакционной смеси новых оттенков запаха различной интенсивности. Аналогичными экспериментами с формальдегидом показано, что, помимо лизина, это соединение энергично взаимодействует в условиях эксперимента с аргинином, цистином, глутаминовой и аспарагиновой кислотами, гистидином и глицином и практически не реагирует с треснином, серином, аланином и валином.

Обсуждаются химические аспекты модельных экспериментов и образования аромата и вкуса продуктов, обработанных коптильным дымом.

SOME CHEMICAL ASPECTS OF AROMA DEVELOPMENT OF SMOKED  
FOOD PRODUCTS

V.I. Kurko

S U M M A R Y

The paper concerns the questions of the interactions between the components of smoke and those of the product, which may affect the development of the flavour of meat products smoked by means of the natural smoke.

The results of model experiments on the interactions between such smoke components as hydroquinone, pyrogallol, pyrocatechol, dioxycetone (modelling acetol), methyl-glyoxal, furfural, oxymethyl furfural, diacetyl, etc. and amino acids indicate the appearance of new odour shades of various intensity in the reaction mixture. Similar experiments with formaldehyde showed that under the experimental conditions, in addition to lysine, it reacts actively with arginine, cystine, glutamic and asparagic acids, histidine and glycine and does not virtually react with threonine, serine, alanine and valine.

Chemical aspects of the model experiments and of the flavour of foods treated with liquid smoke are discussed.

EINIGE CHEMISCHE ASPEKTE DER AROMABILDUNG IN DEN  
RÄUCHERWAREN

W. I. Kurko

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

In der vorliegenden Arbeit wird die Zusammenwirkung der Rauch- und Produktenkomponenten studiert, die die Aroma- und Geschmacksbildung bei den mit Rauch geräucherten Fleischwaren beeinflussen können.

Die Ergebnisse der Modellversuche über die Zusammenwirkung solcher Rauchkomponenten wie Hydrochinon, Pyrogallol, Pyrokatechin, Dioxazeton (das modellierende Azetol), Methylglyoxal, Furfural, Oxymethylfurfural, Diazetyl u.s.w. mit Aminosäuren zeugen von der Bildung neuer Aromanuancen verschiedener Intensität im Reaktionsgemisch. Die ähnlichen Untersuchungen mit Formaldehyd ergaben, daß diese Verbindung außer Lysin mit Arginin, Zystin, Glutamin- und Asparaginsäuren, Histidin und Glyzin unter Versuchsbedingungen energisch reagiert, während mit Threonin, Serin, Alanin und Valin praktisch nicht reagiert.

Es werden die chemischen Aspekte der Modellversuche und die der Aroma- sowie Geschmacksbildung bei den mit Räucherrauch bearbeiteten Produkten besprochen.

L'INSTITUT DE RECHERCHES SCIENTIFIQUES SUR LES VIANDES  
DE L'URSS

---

QUELQUES ASPECTS CHIMIQUES DE LA FORMATION DE L'AROME  
DES PRODUITS FUMES

V. I. Kourko

S O M M A I R E

Dans ce rapport on envisage les questions de la coopération des composantes de la fumée et celles du produit, qui peuvent influencer la formation des indices de goût des produits carnés fumés avec l'application de la fumée.

Les résultats des expériences-modèles sur la coopération de telles composantes de la fumée comme l'hydroquinone, le pyrogallol, le pyrocatechol, la dioxyacétone (l'acétole modélée), le méthylglyoxal, le furfural, l'oxyméthylfurfural, le diacétyl etc avec les acides aminés, témoignent de la naissance dans le mélange réactionnel des nuances nouvelles de l'odeur d'intensité diverse. Les expériences analogues avec le formaldéhyde montrent que sauf la lysine, ce composé coopère dans les conditions d'expérience à l'arginine, à la cystine, aux acides glutamique et aspartique, à la histidine et à la glycine et pratiquement ne réagit pas contre la thréonine, la sérine, l'alanine et la valine.

On discute des aspects chimiques des expériences-modèles et la formation de l'arôme et du goût des produits, traités par la fumée.

НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОБРАЗОВАНИЯ  
АРОМАТА КОПЧЕНЫХ ПРОДУКТОВ

В. И. Курко

Наличие как в дыме, так и в продуктах разнообразных химических веществ, обладающих высокой реакционной способностью, неминуемо должно приводить к возникновению определенных реакций между ними в процессе копчения и хранения копченых изделий.

В настоящем сообщении рассматривается вопрос взаимодействия отдельных, наиболее реакционноспособных, компонентов дыма, таких как гидрохинон, пирогаллол, диоксиацетон (моделирующий ацетол), фурфурол, оксиметилфурфурол, пирокатехин, метилглиоксаль с аминокислотами продукта с точки зрения возможности возникновения новых ароматических веществ, могущих оказать влияние на формирование вкусовых показателей мясных продуктов, копченых дымом.

С этой целью был выполнен ряд модельных экспериментов с отдельными характерными представителями коптильного дыма.

Реакции взаимодействия проводили в стехиометрических соотношениях указанных выше соединений и аминокислот в водном растворе при pH 6,2, нагревая реакционную смесь в течение I часа на водяной бане. Затем образовавшийся запах оценивали органолептически, смесь хроматографировали на бумаге общепринятым способом (с растворителем: бутанол-уксусная кислота-вода), характер и интенсивность окрашивания определяли визуально и на спектрофотометре.

Полученные результаты представлены в табл. I и 2. Сопоставление данных табл. I и 2 позволяет выявить компоненты наиболее активно образующие запах реакционных смесей. К ним относятся: метионин, валин, лейцин, фенилаланин, триптофан. Им уступают аланин, глутаминовая и аспарагиновая кислоты, лизин, дающие более слабые оттенки запаха или реагирующие лишь с некоторыми компонентами дыма. Наконец, такие аминокислоты как серин, аргинин, глицин, гистидин, тирозин практически не участвуют в образовании запаха при взаимодействии с компонентами дыма, указанными в таблицах, в условиях

Оттенки образующегося запаха при взаимодействии  
компонентов дыма с аминокислотами

Аминокислоты	Компонент дыма			
	гидрохинон	пирогаллол	диоксиацетон	оксиметилфур- фурол
Серин	0	0	0	0
Лизин	+	0	0	+
	Сырого кар- тофеля			Сухих ко- ренев
DL-аланин	+	+	++	+
	Яблока	Жженого са- хара	Крепкого бульона	Неопределен- ный
Глутаминовая кислота	++	++	++	0
	Картофеля	Вареных каштанов	Картофеля	
D-валин	++	++	++	+
	Ванильных сухарей	Ванильных сухарей	Жженого са- хара	Ванильных сухарей
Аргинин	0	0	0	+
				Неопределен- ный
Гистидин	0	0	+	0
			Донника	
Лейцин	+	+	+	+
	Помидор	Черных су- харей	Ванильных сухарей	Черных су- харей
Метионин	++	++	++	++
	Гнилого картофеля	Гнилого картофеля	Гнилого картофеля	Гнилого картофеля
DL-триптофан	+	++	+	+
	Неприятный	Неприятный	Пенициллина	Неопределен- ный
D-фенил- L-аланин	+	++	+	+
	Душистого горошка	Душистого горошка	Душистого горошка	Душистого горошка
Аспарагиновая кислота	±	±	0	0
	Яблока	Медовый		

Примечание к табл. I, 2, 4 и 5. Обозначения интенсивности запаха:

резковывраженный (+++);

отчетливый (++);

слабый (+);

очень слабый (±);

отсутствие осязательного запаха (0).

Таблица 2

Оттенки образующегося запаха при взаимодействии  
компонентов дыма с аминокислотами

Аминокислоты	Компонент дыма			
	фуфурол	пирокатехин	метилглиоксаль	диацетил
Аспарагиновая кислота	0	0	0	0
Глутаминовая кислота	0	± Неопределенный	± Неопределенный	0
Глицин	0	0	0	0
Аргинин	0	0	0	0
Аланин	0	0	0	0
Гистидин	0	0	0	0
Метионин	++ Гнилого картофеля	++ Гнилого картофеля	++ Гнилого картофеля	+ Гнилого картофеля
Лейцин	+ Черных сухарей	+ Неопределенный	+ Черных сухарей	++ Неопределенный
Серин	0	0	+ Неопределенный	++ Неопределенный
Треонин	0	0	0	++ Яблок
Тирозин	0	0	0	0
Цистин + цистеин	0	± Сероводорода	+ Сероводорода	+ Сероводорода
Валин	-	++ Ванильных сухарей	+ Ванильных сухарей	+ Ванильный

проведения модельных экспериментов.

Важно отметить, что при хроматографировании реакционных смесей в ближайшие 1-2 суток после проведения эксперимента во всех случаях на хроматограммах нельзя было уловить какого-либо заметного уменьшения количества введенных в реакционную смесь аминокислот. Разумеется, в тех случаях, когда имело место образование ароматических веществ или происходило отчетливое потемнение реакционной смеси, определенная часть аминокислот выводится из нативного состояния. Однако эти потери аминокислот были слишком невелики, чтобы можно было уловить их хроматографией на бумаге, в отличие от аналогичных экспериментов с формальдегидом, на хроматограммах реакционных смесей с которым (аминокислоты, буферный раствор, формальдегид) можно было отчетливо зарегистрировать результаты реакций взаимодействия (см. рис.).

В последующих экспериментах была сделана попытка выявить особенности возникающего запаха при взаимодействии отдельных компонентов дыма со смесью аминокислот, взятых в соотношениях, в которых они содержатся в говяжьем мясе (табл.3).

Таблица 3

Соотношение аминокислот, взятых для опытов,  
по взаимодействию с компонентами дыма

Аминокислоты	Содержание в смеси, мкмоль	Аминокислоты	Содержание в смеси, мкмоль
Аргинин	6,4	Метионин	2,5
Гистидин	3,9	Треонин	4,5
Лизин	8,9	Триптофан	1,4
Лейцин	7,6	В-фенил-L-аланин	4,2
Валин	5,3	Глутаминовая кислота	14,2
Цистин	1,4	Тирозин	3,4

В смесь аминокислот в буферном растворе с pH 6,2 вводили (также в молярных соотношениях) компоненты дыма по отдельности, а в одном опыте - все компоненты вместе взятые. После нагрева на кипящей водяной бане в течение 60 мин. органолептически оценивали особенности возникающих оттенков запаха (табл.4).



Таблица 4

Характеристика преобладающих оттенков запаха,  
образующегося при взаимодействии отдельных  
компонентов дыма со смесью аминокислот

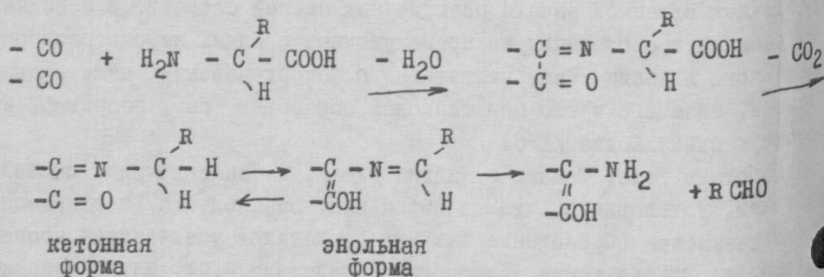
Компонент дыма	Запах	Интенсивность
Оксиметилфурфурол	Смешанный химический с оттенком дыма, но не копченого продукта	+
Метилглиоксаль	Преобладает запах крепкого бульона	+++
Диацетил	Преобладает оттенок диацетила	+
Пирокатехин	Слабый запах бульона с неопределенной примесью	±
Гидрохинон	Неопределенный	±
Пирогаллол	Неопределенный, довольно приятный	±
Диоксиацетон (моделирует ацетол)	Приятный, отчетливо выраженный аромат сдобы	++
Фурфурол	Преобладает приятный запах фурфурола	+
Смесь всех компонентов	Смешанный, преобладают оттенки фурфурола и ди-ацетила	++

Характеристика преобладающих оттенков запаха,  
образующегося при взаимодействии отдельных  
компонентов дыма с кашцей из говяжьего мяса

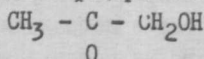
Компонент дыма	Запах	Интенсивность
Оксиметилфурфурол	Отчетливо выраженный смешанный с химическим оттенком и оттенком дыма (но не копчения)	+
Метилглиоксаль	Более приятный по сравнению с контролем, но резкого отличия нет	+
Диацетил	Примесь запаха диацетила; контроль более приятен	++
Пирокатехин	Крепкого бульона; более резко выраженный по сравнению с контролем	++
Гидрохинон	Смешанный бульона и вареного мяса с небольшим химическим оттенком	+
Пирогаллол	К запаху крепкого бульона и вареного мяса примешан посторонний неопределенный оттенок	+
Диоксиацетон	Бульона с преобладанием запаха вареного мяса	++
Фурфурол	Корочки свежеспеченного белого хлеба	+++
Контроль (мясная кашца без добавления компонентов дыма)	Мясного бульона	+
Смесь всех компонентов	Корочки свежеспеченного белого хлеба со слабым оттенком диацетила.	+++



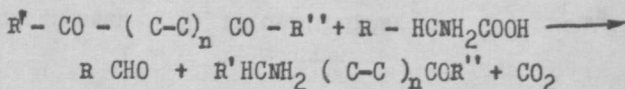
взаимодействуют с L-аминокислотами по реакциям декарбоксилирования и переаминирования, приводящим к возникновению соответствующих альдегидов:



В копильном дыме содержится весьма значительное количество редуктонов, особенно в дегидроформе /12/. Ранее на присутствие подобных соединений среди продуктов газификации древесины обратили внимание Тищенко и сотр. /6/, которые охарактеризовали отдельные фракции редуктонов и идентифицировали в них, в частности, ацетол:



Сравнительно недавно подтверждено наличие ацетола в копильном дыме /7/. Редуктоны в дегидроформе весьма активно взаимодействуют с аминокислотами с образованием альдегидов (реакция декарбоксилирования и переаминирования):



Фенольные компоненты дыма типа пирокатехина, гидрохинона, пи-рогаллола и некоторых их производных могут быть отнесены к редуктонам или редуктоноподобным веществам, что определяет возможность взаимодействия их с компонентами продукта, в частности, с соединениями, имеющими аминогруппы. Взаимодействие такого рода фенольных соединений дыма с аминокислотами происходит, по-видимому, через ряд превращений. В начальной стадии имеет место окисление полифенолов либо непосредственно, либо через полухиноидную ступень - хинон. Последний взаимодействует с аминокислотой, окисляя ее до альдегида, углекислоты и аммиака. Дальнейшие превращения связаны с образованием окрашенных веществ, разговор о которых может служить темой для отдельного сообщения. Укажем лишь, что З.Земба, много

работавший по вопросам окрашивания поверхности копченых продуктов, показал, что основными реакциями, определяющими эффект окрашивания копченостей, являются карбониламинные реакции, в которых существенную роль играют редутоны дыма и отчасти фенольные компоненты.

Каково же значение пахучих веществ, возникающих в результате рассмотренных выше химических реакций, в объяснении природы специфического аромата продуктов, подвергаемых обработке коптильным дымом? Прежде всего отметим, что возникающие запахи реакционных смесей (табл. I и 2) не являются интенсивными. В большинстве своем оттенки запаха либо слабо выражены, либо образования запаха при взаимодействии с отдельными кислотами не происходит. Кроме того, оттенки возникающего запаха далеки от специфических пряных оттенков аромата копчения, некоторые из них имеют приятные оттенки (ванильный, цветочный, яблочный), другие имеют либо неопределенный слабо выраженный, либо неприятный запах (гнилого картофеля, пенициллина). Интересной особенностью является то обстоятельство, что при взаимодействии коптильных компонентов со смесью аминокислот неприятные оттенки возникающего запаха практически отсутствуют; смесь приобретает в некоторых случаях аромат крепкого бульона (табл. 4) (при взаимодействии с метилглиоксалем), соды (при взаимодействии с диоксиацетоном), причем этот аромат устойчив и довольно интенсивен. Наблюдается усиление запаха крепкого бульона и вареного мяса при взаимодействии коптильных компонентов с мясным гомогенизатором (табл. 5). Важно отметить, что фурфурол, не проявивший себя в качестве инициатора нового запаха при взаимодействии со смесью аминокислот, способствовал появлению отчетливо выраженного аромата корочки свежеспеченного белого хлеба при взаимодействии с мясным гомогенизатором. Это свидетельствует о том, что источником новых оттенков запаха в данном случае являются иные компоненты мяса, нежели аминокислоты. Из сопоставления данных табл. I и 2 с данными табл. 4 и 5 можно заключить, что большое значение в образовании того или иного оттенка запаха имеет, помимо химической природы компонента дыма, соотношение аминокислот в реакционной смеси. При этом смесь аминокислот, приближающаяся по своему составу к аналогичному составу в мясе, образует, в основном, приятные, хотя и далекие от аромата копчения, запахи. Наиболее активными компонентами из числа примененных в экспериментах соединений

являются метилглиоксаль, диоксиацетон и фурфурол. Определенное влияние на ароматизацию продукта может оказать также диацетил, обладающий резко выраженными ароматическими свойствами, тем более, что это соединение, так же как и фурфурол, не полностью реагирует как со смесью аминокислот, так и с гомогенизатором мяса, придавая реакционной смеси оттенок собственного аромата. Аналогичную роль, хотя и уступающую роли фурфурола, может играть в копчении и оксиметилфурфурол. Тем не менее значимость возникновения новых оттенков аромата в результате взаимодействия компонентов дыма (типа рассматриваемых здесь) с компонентами продукта в образовании аромата копченых изделий, по-видимому, не является преобладающей по сравнению с другими факторами. Прежде всего вспомним, что в соответствии с ранее полученными данными фенольные компоненты дыма обладают способностью придавать продукту пряные оттенки аромата с оттенком аромата копчения, и при длительном копчении и хранении они не расходуются в поверхностном слое, а постепенно диффундируют в толщу продукта, как бы полностью пропитывая все изделие /8/. Эти факты приобретают еще большее значение в объяснении природы аромата копченостей в связи с подтверждением особых ароматических свойств фенолов дыма другими исследователями /9, 10/. Небезынтересно вспомнить также о наблюдении Спаньяра и сотрудников, отметивших, что аромат копчения мог быть обнаружен только в тех слоях опытных образцов, обработанных дымом, в которые проникали компоненты дыма, и что при отсутствии следов компонентов дыма соответствующий слой продукта не имел специфического аромата копчения /11/.

## ВЫВОДЫ

Реакционноспособные компоненты дыма типа метилглиоксала, фурфурола, пирокатехина и т.п. вступают в реакции взаимодействия с компонентами продукта (в частности, с аминокислотами) с возникновением новых оттенков запаха, отличных, однако, от аромата копчения. Это явление играет определенную роль в образовании специфического аромата копченых изделий, однако эта роль является менее значительной по сравнению с ароматом, привносимым в продукт фенольными и, возможно, некоторыми другими пахучими компонентами копильного дыма.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Hodge I.E. "J. Agr. Food Chem.", 1, 1953, 928.
2. Rothe M., Thomas B. "Nahrung", 3, 1, 1959.
3. Rothe M., Voigt I. "Nahrung", 7, 1, 1963, 50.
4. Rothe M., "Ernährungsforschung", 5, 1960, 191.
5. Schönberb A., Moubasher R., Mostafa A., "J.Chem.Soc.", 2,1948, 176.
6. Кромина Л.В., Тищенко Д.В., " Гидролизн. и лесохим. пром.", 2, 1948, 176, 4, 1960.
7. Doerr R.C., Wasserman A.E., Fiddler W., "J. Agr. Food Chem", 14, 6, 1966, 662.
8. Курко В.И. Физико-химические и химические основы копчения, Пищепромиздат, 1960.
9. Miler K., Kozlowski Z., "Roczn. Inst. Przem. mięsn.", 2, 1, 1965, 129.
10. Wasserman A.E. "J. Food Sci.", 31, 6, 1966, 1005.
11. Spanyol P., Kevei E., "Z. Lebensmitt. Untersuch. u. Forsch", 1, 115, 1961.
12. Spanyol P., Kevei E., Kizsel M., "Z. Lebensmitt. Untersuch. u. Forsch", 112, 1960, 471.

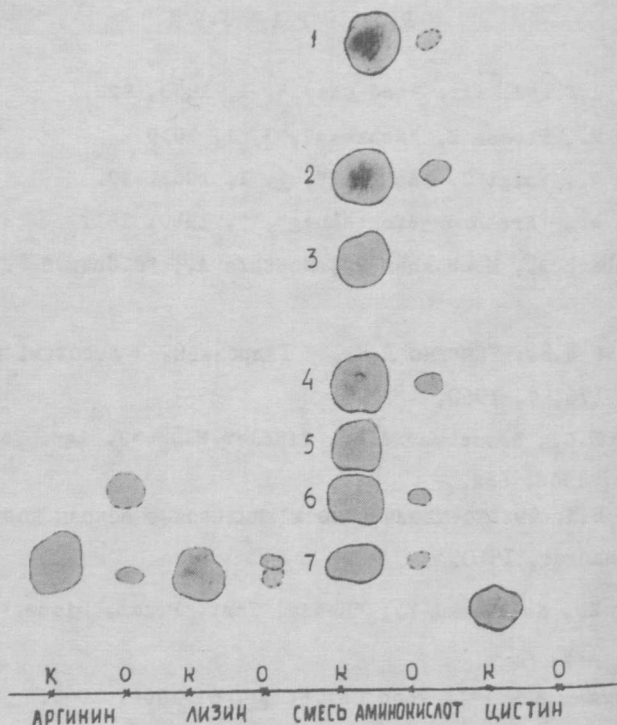


Рис. I. Хроматограмма аминокислот:

1 - лейцин, 2 - валин, 3 - тирозин, 4 - аланин,  
 5 - глутаминовая кислота, 6 - глицин, 7 - гистидин,  
 К - контроль (нагрев в буферном растворе без формальдегида),  
 О - нагрев с формальдегидом.

LIST OF FIGURES

Fig. 1. A chromatogram of amino acids (1 - leucine, 2 - valine, 3 - tyrosine, 4 - alanine, 5 - glutamic acid, 6 - glycine, 7 - histidine).  
 К - control (heating in a buffer solution without formaldehyde)  
 О - heating with formaldehyde