

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ И РЕДУКТОПОДОБНЫХ
КОМПОНЕНТОВ ДЫМА С АМИНОКИСЛОТАМИ

Курко В.И., Шмидт Т.А.

Работами многих исследователей установлено, что в пищевых продуктах, особенно подвергаемых тепловому воздействию, происходят реакции взаимодействия веществ, содержащих аминогруппы, в частности, аминокислот, с карбонильными соединениями.

В результате такого рода реакций образуются новые вещества. Некоторые из них могут влиять как на вкусовые качества продукта, так и на его окраску.

Показано также, что рассматриваемые изменения могут быть разделены условно на две группы, одна из которых склонна больше к образованию коричневых высокомолекулярных веществ, а другая - к реакциям распада с возникновением альдегидов /1/.

Изучение изменений, происходящих в реакционных смесях: карбонильный (или редуктоподобный) компонент дыма - аминокислота представляет прямой интерес для расшифровки химизма явлений, имеющих место при копчении пищевых продуктов.

В предыдущем сообщении /2/ были представлены данные об изменении запаха смесей в зависимости от химической природы ее компонентов.

В настоящем сообщении приведены данные спектрофотометрического исследования изменений, происходящих при нагреве модельных систем: аминокислота - карбонильный (или редуктоподобный) компонент дыма.

Методика экспериментов

Исследовали наиболее распространенные виды аминокислот и также характерные компоненты дыма: фурфурол, диацетил, пирокатехин, метилглиоксаль и некоторые другие. Диоксиацетон был взят в качестве реагента, моделирующего ацетол. Модельные эксперименты проводили при соблюдении условий, указанных в первом сообщении /2/.

Реакционные смеси после одночасового нагревания охлаждали, отфильтровывали, разбавляли дистиллированной водой (в случае необходимости) и подвергали спектрофотометрированию на СФ-4 в ультрафиолетовой области при длине волны (λ) 300 мкм для определения интенсивности происходящих реакций. Характер окрашивания смесей при определенной экспозиции устанавливали визуально и спектрофотометрированием в видимой области на записывающем спектрофотометре СФ-10.

Объектом исследования служила также кишечная оболочка, которую предварительно натягивали на пробирки соответствующего диаметра, подсушивали на воздухе, после чего помещали в раствор исследуемого реагента.

Контролем при проведении замеров на спектрофотометре служила высушенная на воздухе кишечная оболочка.

Результаты и их обсуждение

Как свидетельствуют результаты, приведенные в табл. I, интенсивность реакций, определяемая величиной экстинции (E), и характер окрашивания рассматриваемых реакционных смесей существенно зависит от природы аминокислоты.

Т а б л и ц а I

Величина экстинции и характер возникающего окрашивания при взаимодействии метилглиоксаля с аминокислотами

Аминокислота	E ($\lambda = 300$ мкм)	Цвет раствора
Глутаминовая кислота	0,062	Бесцветный
Цистеин	0,118	"
Аспарагиновая кислота	0,125	"
Аргинин	0,266	Почти бесцветный
Серин	0,416	Светло-желтый
Треонин	0,440	То же
Тирозин	0,466	"
α -аланин	0,470	"
Фенилаланин	0,533	"
Гистидин	0,625	С канареечным оттенком
Норвалин	0,625	Желтый
Лейцин	0,633	То же
Триптофан	0,650	"
β -аланин	0,650	"
Валин	0,725	"
Норлейцин	0,725	"
Метионин	0,825	Желтый
Аспарагин	1,00	"
Орнитин	1,08	Темно-желтый
Глицин	1,30	Желтый с оранжевым оттенком
Лизин	1,50	Коричневатый
	0,650	Бесцветный

В табл. 2 даны результаты исследования интенсивности возникающей окраски реакционной среды в зависимости от участия в реакции того или иного компонента дыма.

Т а б л и ц а 2

Величина экстинции и характер окрашивания при взаимодействии смеси аминокислот с различными компонентами дыма

Компонент дыма	E	Цвет раствора
	$(\lambda = 275 \text{ мкм})$	
Диоксиацетон	0,32	Желтоватый
Оксиметилфурфурол	0,46	"
Диацетил	0,46	Коричневато-розоватый
Метилглиоксаль	0,98	Желтый
Пирогаллол	2,79	То же
Фурфурол	3,33	"
Пирокатехин	4,37	Коричневато-розоватый
Гидрохинон	14,2	Коричневато-красноватый

На рис. 1 и 2 приведены сравнительные спектральные кривые отдельных реакционных смесей в видимой и ультрафиолетовой областях спектра.

Наконец, в табл. 3 дана сравнительная спектральная характеристика образцов кишечной оболочки после взаимодействия с отдельными компонентами дыма.

Т а б л и ц а 3

Компонент, которым обработана оболочка	Пропускание света в % при длине волны, мкм		
	400	480	600
1	2	3	4
Контроль (буферный раствор)	14,1	12,9	11,6
Оксиметилфурфурол	18,5	15,6	13,4
Диоксиацетон	25,0	15,8	12,5

Продолжение таблицы

I	2	3	4
Метилглиоксаль	36,6	19,6	14,3
Диацетил	26,3	22,2	16,2
Фурфурол	25,4	23,5	20,7
Пирогаллол	35,8	28,3	23,2
Пирокатехин	37,4	32,4	28,2
Гидрохинон	42,6	36,4	32,0

Сопоставляя полученные данные, можно отметить, что первичные продукты реакций аминокислот с таким компонентом дыма как метилглиоксаль имеют в основном желтоватый оттенок (табл.1), тогда как с другими соединениями отдельные аминокислоты (рис.1) и их смеси (табл.2) дают, помимо желтоватых, коричневатые и розовато-красные оттенки.

Спектральные кривые реакционных растворов, полученные в видимой области спектра (рис.1), дают представление о том, что при взаимодействии аминокислот с гидрохиноном образуются пигменты красноватых оттенков (изгибы центральных участков кривых). Визуально эти оттенки были определены как кирпичный, вишневый, красновато-коричневый, розовато-желтоватый.

Результаты, полученные при воздействии различных компонентов дыма на кишечную оболочку (табл.3), близки к результатам, полученным в экспериментах с аминокислотами.

Спектральные изменения полученных модельных смесей непосредственно связаны с возникновением окрашивания пищевых продуктов в процессе копчения.

О различных аспектах химизма окрашивания копченых продуктов высказывались отдельные гипотезы. Земба, один из первых исследова-

телей, экспериментально подтвердил предположения об участии в этом процессе карбонильных компонентов дыма. В экспериментах с нагревом реакционных смесей в ампулах или на фильтровальной бумаге, увлажненной соответствующими реагентами (водный конденсат дыма; фракции и отдельные компоненты дыма; растворы желатина, аминокислот и т.д.), Земба отчетливо показал возникновение окрашивания при одновременном уменьшении карбонильных соединений /3, 4).

Таким образом экспериментальные данные, полученные как Зембой в опытах с растворами (или пленками) желатина и аминокислот, так и в наших исследованиях, свидетельствуют о том, что коричневатое окрашивание поверхности копченых изделий обусловлено взаимодействием определенных компонентов дыма прежде всего с белками, пептидами, аминокислотами изделий.

Результаты по взаимодействию одних и тех же компонентов дыма с растворами аминокислот и натуральной кишечной оболочкой тождественны.

Каков же химизм происходящих при этом реакций?

Если сопоставить имеющиеся экспериментальные и аналитические данные по окрашиванию, а также по химическому составу дыма с известной схемой Ходжа /5/, взяв ту часть схемы, которая относится к конечным стадиям реакции Майяра, несколько видоизменив ее при этом, то с полной очевидностью можно говорить о применимости этой схемы для объяснения одной (вероятнее всего, самой существенной и основной) стороны химизма окрашивания копченых продуктов.

Контроль (сухой аэрозоль)	14,1	12,8	11,5
Оксиметилфурфурол	18,5	16,6	13,4
Изокарбальдегид	25,0	18,8	12,6

Схема возможных реакций
образования окрашенных веществ в результате
взаимодействия карбонилсодержащих компонентов
дыма с продуктами



Условные обозначения: Π - альдегид-аминная полимеризация;
 K - альдольная конденсация;
 D - деградация аминокислот при взаимодействии с редуцтонами и редуцтоноподобными компонентами дыма.

В копильном дыме содержатся в основном все ингредиенты, завершающие реакции меланоидинообразования. К ним относятся: оксиметилфурфурол, и особенно фурфурол, преобладающий среди прочих соединений дыма; редуцтоны и дегидроредуцтоны, весьма значительных количествах, обнаруженных в дыме [6]; диацетил и ацетон; уксусный альдегид и другие альдегиды, способные образовываться как в резуль-

тате дегградации аминокислот, так и при термическом разложении древесины, и много других коптильных компонентов, способных к реакциям покоричневения (глиоксаль, метилглиоксаль, ацетол и т.п.).

Растворимость возникаемых при взаимодействии с коптильным дымом окрашенных веществ зависит от природы аминоксодержащих объектов: при реакции с аминокислотами или с продуктами распада желатина образуются водорастворимые меланоидины, а при взаимодействии с неизмененными белками — нерастворимые в воде. Растворимые меланоидины, через некоторое время становятся нерастворимыми. Значение аминокислот в реакциях меланоидинообразования двойное. С одной стороны, они играют роль катализатора, с другой — часть аминокислот расходуется при распаде, часть — входит в состав меланоидинов /5/.

Таким образом можно считать несомненным, что химизм образования коричневого, коричневатого-красноватого и желтовато-золотистого окрашивания изделий из мяса и рыбы в значительной степени связан с протеканием на их поверхности и в тонком поверхностном слое карбонил-аминных реакций с возникновением меланоидинов.

Помимо реакций, происходящих при участии аминосоединений, на поверхности копченых продуктов, по всей вероятности, идет образование безазотистых окрашенных полимерных веществ. Подтверждением служат экспериментальные факты окрашивания в коптильной камере в коричневатого-красноватые тона поверхности любого предмета из инертного материала, покоричневение отдельных фракций конденсатов при отсутствии в реакционной среде NH_2 -содержащих веществ /4/, способность индивидуальных компонентов дыма к самостоятельному образованию окрашенных веществ и других.

Пути образования безазотистых окрашенных веществ также весьма разнообразны.

Наличие в продуктах термического распада древесины углеводов и сахароподобных веществ заставляет предполагать как о возможности возникновения окрашенных веществ (в результате реакций карамелизации), так и возможности взаимодействия их с компонентами изделий по реакции Майяра. Эти факторы, пока не подтвержденные прямыми исследованиями, следует учитывать при обсуждении химических сторон окрашивания копченых продуктов.

Кроме указанных на схеме реакций, на окрашивание влияют реакции окислительной полимеризации, происходящие, в частности, с фурфуролом и его производными /7, 8/.

Определенное значение в реакциях цветообразования имеют и такие компоненты дыма, как фенольные соединения, особенно полифенолы. Известна склонность последних к превращению в мофорные вещества - хиноны /9/.

Хиноны, представляющие окрашенные в желтые и красноватые цвета вещества, легко взаимодействуют с соединениями, имеющими двойные сопряженные связи, т.е. склонны к окислительной полимеризации, образованию сополимеров, взаимодействию с аминокислотами по реакции Штрекера.

Химизм протекающих при этом реакций, особенно в конечной стадии, трактуется по-разному. Обычно считают, что вначале полифенолы, подвергаясь окислительным превращениям, переходят в хиноны, которые либо взаимодействуют с аминокислотами по реакциям декарбоксилирования и дезаминирования, либо - с образованием промежуточных соединений хинон-аминокислота, либо вступают в реакции полимеризации и сополимеризации.

Хиноны и многие полифенолы могут взаимодействовать с белками,

разрывая дисульфидные связи, и образуя промежуточные соединения (типа оксихинонов, тиохинонов и других тиосоединений).

В конечной стадии реакции происходит присоединение хинона к боковым цепям белка и окрашивание последнего /10./

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что образование окрашивания изделий, подвергаемых копчению, связано с протеканием карбониламинных реакций типа покоричневения, в которых участвуют компоненты дыма (фурфурол, оксиметилфурфурол, глиоксаль, метилглиоксаль, диацетил, полифенолы, и их некоторые производные, ацетол и др. и NH_2 -содержащие компоненты продукта.

2. Окрашивание поверхности копченых продуктов связано также с реакциями окисления, конденсации и полимеризации компонентов дыма, а также с реакциями сахаров и сахароподобных веществ, возникающих при термическом распаде полисахаридов древесины.

3. Доминирующую роль в окрашивании копченых продуктов следует отнести карбониламинным реакциям, особенно с участием дикарбонильных соединений.

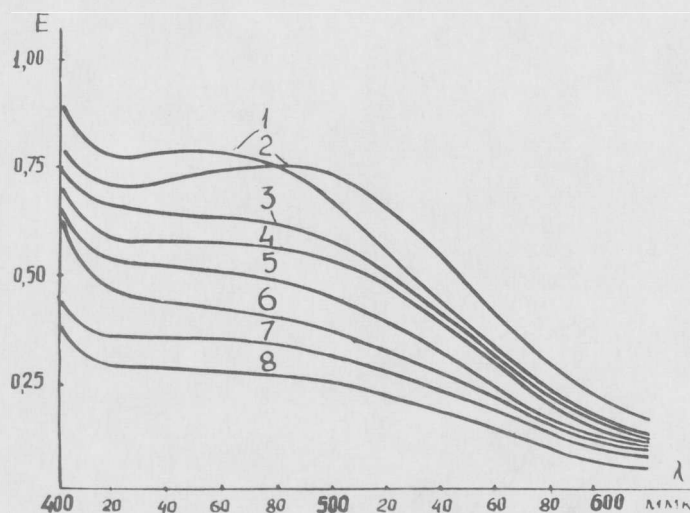


Рис. I. Спектральные кривые в видимой области спектра растворов отдельных аминокислот после нагрева их с гидрохиноном в течение 60 мин. при 95°C (замер на СФ-10, для 1-7 в 1 см кювете, для 8 - 0,5 см кювете):
 1 - лизин; 2 - валин; 3 - аланин; 4 - лейцин;
 5 - треонин; 6 - аргинин; 7 - глицин; 8 - серин.

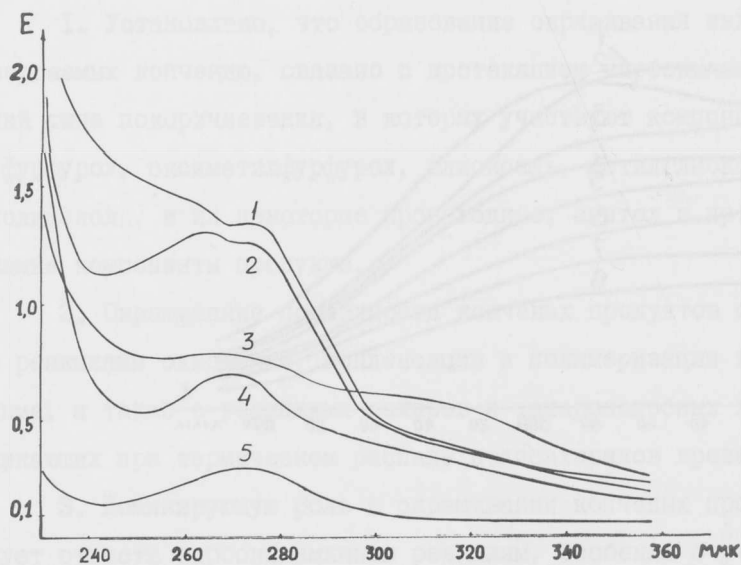


Рис. 2 Спектральные кривые в УФ-области спектра растворов отдельных аминокислот после нагрева их с гидрохиноном в течение 60 мин при 95°C (замер на СФ-4):

1 - аспарагиновая кислота; 2 - валин; 3 - лизин;
4 - треонин; 5 - аргинин.

ЛИТЕРАТУРА

1. R o t h e M., V o i g l. I. "Nahrung", 1963, 7, 1, 50.
2. К у р к о В.И. "Некоторые химические аспекты образования аромата копченых продуктов", XIII Европейский конгресс работников НИИ мясн. пром., Роттердам, 1957.
3. Z i e m b a Z. "Tehnoł, mesa", Spec. Ed., Beograd, 1962,72-73.
4. Z i e m b a Z. Rep. at II Inter. Congr. Fd. Sci. Technol., Warszawa, 1966.
5. H o d g e I. "I. Agr. Food Chem.", 1953, 1, 15, 928.
6. S p a n y a r P., N e v e i E., K i s r e l M. "Z. Lebensmitt. Untersuch. Forsch.", 1960, 112, 6, 471.
7. D u n l o p A. et al. "Ind. a. Eng. Chem.", 1946, 38, 7, 705.
8. Щ е р б а к о в А. "Фурфурол", изд. техн. литер., Киев, 1962.
9. К а р р е р П. Курс органической химии, Госхимиздат, 1960.
10. B u r t o n H. Nature, 1950, 165, 569-570.