

УДК 543.544:547.913

СТАБИЛЬНОСТЬ СОСТАВА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ПРИ ХРАНЕНИИ

Т. А. Мишарина, М.Б.Теренина, Н.И.Крикунова
Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН
Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences

Stability during storage of hexane solutions of 14 individual essential oils with the different concentrations were investigated by capillary gas-liquid chromatography. Changes in the composition of the essential oils, which were held for 60 days in light were studied. These changes were related to the stability of the essential oils stored during 1 year away from light.

Эфирные масла синтезируются растениями и представляют собой сложную смесь низкомолекулярных органических соединений с различными функциональными группами. Состав эфирных масел определяет их органолептические свойства и биологическую активность [1-3]. Эфирные масла в последнее время широко используются в промышленности и медицине. Весьма актуальным является исследование состава масел и его изменение при хранении. Основной процесс, протекающий при хранении - окисление компонентов масел [4-6].

Целью работы являлось изучение изменений в составе эфирных масел в процессе их автоокисления в растворах и в чистом виде.

Исследовали свежие образцы эфирных масел: плодов черного и белого перца (*Piper nigrum* L.), кардамона (*Elettaria cardamomum* L.), мускатного ореха (*Myristica fragrans* Houtt.), мациса (оболочки мускатного ореха *Myristica fragrans* Houtt.), можжевельника (*Juniperus communis* L.), семян фенхеля (*Foeniculum vulgare* Mill., var. *dulce* Thelling), тмина (*Carum carvi* L.), сухих листьев корицы (*Cinnamomum zeylanicum* Bl.), майорана (*Origanum majorana* L.) и лавра (*Laurus nobilis* L.), имбиря (*Zingiber officinale* L.), чеснока (*Allium sativum* L.) и почеч гвоздики (*Caryophyllus aromaticus* L.) (фирма "Plant Lipids Ltd.", Индия).

В 200 мл н-гексана растворяли 400 мкл н-ундекана (внутренний стандарт). Раствор разделяли на алиquotы по 3 мл, которые помещали в стеклянные пробирки, и добавляли по 10 мкл (3.33 мкл/мл), по 50 мкл (16.5 мкл/мл) или 210 мкл (70 мкл/мл) эфирных масел. Образцы в закрытых пробках пробирках хранили на свету при комнатной температуре в течение 60 сут. Количественное содержание компонентов эфирных масел определяли методом капиллярной газовой хроматографии через каждые 10-12 сут с начала хранения.

Газохроматографический анализ (ГЖХ) образцов эфирных масел проводили на хроматографе Кристалл 2000М (Россия) на капиллярной колонкой SPB-1 (50 м x 0.32 мм, слой фазы 0.25 мкм) при программировании температуры от 60°C до 250°C со скоростью 8°C /мин. Количественное содержание компонентов эфирных масел рассчитывали по отношению площадей пиков, соответствующих веществам и внутреннему стандарту. Степень окисления компонентов эфирных масел (%) определяли по отношению к их содержанию в исходных образцах. Сравнение состава масел и скоростей окисления отдельных компонентов дало возможность найти закономерности, позволяющие прогнозировать

и регулировать состав масел для получения стабильных композиций.

Исследования показали, что эфирные масла гвоздики и листьев корицы обладали высокой стабильностью при хранении независимо от их концентрации в растворе. В масле листьев корицы присутствовало около 10% монотерпеновых углеводов и спиртов, коричный альдегид, циннамиллацетат. Содержание основного компонента эвгенола было меньше на 5%, а содержание эвгенилацетата больше на 7%, чем в масле гвоздики. В гексановом растворе оба масла за 60 сут практически не изменили свой состав. Чистые индивидуальные масла также были стабильны при их хранении в темноте в течение 2 лет или свету в течение 8 мес. В обоих маслах не отмечено окисления даже терпеновых углеводов.

Эфирные масла мускатного ореха и мациса были близки по качественному и количественному составу компонентов. Монотерпеновые углеводороды и спирт 4-терпинеол являлись их основными компонентами. Аромат этих пряностей обеспечивают фенольные производные - сафрол, миристицин и эленицин, содержание которых в маслах было от 0.9 до 2.6%. При автоокислении масел в гексановом растворе за 40 сут в 3-4 раза уменьшилось содержание только α - и γ -терпиненов и увеличилось содержание продукта их окисления ρ -цимена. При хранении этих масел в чистом виде в течение 4 мес их состав не изменялся, но хранение в течение года приводило практически полному окислению α - и γ -терпиненов и 50% окислению кариофиллена с образованием кариофиллен оксида.

Эфирное масло чеснока являлось смесью полисульфидов с метильными и аллильными заместителями. Основной процесс при хранении масла чеснока – диспропорционирование, которое приводило к увеличению количества дисульфидов и уменьшению три- и тетрасульфидов. При хранении чистого масла чеснока такие изменения происходили после 6 месяцев в темноте и через 4 месяца на свету. При окислении эфирного масла чеснока на свету наблюдалось образование сульфоксидов и сульфоновых кислот, в результате такое масло становилось не пригодным к использованию.

Эфирное масло имбиря содержало большое количество сесквитерпеновых углеводов, которые различались по стабильности. Значительному окислению подвергался зингиберен. Его стабильность зависела от концентрации раствора. В модельных системах с концентрацией 3.3, 16.5 и 70 мг/мл содержание зингиберена при хранении 40 сут уменьшалось в 20, 7 и 2.5 раза, соответственно. Также уменьшалось содержание бисаболенов и сесквифелландрена. Параллельно уменьшению концентрации зингиберена увеличивалось содержание α -куркумена. При хранении в темноте индивидуального эфирного масла имбиря в течение 12 месяцев содержание зингиберена уменьшалось в 2 раза, а содержание α -куркумена увеличивалось в 1.5 раза. Такое изменение состава масла значительно ухудшало его органолептические характеристики, физико-химические и биологические свойства.

Эфирное масло сладкого майорана содержало от 15 до 25% линалоола, 4-терпинеола и γ -терпинена. При хранении разбавленного раствора масла значительному окислению подвергались моно- и сесквитерпеновые углеводороды, 4-терпинеол, в более концентрированном растворе значительно уменьшалось содержание только α - и γ -терпиненов. Увеличивалось содержание продуктов окисления этих соединений – ρ -цимена. В обоих растворах мало изменялось

содержание гераниола. Индивидуальное эфирное масло майорана сохраняло стабильность состава без доступа света в течение 1 года, на свету заметное окисление начиналось после 4 месяцев хранения [5].

Эфирные масла черного перца, белого перца и ягод можжевельника имели практически одинаковый качественный состав компонентов – это моно- и сесквитерпеновые углеводороды. В разбавленных растворах за 40 сут окислялась большая часть компонентов этих эфирных масел. В более концентрированных растворах значительно уменьшалось содержание только α - и γ -терпиненов и β -кариофиллена. Обнаружено, что окисление кариофиллена начиналось после того, как окислилась большая часть α - и γ -терпиненов. При хранении без доступа света индивидуальных эфирных масел аналогичный процесс наблюдали через 8 месяцев хранения масла. К этому времени содержание терпиненов составляло 2-10% от исходного количества, а кариофиллена 80-85%, в то же время содержание кариофилленоксида увеличивалось в 2-2.5 раза, p -цимена – в 4 раза. Содержание γ -терпинена и кариофилленоксида может служить индикатором в оценке степени свежести и качества эфирного масла черного и белого перца. Дополнительные эксперименты показали, что стабильность этих масел значительно выше в смеси масел, например, черного перца, можжевельника, чеснока или мускатного ореха.

Исследование состава эфирных масел фенхеля и тмина показало, что в разбавленном растворе масла фенхеля за 40 сут транс-анетол полностью окислялся в анисовый альдегид. С увеличением концентрации масла степень окисления анетола уменьшалась и составляла 50% и 46%. Аналогичное окисление анетола в анисовый альдегид найдено при изучении стабильности индивидуального масла фенхеля на свету и без доступа света [6]. В масле тмина нестабилен лимонен. В разбавленном растворе через 40 сут его оставалось только 6%, карвона – 51%, в более концентрированных растворах лимонен сохранялся на 78-82%, а карвон на 94-95%. Найдено, что в смеси масел фенхеля, лавра и кориандра окисление всех компонентов, в том числе лимонена и анетола не происходило и эта смесь оставалась стабильной в течение 12 месяцев [6].

Эфирные масла лавра и кардамона имели близкий состав основных компонентов. Различия в запахе обусловлены присутствием в масле кардамона по 1% нерил и линалил ацетатов, неролидола. Оба масла содержали сабинен, 1,8-цинеол, терпинилацетат. Масло лавра через 60 сут автоокисления на свету в гексановом растворе осталось стабильным. Ранее мы установили, что индивидуальное чистое масло лавра не изменяло состав при его хранении без доступа света в течение 2 лет [6]. Стабильность эфирного масла кардамона зависела от его концентрации в гексановом растворе. Так, при концентрации 3.3 мг/мл масло существенно изменило состав, количество сабинена уменьшилось в 5 раз, терпинилацетата в 2 раза, полностью окислились α - и γ -терпинены. В более концентрированных растворах полному окислению подверглись только α - и γ -терпинены, при этом содержание остальных компонентов в растворах с концентрацией масла 16.5 и 70 мг/мл изменилось в одинаковой степени. При хранении чистого эфирного масла кардамона на свету через 100 сут отмечено значительное окисление α - и γ -терпиненов, на 65% уменьшилось количество сабинена и на 35% терпинилацетата. Обнаружено, что добавление к эфирному маслу кардамона даже 0.5% масла гвоздики, содержавшего около 80% эвгенола, значительно увеличило устойчивость всех компонентов к окислению по срав-

нению с индивидуальным маслом кардамона.

Таким образом, найдено, что стабильность эфирных масел зависела от их состава. Менее стабильны масла, содержащие большое количество α - и γ -терпиненов, сесквитерпеновых углеводов. При окислении основных компонентов эфирных масел образуются соединения, которые присутствуют в натуральных маслах. Стабильность состава эфирных масел увеличивалась с увеличением их концентрации в модельных растворах. Окисление компонентов в чистых эфирных маслах проходило медленнее, чем в растворах. Использование смеси масел приводило к увеличению стабильности компонентов.

Литература:

1. Flavours and Fragrances. Chemistry, Bioprocessing and Sustainability. / Ed. R.G.Berger. New York: Springer. 2007. P.43-116.
2. Войткевич С.А. // Эфирные масла для парфюмерии и ароматерапии. М.:Пищ. промышленность,1999. 282 с.
3. Madsen L.H., Nielsen B.R.,Bertelsen G., Skibsted L.H. // Food Chem. 1996. V.57. P. 331-337.
4. Мишарина Т.А. // Прикл.биохимия и микробиология. 2001. Т.37. № 6. С.726-732.
5. Мишарина Т.А., Полшков А.Н., Ручкина Е.Л., Медведева И.Б. // Прикл. биохимия и микробиология. 2003. Т.39. № 3. С.353-358.
6. Мишарина Т.А., Полшков А.Н. // Прикл.биохимия и микробиология. 2005. Т.41. № 6. С.693-702.

УДК 664:8:658.5.012

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРУПЯНЫХ ИЗДЕЛИЙ ПОВЫШЕННОЙ ПИЩЕВОЙ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ ЦЕННОСТИ TECHNOLOGICAL THE TECHNOLOGY OF PRODUCTION CROUP BEANS WITH INCREASED BIOLOGICAL AND ENERGY VALUES

***Е.Б. Обухов, В.М. Рукосуев, С.М. Доценко, Т.К. Каленик
E.B. Obukhov, V.M. Rukosuev, S.M. Dotsenko, T.K.Kalenik
Всероссийский научно-исследовательский институт сои
Russian soy scientific research institute***

The basic problems of contemporary food production are the problems of production of balanced and adequate food.

This paper deals with technology of designing and production of soya bean croup and following production of concentrated food products.

Задачи современной технологии продуктов общественного питания обусловлены общепризнанными проблемами питания человека, основной из которых является проблема сбалансированного и адекватного питания.

В соответствии с концепцией государственной политики России в области