

УДК 663.252 (075)

О.М.ЛИТОВЧЕНКО, доктор технічних наук, професор

Інститут садівництва (ІС) УААН, Київ

І.В.ГАЙДАЙ, старший викладач

Уманський державний аграрний університет (ДАУ)

Україна

**ВПЛИВ ОБРОБКИ НА ВМІСТ АРОМАТИЧНИХ СПОЛУК У СПИРТОВАНИХ СОКАХ
З ПЛОДІВ КИЗИЛУ (*CORNUS MAS. L.*)**

O.M. LYTOVCHENKO, Doctor, Professor

Institute of Horticulture, UAAS, Kyiv

I.V.GAIDAI, Senior Teacher

Uman' State Agrarian University

Ukraine

**TREATMENT INFLUENCE ON THE AROMA COMPOUNDS CONTENT IN ALCOHOLIZED
JUICES FROM DOGWOOD (*CORNUS MAS. L.*) FRUITS**

Проаналізовано склад і кількість ароматичних сполук у спиртованому кизиловому соку, отриманому після попередньої обробки сировини різними методами з точки зору використання його для виробництва вин.

Проанализированы состав и количество ароматических соединений в спиртованном кизиловом соке, полученном после предварительной обработки сырья методами, различными с точки зрения использования его для производства вин.

The authors have analysed the composition and amount of aroma compounds in the alcoholized dogwood juice attained after the preliminary raw material processing by the methods different from viewpoint of its usage for wine – making.

Споживчі вимоги до якості плодово-ягідних вин викликають необхідність удосконалення технології їх виробництва, контролю за екстракційними процесами з метою отримання оптимальних кількостей різних груп органічних сполук, в т.ч. й ароматичних, які, як відомо, формують букет вина.

Вважається, що якість фруктів як сировини для виноробства прямо пропорційна складу ефірної олії.

Встановлено, що ефірна олія винограду включає більше 80 компонентів [1]. У яблучному соку ідентифіковано 26-30 різних сполук, у т.ч. 10-11 спиртів, 6-9 ефірів, 5 жирних кислот, 2-3 терпеноїди і 2 альдегіди, вишнева – приблизно така ж, проте в ній більше терпенових

сполук (гераніол, L – терпеніол, L 1 – іонол, ліналоол, β – іонон), а також ефіри (геранілацетат, терпенілацетат, ліналилацетат, метилантранілат і ароматичний спирт β – фенілетанол, малинова - n - гідроксифеніл – 1 – бутанон-3 і гераніол [1, 5].

З літературних джерел відомо, що процес ароматоутворення у виноградних, яблучних та деяких ягідних виноматеріалах широко вивчається [1, 3, 4-6] на відміну від такої сировини, як кизил. Серія дослідів, проведених нами, приводить до висновку, що кизиліові соки можуть бути як самостійною сировиною для вин, так і біологічно активною добавкою в купажних фруктових винах [7].

З метою отримання повної інформації про цю сировину ми визначали вміст ароматичних сполук у спиртованих кизиліових соках в залежності від способу попередньої обробки плодів чи їх м'язги.

Методика. Визначення виконували методом газорідинної хроматографії.

Результати досліджень. Встановлено, що ароматичні сполуки леткі і являють собою складні суміші майже всіх органічних речовин.

Спектр ароматоутворюючих речовин окремих видів фруктів залежить від сорту, клімату, регіону вирощування, ступеня стиглості. Наприклад, у різних сортів яблуні аромат одних речовин визначається ефірами, інших – спиртами [6].

Із спиртів поширені перші десять членів гомологічного ряду (метанол, етанол, пропанол, октанол, нонанол, деканол тощо). Виявлено також нижчі спирти (2-пентанол), нижчі ненасичені спирти (1-гексенол та ін.), а також 2-метил-1-пропанол, 2 і 3-метил-1-бутанол і терпенові (β -терпінеол, ліналоол, гераніол). З кислот часто зустрічаються фенолокислоти, насичені та ненасичені жирні, а також оцтова, гексанова і т.д.

До складу ароматичних сполук входять ще й вуглеводи, альдегіди, кетони, лактони, а також сірковмісні сполуки. Їх детальний аналіз наведено в літературі [4, 6].

У плодів сливи роль ароматоутворюючих речовин виконують численні ефіри, а також альдегіди, спирти, γ – лактони і деякі терпени [8].

Аромат різних сортів черешні та вишні, в основному, визначається бензальдегідом, а також (E)-2-гексеналом, гексаналом, евгенолом, фенілацетальдегідом [5]. Однак щодо вишні інші автори [8] віддають основну роль як аромато утворювачам n – гідроксифеніл-1-бутанону-3 і гераніолу.

Нами встановлено, що ароматичні сполуки спиртованого кизиліового соку представлені в основному ефірами, спиртами і кислотами, які становлять 60-75% компонентів, решта – альдегіди, кетони, лактони, ангідриди. Їх перелік подано в таблиці 1. Аналіз її даних показує, що в кизиліовому соку до складу летких сполук входить найбільше ефірів – 26, серед яких за кількіс-

ним вмістом переважають диетилмалат, моноетилсукцинат, етилнікотінат, етиленолеат, етилпальмітат, етилбутират, етиллинолеат.

1. Класифікація вмісту легких ароматичних сполук, ідентифікованих у спиртованому кизиловому соку, ІС УААН

Ефіри	Спирти	Кислоти	Альдегіди
Етилбутират	Ізобутанол	Оцтова	Бензальдегід
Етилізовалерат	Бутанол	Ізовалеріанова	Ванілін
Етиллактат	2,4-диметил-3-пентанол	Капронова	Ацетоїн
Етилкаприлат	Ізоаміловий	Капринова	Гексаналь
Етиліпіврат	Гексанол-2	Гексанова	Транс -2- гексаналь
Етиллевулінат	Транс-3-гексен-1-ол	Каприлова	Нонаналь
Етилофурост	Цис-3-гексен-1-ол	Бензойна	Деканаль
Диетилсукци-нат	Транс-2-гексен-1-ол	Нонанова	Фурфурол
Етилнікотинат	1-октен-3-ол	2-гексанова	
Диетилмалат		Масляна	
Етилціннамат	Терпіпен-4-ол	Ізомасляна	
Етилпальмітат	3-метилтіопропанол	Лауринова	
Етил-2-окси-3-феніл-пропіонат	Бензиловий		
Моноетил-сукцинат	В-фенілетиловий		
Етиллинолеат	4-вінілфенол		
Етиленолеат	1,2-деканфіол		
Етилванілат	Фуриловий		
Ізоамілацетат	Нонанол		
Етилкапринат	Гептанол		
Етил-4-оксибутират	2-етилгексанол		
Етиллауринат	Октанол		
Диетилмалат	Пара-цимен-8-ол		
Диетилсукцинат	1,2-декандіол		
Етил-3-оксокапронат	1-октен-3-ол		
Етилнікотинат			
Етилнонаноат			
γ - бутиролактон	3-пентен-2-он	2,3-дигідробензо-фуран	Диметилсульфон
Дегідромевалоновий лактон	Метилфурилкетон		Диметилсульфоксид
γ - валеролактон	Циклопропіл метилкетон		
5-окси-2-деценової кислоти лактон	3-пентен-2-он		
γ - етоксibuтир-олактон	4-етокси-2-пентанон		
	3,5-діокси-6-метил 2,3-дигідро-4Н-пірен-4-он		
	2,3-пентадіон		

Кількість спиртів становить 23 найменування, з яких найбільше ізоамілового – 2,58 мг/дм³, бензилового, гексоналу і тран-2-гексен-1-олу.

Цікаво, що на відміну від соку з плодів інших культур, у кизилловому з терпенових спиртів виявлено лише один – терпінен-4-ол.

Ідентифіковано 12 органічних кислот, 8 альдегідів, 5 лактонів, 7 кетонів, 2 сульфопохідні сполуки і 1 гетероциклічну.

Загальний кількісний вміст ароматичних сполук змінюється в залежності від попередньої підготовки сировини (табл. 2.)

Взагалі у кизиллових спиртованих соках ідентифіковано 78 сполук. Однак саме таку їх кількість виявлено лише у варіанті 10, де м'язгу з водою (1:1) витримували 48 год. при температурі 60⁰С. Проте загальна маса летких сполук найвища у варіанті 9 (85,73 мг/дм³), в якому м'язгу з водою витримували при 60⁰С протягом 24 год, а кількість ідентифікованих сполук склала 66 найменувань, тобто на 12 речовин менше від максимальної кількості у варіанті 10. В цьому варіанті м'язга екстрагувалась теж при 60⁰С, але вдвічі довше - 48 год. Саме це й сприяло виділенню більш летких фракцій. Наприклад, у варіанті 9 виявлено 0,42 мг/дм³ фурфуролу, а у 10-му лише 0,27 або 4-етокси-2 пентанон, відповідно 1,36 і 0,29 мг/дм³ і т.д. Особливо помітна різниця між вмістом диетилмалату – відповідно (27,77 і 19,01 мг/дм³) і етилпальмітату (9,97 та 4,65 мг/дм³).

Проте у варіанті 10, очевидно, у процесі ферментативних реакцій протягом 48 год, утворились нові леткі речовини – гексаналь, етиллактат, диетилмалонат та інші.

2. Вміст летких ароматичних сполук у спиртованих кизиллових соках залежно від способу попередньої обробки сировини, ІС УААН

Варіант	Кількість найменувань сполук	Вміст, мг/дм ³
Сік, відпресований зі свіжих плодів (контроль)	52	63,32
М'язга кизилу, засипана цукром у співвідношенні 1:0,5 та витримана 72 год.	41	27,73
М'язга кизилу, залита гарячею водою і витримана 6 год.	42	24,90
М'язга кизилу, залита водою (1:1) та доспиртована до 4% об., витримана 24 год.	40	19,96
М'язга кизилу з водою (1:0,5), витримана 24 год.	57	28,66
М'язга кизилу з водою (1:0,5), витримана 48 год.	52	22,64
М'язга кизилу з водою при t 50 ⁰ С, витримана 20 хв.	67	31,29
М'язга кизилу з водою при t 70 ⁰ С, витримана 20 хв.	52	28,09
М'язга кизилу з водою (1:1), витримана при 60 ⁰ С 24 год	66	85,73
М'язга кизилу з водою (1:1), витримана при 60 ⁰ С 48 год	78	57,47

Кількість найменувань ароматоутворювачів у різних варіантах теж не збігається з їх масою. Наприклад, у контролі виявлено 52 сполуки з масою 63,32 мг/дм³, а у варіанті 7 їх було 67 (на 15 більше) з масою лише 31,29 мг/дм³.

У кількісному відношенні першість у всіх варіантах займає диетилмовий ефір яблучної кислоти (диетилмалат). Це свідчить про те, що провідна роль у формуванні запаху кизилового соку належить йому і тому в ароматі соку переважають тони сухофруктів.

На рис. 1 показано, що вміст диетилмалату залежить, як від температури і терміну екстрагування, так і від способу підготовки плодів. Найбільшу кількість названої речовини відмічено в контрольному варіанті, де сік відпресовували з цілих плодів, найменшу – у другому. Там сік попередньо екстрагували з м'язги цукром протягом 72 год.

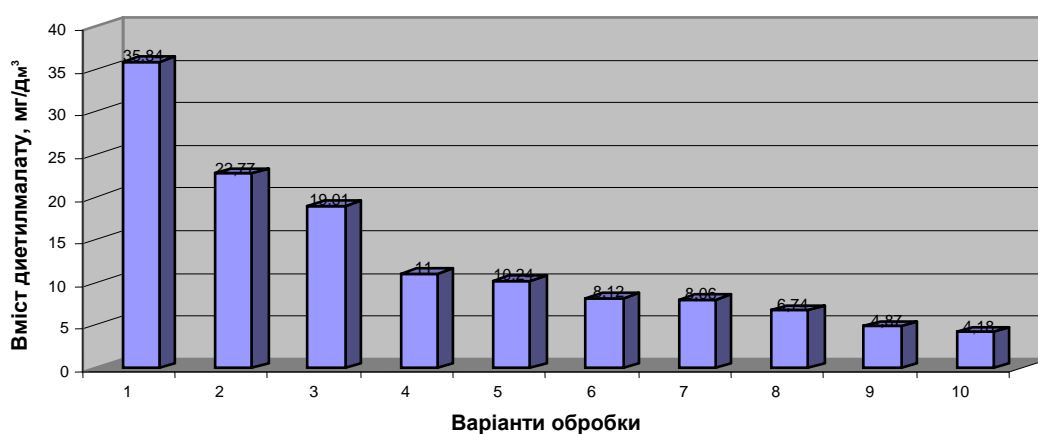


Рис. 1. Вплив попередньої обробки сировини на вміст диетилмалату в кизиловому соку, ІС УААН

Вміст диетилмалату, виражений у відсотках від загальної кількості летких речовин, коливається від 56,6% (контроль) до 15,1 (м'язгу екстрагували цукром протягом 72 год). Це свідчить про те, що у процесі екстрагування диетилмалат значно втрачається. Проте його кількість, завдяки відомій властивості етилових ефірів звітруватись найповільніше, залишається максимальною порівняно з іншими леткими сполуками в соку всіх варіантів.

До складу летких сполук кизилового соку, отриманого з 10 варіантів попередньої обробки сировини, входить оцтова кислота, вміст якої залежить в основному від температури екстрагування.

На рисунку 2 можна чітко побачити, що кількість оцтової кислоти в соку в залежності від температури екстрагування м'язги порівняно з контролем і варіантами без теплової обробки збільшується досить істотно (від 29 до 55%). Однак максимальний вміст (1,5 мг/дм³) ніякої за-

грози для якості соку не несе, оскільки згідно зі стандартами у готовому фруктовому вині допускається кількість летких кислот у перерахунку на оцтову становить 1,75-2 г/дм³.

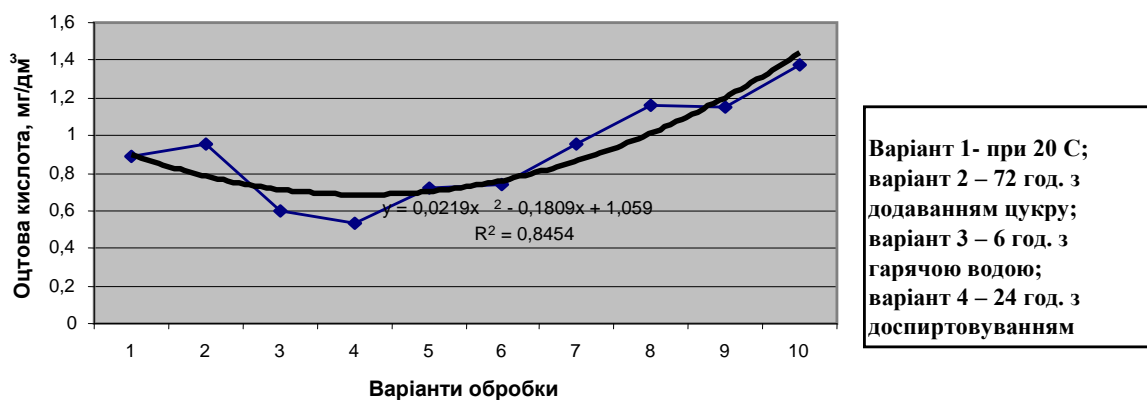


Рис. 2. Залежність вмісту оцтової кислоти у спиртованих кизилкових соках від терміну і температури обробки м'язги, ІС УААН

Динаміка вмісту оцтової кислоти, представлена на графіку (рис. 2), свідчить про те, що він знижується у варіантах 3 і 4. Цей факт можна пояснити певною консервуючою дією гарячої води і спирту. В наступних варіантах (5 і 6) м'язга витримувалась при кімнатній температурі протягом тривалого часу, вміст оцтової кислоти дещо підвищився, а далі, з використанням термо-обробки, він різко піднявся.

Розраховане рівняння регресії дає можливість регулювати кількість оцтової кислоти в соку шляхом вибору технології екстрагування м'язги. Взаємозв'язок цих величин достовірний на рівні 0,95.

У створенні ароматичного букету напоїв значну роль відіграє ванілін. Проте в нашому досліді він виявлений лише у 3-х варіантах: 6 – 0,4 мг/дм³; 7 – 2,77 і 8 – 4,07 мг/дм³. Отже, у значних кількостях, як і у варіантах 7 і 8, ця

речовина може накопичуватись і зберігатись при короткочасних (20 хв.) обробках м'язги при температурі 50-70⁰С. Однак соки з усіх інших варіантів містили етиловий ефір ваніліну (етилванілат) від 0,15 до 0,78 мг/дм³ (рис. 3). Важливо відмітити, що останній на хроматограмах виходить в кінці елюювання та після ваніліну, тобто менш леткий, що, очевидно і сприяє його утримуванню в соку. Можливо, вже під час бродіння соку відбудеться зворотна реакція на утворення ваніліну.

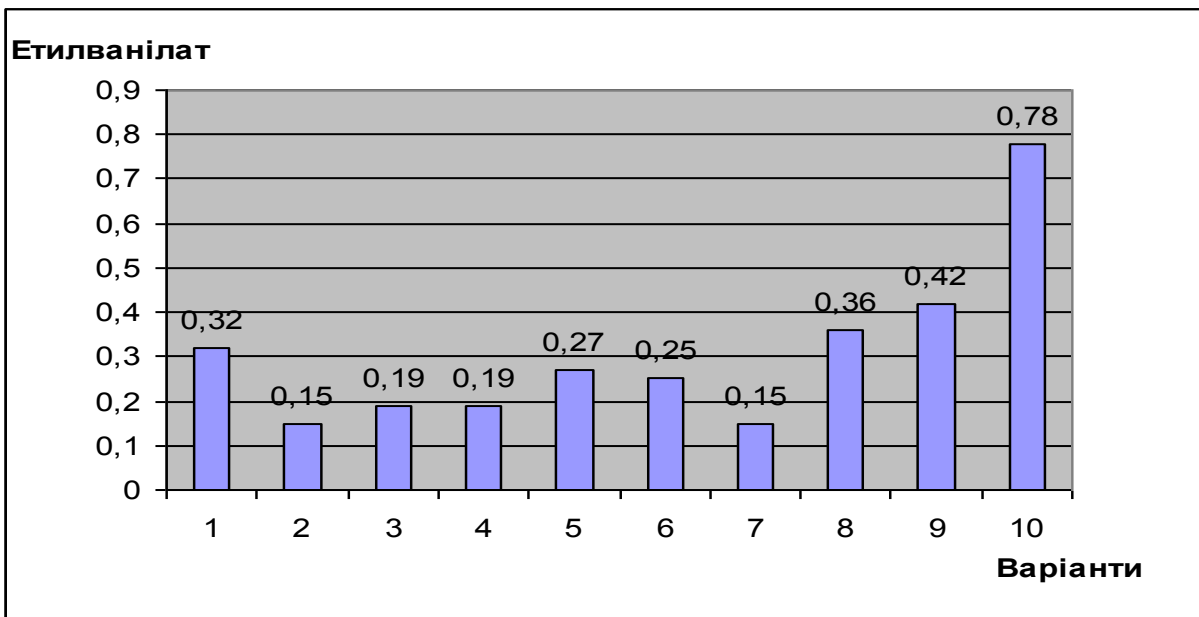
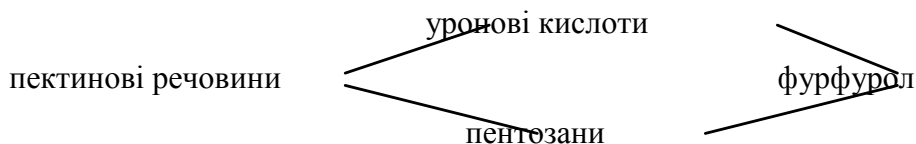


Рис.3. Залежність вмісту етилванілату у спиртових кизилових соках від строку і температури обробки м'язги, ІС УААН

У групі альдегідів виявлено фурфурол. Як показали дослідження І.М. Скурихіна (1967), при вмісті фуранових альдегідів до 10 мг/л вони не впливають на смак і букет вина. Однак кизил містить дуже багато пектинів, котрі, як відомо, безпосередньо не впливають на смак і букет вина, але продукти їх перетворень, в т.ч. й фурфурол у значних кількостях, можуть змінювати ці ознаки. Схема утворення фурфуролу досить проста:



Реакція відбувається при підвищеній температурі. Як видно з рис. 4, в кизилових соках вміст фурфуролу підвищується максимально до 0,4 мг/дм³.

Це відмічено у варіанті, де м'язга витримувалась при 60⁰С протягом 24 год. Під час подальшого витримування при цій же температурі кількість фурфуролу досить активно падає. Це скоріш за все пов'язано з тим, що інші фактори (крім підвищеної температури), необхідні для його утворення, припинили діяти. До речі, в соку з варіантів без термообробки фурфурол взагалі не був виявлений. Отже, пектини, що містяться в кизилових матеріалах, не будуть впливати на букет вина та його смак.

Таким чином, кизиловий сік багатий на ароматоутворюючі сполуки, що можуть створити приємний букет вина.

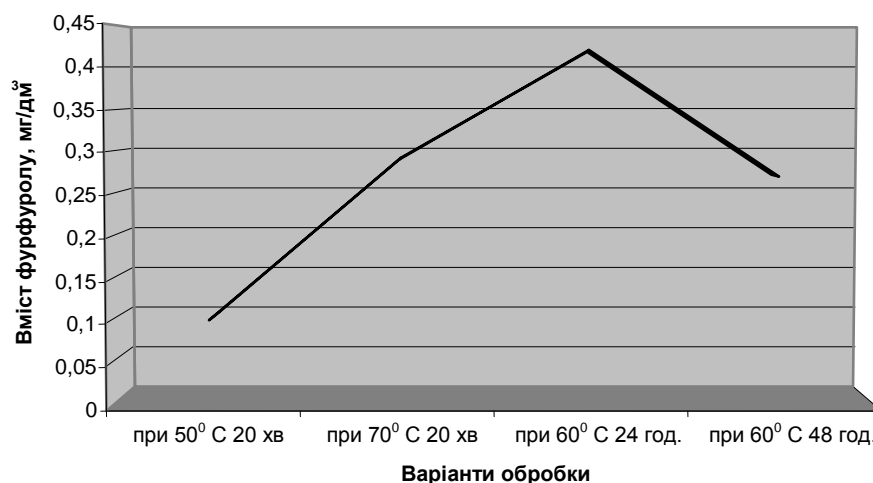


Рис. 4. Залежність вмісту фурфуролу від попередньої обробки м'язги кизилу з водою [1:1], витриманої в різних температурних умовах, ІС УААН

Перспективами подальших досліджень у цьому напрямку є розробка технології марочних кизилкових вин з підвищеним вмістом біологічно активних речовин.

Висновки. Кизилловий спиртований сік містить 78 летких ароматоутворюючих сполук, в т.ч. 26 простих і складних ефірів, 23 – спиртів, 12-органічних кислот, 8 – альдегідів, 5 – лактонів, 7 – кетонів, 2 сульфопохідні сполуки і 1 гетероциклічну.

Встановлено, що кількість летких ароматичних сполук та їх маса коливаються в залежності від терміну і температури екстрагування м'язги. Термін збільшує перелік назв сполук, але не завжди при цьому збільшується, а, навпаки, частіше зменшується їх загальна маса.

Вміст диетилмалату найбільший серед загальної кількості летких сполук у соках, отриманих у різних варіантах і коливається в межах від 56,6 (контроль) до 15,1% (м'язгу екстрагували цукром протягом 72 год.).

Вміст оцтової кислоти і фурфуролу в кизилкових соках настільки низький, що не може впливати на їх якість.

Список використаної літератури

1. Кишковский З.Н., Скурихин И.М. Химия вина. – М.: Агропромиздат, 1988. – 254 с.
2. Запрометов М.И. Фенольное соединение. – М.: Наука, 1993. – 345 с.
3. Теория и практика виноделия / Ж.Рибера-Гайон, Э. Пейно и др. Т.3. - М.: Пищевая промышленность, 1980. – 479 с.

4. Родопуло А.К. и др. Исследование ароматообразующих веществ в сухих столовых винах // Прикладная биохимия и микробиология. – 1979. – Т.12. №2. – С. 309-314.
5. Родопуло А.К. Основы биохимии виноделия // Легкая и пищевая промышленность. – 1983.-229 с.
6. Магарашвили Г.И. Исследование ароматических веществ яблочного сусле, вина и сидра // Прикладная биохимия и микробиология. – Т.2, 1971. - №5. - С. 566-571.
7. Литовченко О.М., Гайдай І.В. Кизил, як сировина для виноробства // Матер. Всеукраїнської наук.-практ. конф. “Нові ресурсо- та енергозберігаючі технології харчових виробництв”. – Полтава: РВЦ ПУСКУ, 2007. – С. 38-40.
8. Шобингер У. Фруктовые и овощные соки: Пер. с нем. 30го, перер. и доп. изд./ Под общ. ред. А.Ю. Колесникова, Н.Ф. Берестеня и А.В. Орещенко. – Санкт-Петербург: Профессия, 2004. – 639 с.

Одержано редколегією 03.08. 08