

УДК 543.42:630*86

Б.Я. Зорин, Е.А. Демченко, В.М. Тришин, А.И. Киприанов

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФЕНОЛЬНОЙ ФРАКЦИИ КОПТИЛЬНОГО ПРЕПАРАТА МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Методом хромато-масс-спектрометрии коптительного препарата ВНИРО установлено наличие фенольных соединений, обладающих высокой бактерицидной активностью.

Ключевые слова: хромато-масс-спектрометрия, коптительные препараты, фенольные соединения.

Способы получения и приготовления коптительных препаратов весьма разнообразны и зависят от используемого сырья, способов дымогенерации и методов очистки дыма от вредных и токсичных веществ. Традиционным сырьем для производства коптительных препаратов (КП) являются конденсаты дыма.

При изучении ингибирующих свойств коптительного дыма было установлено, что отчетливо выраженной способностью тормозить окислительную порчу жира обладают лишь фракции фенолов, при этом антиокислительный эффект копчения проявляется как результат синергического действия фенольных компонентов дыма. Бактерицидность коптительного дыма так же является основным фактором, влияющим на качественные и количественные изменения микрофлоры копченых продуктов. Бактерицидное действие компонентов дыма зависит от их химической природы. Наиболее активны фенольные и кислотные соединения, входящие в состав коптительного дыма, причем более сильные свойства присущи высококипящим компонентам [3].

Коптительный препарат ВНИРО, сравнительно недавно появившийся на отечественном рынке, используется для изготовления пищевой продукции как горячего, так и холодного копчения. Он представляет собой рафинированный конденсат дыма, полученный на специальной установке при сжигании лиственных пород древесины (ТУ-15-1046-89). Поскольку в подавляющем большинстве коптительных препаратов фенольные соединения обеспечивают защиту продукта от порчи и увеличивают сроки его хранения, рассмотрим состав фенольной фракции коптительного препарата ВНИРО более подробно.

Навеска препарата была подвергнута шестикратной экстракции диэтиловым эфиром. Эфирный экстракт разделен на кислотную (0,25 %), фенольную (0,75 %) и нейтральную (0,13 %) фракции по известной методике [5].

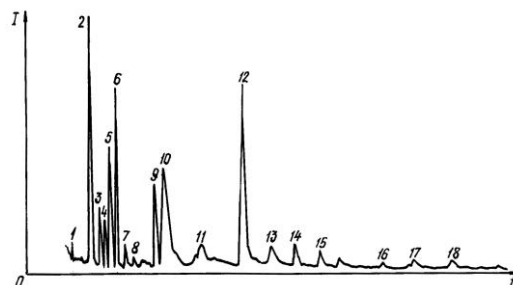
Для исследования химического состава фенольных соединений был использован метод хромато-масс-спектрометрии, позволяющий идентифицировать отдельные компоненты исследуемой смеси путем сравнения масс-спектра неизвестного соединения с масс-спектрами из банка данных, находящимися в памяти компьютера [4, 7].

Анализ фенольной фракции проводили на хромато-масс-спектрометре HP-5 MS, используя стеклянную колонку типа WCOT (25 × 0,25 см) с неподвижной жидкой фазой OV-1. Программированное измерение температуры осуществляли со скоростью 120 ... 190 °C/мин. Хроматограммы регистрировали по полному ионному току. Масс-спектры записывали при энергии электронов 70 эВ.

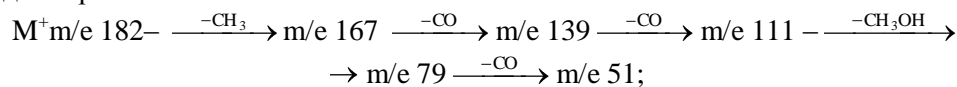
Хроматограмма фенольной фракции КП ВНИРО приведена на рис 1. Пики, для которых получены качественные масс-спектры, пронумерованы от 1 до 18. В качестве примера идентификации на рис. 2 представлены масс-спектры пика 17 и сиреневого альдегида из банка масс-спектров. При визуальном сравнении отмечено хорошее совпадение этих спектров.

На основании масс-спектрометрического изучения двадцати модельных соединений лигнина чешские исследователи [8] приводят следующие схемы фрагментации сиреневого альдегида:

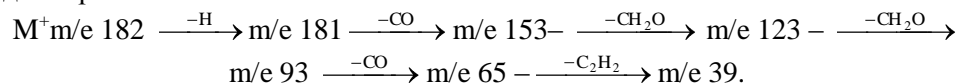
Рис. 1. Хроматограмма фенольной фракции препарата ВНИРО (I – ток, t – время удерживания)



для серии А



для серии В



Как видно из приведенных схем, большинство максимумов присутствует в масс-спектре пика 17 (рис. 2, а).

Результаты качественного и количественного хромато-масс-спектрометрического анализа фенольной фракции КП ВНИРО приведены в табл. 1. Основными компонентами исследуемой фракции являются фенол, гваякол, пирокатехин и сирингол. В заметных количествах присутствуют *m*-крезол и 4-метилгваякол. Кроме фенольных компонентов в анализируе-

мом продукте обнаружены соединения нефенольной природы, характеризующиеся пиками 1, 3, 7, 12–14, 17 (см. рис. 1).

Исходя из сенсорной характеристики аромата фенольных соединений [1], компоненты, идентифицированные в КП ВНИРО с 1 по 7, можно отнести к обладающим фенольно-крезольным запахом, с 8 по 13 – пряным запахом, с 14 по 19 – сладковато-ванильным запахом.

Сравнение антиокислительных и бактерицидных свойств различных отечественных коптильных препаратов проводили при сопоставлении качественных и количественных характеристик фенольных соединений, идентифицированных одним методом – хромато-масс-спектрометрией. Результаты

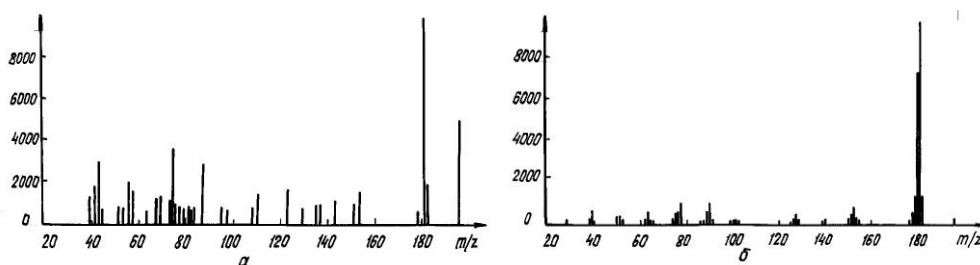


Рис. 2. Масс-спектры пика 17 (а), полученного экспериментально, и сиреневого альдегида (б) из банка данных (m – масса, z – заряд)

Таблица 1

Идентификация компонентов фенольной фракции КП ВНИРО

Порядковый номер пика	Время удерживания	Содержание, %	Соединение
1	1,93	0,77	Масляная кислота
2	2,78	11,85	Фенол
3	3,23	3,67	2-Гидрокси-3-метил-2-циклопентенон
4	3,45	3,66	<i>o</i> -Крезол
5	3,67	8,85	<i>m</i> -Крезол
6	3,93	10,48	Гваякол
7	4,34	1,85	2-Гидрокси-3-этил-2-циклопентенон
8	5,71	6,05	4-Метилгваякол
9	6,09	18,73	Пикрокатехин
10	7,73	2,85	4-Этилгваякол
11	9,67	20,73	2,6-Диметоксифенол (сирингол)
12	10,97	1,75	Ванилин
13	12,07	2,13	4-Гидрокси-3-метоксибензойная кислота
14	13,21	2,06	4-Гидрокси-3-метоксиацетофенон
15	14,06	1,93	1,1-Бифенил,2-этил
16	15,94	0,67	2,6-Диметокси-4-пропилфенол
17	17,42	1,03	Сиреневый альдегид
18	19,08	0,94	Ацетосирингол

Таблица 2

**Содержание основных фенольных соединений (%)
в различных копильных препаратах**

Соединение	ВНИРО	«Вахтоль» [1]	МИНХ [6]
Фенол	11,80	8,96	11,21
<i>o</i> -Крезол	3,66	4,30	5,50
<i>m</i> -Крезол	–	–	4,51
<i>p</i> -Крезол	8,85	–	7,79
2,3-Диметилфенол	–	–	1,28
2,5-Диметилфенол	–	2,55	–
3,5-Диметилфенол	–	0,55	–
Гваякол	10,48	19,52	20,59
Метилгваякол	6,05	23,22	–
Этилгваякол	2,86	4,26	2,00
Пирокатехин	18,73	–	–
Эвгенол	–	3,33	1,96
Сирингол	20,73	3,66	–
Ванилин	1,75	1,43	–
Метилсирингол	–	1,91	–
Пропилсирингол	0,67	–	–
Ацетосирингол	0,94	–	–
Ацетованилон	–	1,05	–
Сиреневый альдегид	1,03	–	–

исследования копильных препаратов МИНХ, «Вахтоль» и ВНИРО приведены в табл. 2.

При сопоставлении качественного и количественного составов сравниваемых копильных препаратов установлено, что основными компонентами фенольной фракции копильных препаратов «Вахтоль» и МИНХ являются гваякол и метилгваякол, КП ВНИРО – пирокатехин и сирингол. Наблюдаемое различие связано с тем, что в первом случае в качестве сырья термической переработке подвергается древесина хвойных пород, а во втором – лиственных.

При определении органолептической характеристики копильных препаратов необходимо не только сопоставлять количественное соотношение идентифицированных фенольных соединений, но и учитывать пороговую концентрацию ароматизирующих компонентов, т.е. минимальное количество вещества, которое может быть воспринято органом обоняния [1]. Исходя из этого вполне очевидно, что дымный запах фенольной копильной композиции КП ВНИРО смягчен в КП «Вахтоль» приятными цветочными оттенками аромата терпеновых соединений.

Накопленные данные о химизме бактерицидного действия и антиокислительного эффекта процесса копчения позволяют судить о свойствах копильных препаратов на основании химического состава его фенольной фракции. Из данных табл. 1 и 2 видно, что КП ВНИРО содержит в своем составе больше высококипящих фенольных соединений, чем копильные

препараты «Вахтоль» и МИНХ. Это позволяет утверждать, что КП ВНИРО, незначительно проигрывая в аромате, обладает более высокой бактерицидностью и обеспечивает значительный антиокислительный эффект по сравнению с другими коптильными препаратами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Загороднов В.П.* Методические основы исследования химической природы аромата копчения // Сб. науч. тр. ВНИРО. – М., 1986. – С. 61–65.
2. Исследование методом масс спектрометрии жидких продуктов термической и химической переработки древесины. 4. Состав фенольной фракции коптильного препарата «Вахтоль» / Б.Я. Зорин, С.В. Волкович, Н.Н. Гришин и др. // Химия древесины. – 1987. – № 5. – С. 102–106.
3. *Курко В.И.* Основы бездымного копчения. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. – 228 с.
4. Машинная информационно-поисковая система на базе каталога полных масс-спектров / Б.Г. Дерендяев, В.А. Контюг, К.С. Лебедев, О.Н. Шаропова // Автометрия. – 1979. – № 4. – С. 3–13.
5. Методы анализа продуктов пирогенетической переработки древесины / В.П. Сумароков, З.М. Володуцкая, В.А. Высоцкая, Е.В. Клиных. – М.; Л.: Лесбумиздат, 1960. – 251 с.
6. *Родина Т.Г., Камалова Т.А., Куликов Ю.М.* Хромато-масс-спектрометрия фенольной фракции коптильного препарата // Пищевая технология. – 1984. – № 1. – С. 16–18. – (Изв. высш. учеб. заведений).
7. *Хмельницкий Р.А., Бродский Е.С.* Хромато-масс-спектрометрия. – М.: Химия, 1984. – 216 с.
8. Massenspektrometrie einiger Modellsubstanzen des Lignins / V. Kovacic., J. Skamla, D. Joniak, B. Kosikova // I. Chem. Ber. – 1969. – N 102. –H. 1513–1522.

С.-Петербургский государственный
технологический институт

С.-Петербургская государственная
лесотехническая академия

Поступила 02.03.01

B.Ya.Zorin, E.A. Demchenko, V.M. Trishin, A.I. Kiprianov
**Chemical Composition Investigation of Smoker Phenol Fraction by
Chromato-mass-spectrometry Method**

The presence of phenol compounds with high antibacterial activity has been determined by the method of chromato-mass-spectrometry of smoker VNIRO.
