

**Ольга КОВАЛЬ,
Наталія ФРОЛОВА,
Ірина СИЛКА**

ПРОГНОЗУВАННЯ СТРОКУ ПРИДАТНОСТІ АРОМАТИЗАТОРІВ ІЗ ЕФІРООЛІЙНОЇ СИРОВИНИ

На основі проведених досліджень створено математичну модель процесу змін показників якості, яка може включати в себе всі фактори, які впливають на швидкість зниження якості при зберіганні, що дає змогу прогнозувати строк придатності натуральних ароматизаторів.

Проблема забезпечення населення України продуктами харчування високої якості з тривалим строком придатності має велике соціальне значення. У Законі України від 06.09.2005 р. № 2809-IV "Про безпечність та якість харчових продуктів" [1] вказується, що проміжок часу, визначений виробником, протягом якого, у разі додержання відповідних умов зберігання й транспортування, харчовий продукт зберігає відповідність обов'язковим параметрам безпечності та мінімальним специфікаціям якості, називається "строк придатності".

Важливим стимулюючим аспектом до тестування строку придатності є законодавча підтримка. Наприклад, в ЄС діють нормативні акти уніфікованої системи маркування строку придатності для всіх харчових продуктів. У США державні органи вимагають, щоб харчові продукти мали обов'язкові документи з вказаною кінцевою датою споживання чи терміном зберігання [2].

Особливої уваги щодо строку придатності потребують натуральні ароматизатори з ефіроолійної сировини. Згідно з нормативним документом [3], натуральним ароматизатором називається "сукупність летких ароматичних речовин, виділених із ефіроолійної сировини методом перегонки з водяною парою та розділених на складові фракційною перегонкою".

Для встановлення достовірного строку придатності ароматизатора необхідно визначити фактори впливу. До них можна віднести – концентрацію монотерпеноїдів, леткість ароматичних речовин, температуру, кисень, світло, вплив яких сприяє окисненню, полімеризації ароматизаторів та ін. Одночасно змінюються і фізико-хімічні властивості ароматизатора, зокрема, показник заломлення, відносна густина, кислотне та ефірне числа, кут обертання.

Мета дослідження – прогнозування строку придатності натуральних ароматизаторів із ефіроолійної сировини. Для цього необхідно визначити послідовність протікання фізико-хімічних реакцій на певних етапах зберігання та механізми, які призводять до псування або втрати якості.

Дані літературних джерел [4; 5] свідчать, що при зберіганні суміші ароматичних речовин, або ароматизаторів, зменшується частка монотерпенів і, відповідно, збільшується частка менш летких сесквітерпенів. Щоб установити строк придатності натуральних ароматизаторів із ефіроолійної сировини, за приклад узято ароматизатор "Кминні аромати" [6] і проведено фізико-хімічні та газохроматографічні дослідження.

Хімічний склад зразків ароматизатора "Кминні аромати" досліджено методом газової хроматографії на газовому хроматографі "ХРОМ-4" [7]. Для цього застосовано тридцятиметрову кварцеву колонку НР-5 із внутрішнім діаметром 0.25 мм і товщиною плівки нерухомої фази 0.25 μm . Газ-носієй – гелій із постійною швидкістю 1 мл/хв. До хроматографу вводили 1 мкл 1–2-процентного спиртового розчину ароматизатора з розділенням потоку 20 : 1. Температура інжектора-випарювача становила 280 °С, температура колонки: 50 °С (2 хв), 50–200 °С (4 °С/хв), 200–280 °С (20 °С/хв), 280 °С (5 хв). На *рис. 1* представлено отриману хроматограму ароматизатора "Кминні аромати".

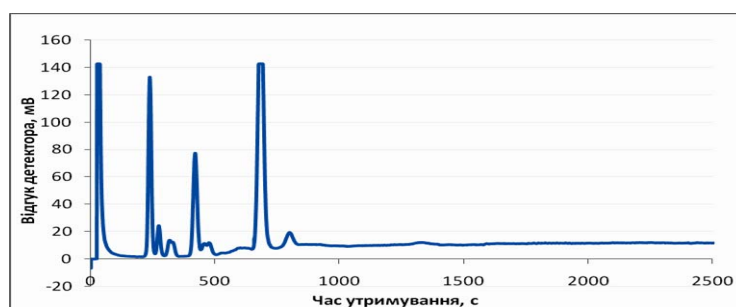


Рис. 1. Хроматограма ароматизатора натурального "Кминні аромати"

У табл. 1 наведено дані ідентифікації компонентного складу ароматизатора та розраховано масові співвідношення складових.

Таблиця 1

Склад ароматизатора "Кминні аромати"

| Ароматична речовина | Відносний вміст ароматичної речовини, % |
|---------------------|---|
| α -пінен | 1.8–3.0 |
| Мірцен | 1.5–2.5 |
| d-ліналоол | 5.0–6.2 |
| p-цимол | 0.2–0.8 |
| Цинеол | 1.5–2.5 |
| d-лімонен | 28.5–30.6 |
| α -терпінеол | 2.2–3.0 |
| Карвон | 52.0–55.0 |

Для побудови профілограми запаху ароматизатора "Кминні аромати" (рис. 2) встановлено найвагоміші ароматичні ноти. Основні види запахів при визначенні дескрипторів узяті з класифікації Хеннінга [8]. До них належать квітковий, пряний, плодовий. Цитрусовий, трав'яний, карамельний, солодкий та спиртовий визначено в цьому досліді як проміжні. Діагностовано 8 дескрипторів. Для оцінки інтенсивності інгредієнтів запаху використано 5-бальову шкалу (0 – запах не сприймається, 1 – слабкий, 2 – від слабкого до середнього, 3 – середній, 4 – від середнього до сильного, 5 – сильний).

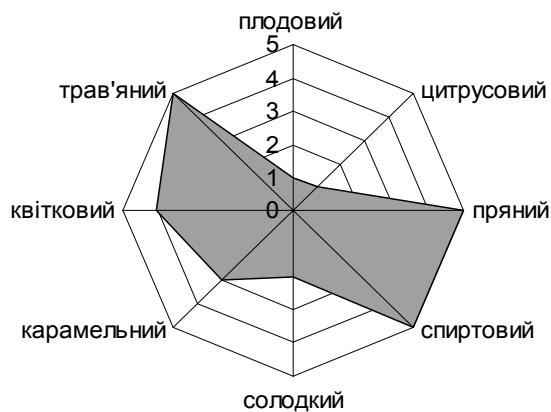


Рис. 2. Профілограма запаху ароматизатора "Кминні аромати"

У табл. 2 представлено зміну складу досліджуваного ароматизатора під час зберігання при температурі 20 ± 2 °C з доступом світла газохроматографічним методом.

Незначна, на перший погляд, зміна співвідношення ароматичних речовин у ароматизаторі протягом зберігання призводить до погіршення органолептичних властивостей, що простежується на профілограмах запаху (рис. 3).

**Динаміка складу ароматизатора "Кминні аромати"
протягом зберігання, % мас.**

| Ароматична речовина | Тривалість зберігання, міс. | | | | | |
|---------------------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0 | 1 | 3 | 6 | 12 | 24 |
| α -пінен | 2.18 | 2.18 | 2.16 | 2.11 | 1.86 | 1.12 |
| Мірцен | 2.34 | 2.34 | 2.32 | 2.28 | 1.93 | 1.48 |
| d-ліналоол | 5.79 | 5.79 | 5.8 | 5.81 | 5.94 | 6.62 |
| Цимол | 0.29 | 0.29 | 0.3 | 0.31 | 0.42 | 1.01 |
| p-цинеол | 1.56 | 1.56 | 1.56 | 1.57 | 1.68 | 2.15 |
| d-лімонен | 30.80 | 30.75 | 30.75 | 30.72 | 29.32 | 27.3 |
| α -терпінеол | 2.18 | 2.18 | 2.19 | 2.24 | 2.31 | 2.71 |
| Карвон | 54.91 | 54.91 | 54.92 | 54.96 | 56.02 | 56.21 |
| Транс-окси-лімонен | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.52 | 0.83 |
| Дигідрокарвон | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.57 |

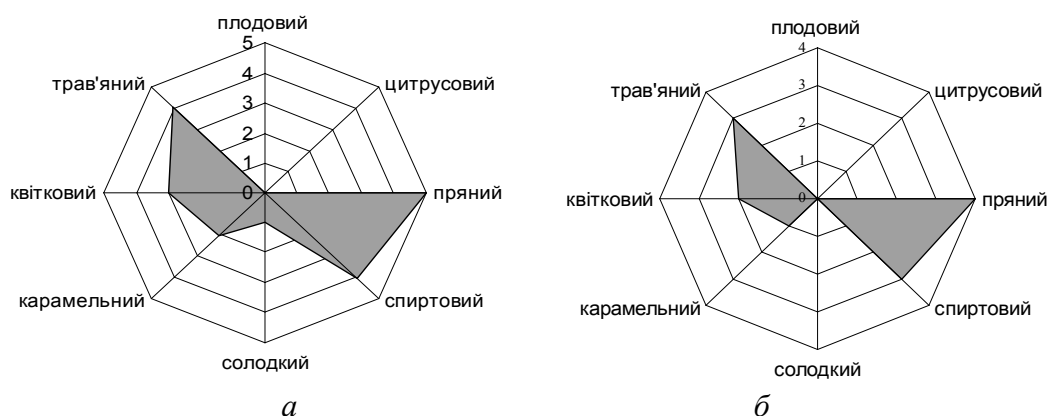


Рис. 3. Профілограми запаху ароматизатора "Кминні аромати"
при зберіганні: *a* – 6 міс.; *б* – 12 міс.

Встановлено, що при зберіганні ароматизатора в групі монотерпенових сполук його складу зменшується частка мірцену, а серед сесквітерпеноїдів суттєво зростає частка p-цинеолу та d-ліналоолу. Зменшується кількість d-лімонену, який в присутності кисню переходить у карвон. Наприкінці зберігання розширюється спектр мінорних компонентів за рахунок появи продуктів окиснення основних компонентів, наприклад, цис- і транс-лімонен-оксиди – продукти окиснення d-лімонену. Зміни при зберіганні можуть зумовлюватися двома типами процесів: фізичними та хімічними. Ароматичним речовинам притаманні різні фізичні властивості, що може відобразитися на зміні складу в часі за рахунок різних швидкостей дифузії та випаровування. Важливими є процеси окиснення не стійких у зовнішньому середовищі ароматичних речовин, які піддаються різноманітним хімічним перетворенням, що ініціюються киснем повітря та світлом. Така хімічна нестабільність ароматичних речовин пояснюється наявністю серед них великої кількості ненасичених сполук, які дуже чутливі до окисної деструкції.

Отже, в загальній динаміці кількісних змін хімічного складу досліджуваних зразків ароматизатора при зберіганні можна виділити закономірності: зменшення кількості монотерпенових вуглеводнів і підвищення вмісту кисневмісних сполук – похідних монотерпенів.

Наступний крок дослідження – простеження ступеню зміни фізико-хімічних показників і співвідношення компонентів висококонцентрованої основи ароматизатора.

У *табл. 3* представлено зміну показників якості ароматизатора "Кминні аромати" при температурі 20 °С із доступом світла.

Таблиця 3

**Зміна показників якості ароматизатора "Кминні аромати"
при зберіганні**

| Показник | Тривалість зберігання, міс. | | | | | |
|-------------------------------------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0 | 1 | 3 | 6 | 12 | 24 |
| Показник заломлення | 1.370 | 1.372 | 1.376 | 1.382 | 1.393 | 1.406 |
| Відносна густина, г/см ³ | 0.810 | 0.822 | 0.839 | 0.857 | 0.869 | 0.873 |
| Кислотне число, мг КОН/г | 1.00 | 1.08 | 1.12 | 1.19 | 1.29 | 1.36 |
| Ефірне число, КОН мг/г | 20.8 | 21.2 | 23.9 | 25.0 | 26.7 | 32.4 |
| Кут обергання | +68 | – | – | – | – | +62 |

Встановлено, що якість ароматизатора "Кминні аромати" після 12 міс. зберігання при температурі 20 °С погіршується через зниження аромату та зміни фізико-хімічних показників, констатуючи про непридатність його до використання у харчових продуктах.

На прикладі отриманих експериментальних даних (див. *табл. 3*) розглянуто можливість аналітичного прогнозування зміни якості продукту й побудови математичної моделі кінетики змін, оскільки на практиці відсутня можливість довготривалого дослідження та встановлення критичного терміну його зберігання.

Вважаємо, що продукт не може більше зберігатися, коли хоча б один із показників досягне критичного значення. Таким показником можна вважати кислотне число, яке під час зберігання зростає, набуваючи максимально допустимого значення ($U_{\text{МДЗ}}$) – 1.30 мг КОН/г.

Графік зміни кислотного числа (U) залежно від тривалості зберігання для ароматизатора "Кминні аромати" зображено на *рис. 4*.

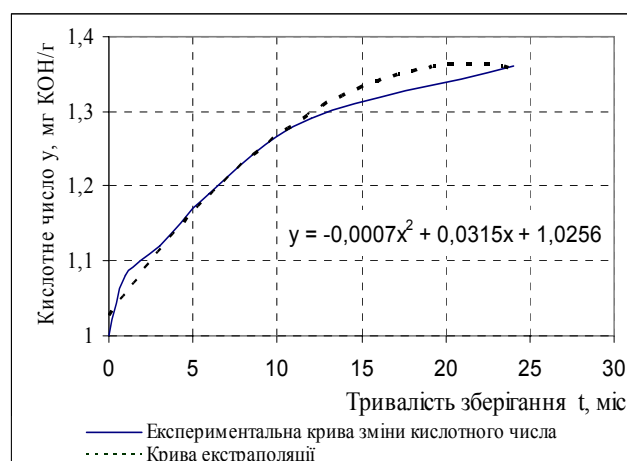


Рис. 4. Залежність зміни кислотного числа від тривалості зберігання

Експериментальну криву зміни кислотного числа (чи інших показників якості) будують за результатами короткотривалого зберігання в межах двох місяців. У такому випадку бажано виконати екстраполяцію, тобто умовно продовжити експериментальну криву на область недослідженого зберігання (штрихова лінія на *рис. 3*). Встановлено рівняння цієї залежності:

$$y(t) = -0.0007 t^2 + 0.0315t + 1.0256, \quad (1)$$

де t – тривалість зберігання, міс.

Провівши диференціювання рівняння (1), знайдено швидкість зміни якості ароматизатора V :

$$V = \frac{dy}{dt} = -0.0014t + 0.0315. \quad (2)$$

Отримане рівняння уможливило визначення швидкості зміни якості ароматизатора на будь-якому етапі зберігання. У *табл. 4* наведено результати розрахунку при тривалості зберігання 1–8 міс.

Таблиця 4

Швидкість зміни якості ароматизатора "Кминні аромати" при зберіганні

| Термін зберігання (t), міс. | Швидкість зміни (V), мг КОН/г·міс. |
|---------------------------------|--|
| 1 | 0.0301 |
| 2 | 0.0287 |
| 4 | 0.0259 |
| 6 | 0.0231 |
| 8 | 0.0203 |

Середнє значення швидкості V_c становить:

$$V_c = \frac{V_1 + V_2 + \dots + V_n}{n}, \quad (3)$$

тобто

$$V_c = \frac{0.0301 + 0.0289 + 0.0259 + 0.0231 + 0.0203}{5} = 0.0256 \text{ мг КОН/г·міс.}$$

Оскільки строк придатності ароматизатора – це фактично проміжок часу, протягом якого кислотне число не перевищує максимально допустиме значення (1.30 мг КОН/г), то це дає змогу встановити його для ароматизатора "Кминні аромати" як відношення різниці максимально допустимого та початкового значень кислотного числа до середньої швидкості зміни якості:

$$t = \frac{y_{\text{МДЗ}} - y_{\text{поч}}}{V_c} = \frac{1.30 - 1.0}{0.256} = 11.72 \text{ міс.}$$

Результати проведених розрахунків свідчать, що строк придатності ароматизатора "Кминні аромати" визначений розрахунковим методом (11.7 міс.) співпадає з експериментально знайденим (12 міс.). Тобто запропоновану методику можна використовувати для прогнозування строку придатності продуктів харчування.

Встановлення строку придатності базується на фундаментальних принципах моделювання процесу втрати якості харчовим продуктом. При зберіганні ароматизаторів за температури 20 °С і з доступом світла можна чітко прослідкувати характер хімічних змін, які відбуваються інтенсивніше, ніж при низьких температурах і без доступу світла. Проведені дослідження уможливають розробку кінетичної моделі прогнозування строку придатності ароматизаторів на основі адекватної математичної моделі процесу змін показників якості, яка включає в себе всі фактори, які впливають на швидкість зниження якості.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Закон України "Про безпечність та якість харчових продуктів " : від 06.09.2005 р., № 2809–IV.
2. Стелле Р. Срок годности пищевых продуктов: расчет и испытание / Р. Стелле ; пер. с англ. В. Широкова. — СПб. : Профессия, 2006. — 480 с.
3. Ароматизатори натуральні із ефірних олій. Технічні умови : ТУ У 24.6–22961668–007:2007. — [Чинні від 2007—01—10]. — К. : Держспоживстандарт України, 2007. — 15 с.
4. Изменение состава эфирного масла при разных сроках хранения сырья / А. В. Ткачева, Е. А. Королюка, М. С. Юсупов и др. // Химия растительного сырья. — 2002. — № 1. — С. 19—30.
5. Николаева М. А. Товароведение потребительских товаров. Теоретические основы / М. А. Николаева. — М. : НОРМА, 2003. — 283 с.
6. Пат. 45835 Україна, МПК⁷ C11 B1/10, C11 B9/02. Спосіб отримання натуральних ароматизаторів "Кминні аромати" / Фролова Н. Е., Українець А. І., Чепель Н. В., Силка І. М., Науменко К. А. ; замовник і патентовласник Націон. ун-т харч. техн. — № 200906561 ; заявл. 23.06.2009 ; опубл. 25.11.2009, Бюл. № 22.
7. Олії ефірні. Загальні настанови щодо хроматографічних профілів : ДСТУ ISO 11024-1:2005. — [Чинний від 2005—01—10]. — К. : Держспоживстандарт України, 2005. — 42 с.
8. Фридман Р. А. Парфюмерия / Р. А. Фридман. — М. : Пищепромиздат, 1955. — 528 с.

Стаття надійшла до редакції 26.09.2011.

Коваль О., Фролова Н., Сылка И. Прогнозирование срока годности ароматизаторов из эфиромасличного сырья. На основании проведенных исследований создана математическая модель процесса изменения показателей качества, которая может включать все факторы, влияющие на скорость снижения качества при хранении, что позволяет прогнозировать срок годности натуральных ароматизаторов.

Koval O., Frolova N., Silka I. Establishing the shelf life of natural flavors of aromatic raw materials. Based on the research, a mathematical model of the process of change of quality indicators has been created, which can include all the factors that influence the rate of accumulation of negative indicators in storage, which allows to predict the shelf life of natural flavors.