

УДК 664.863:664.004.4

Г.А. ОГАНЕСЯН, К.И. ЭЛЛЕР, Л.Л. ОСИПЯН

## 5 - ОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛ В ВИНОГРАДНОМ СОКЕ

Исследовалась концентрация 5-оксиметилфурфурола в виноградном соке и виноградном напитке промышленного производства в зависимости от сроков хранения. С увеличением срока хранения до одного года содержание 5-оксиметилфурфурола возрастает в 4-6 раз. При хранении экспериментальных образцов (26 месяцев) свыше 2-х лет содержание оксиметилфурфурола превышает установленный норматив в 8-20 раз, достигая максимального количества 204,2 мг/л.

Одним из объективных показателей качества консервированных плодовых и ягодных соков является содержание в них 5-оксиметилфурфурола (5-ОМФ), представляющего собой альдегид фуранового ряда, который образуется при дегидратации гексоз [1].

Содержание 5-ОМФ исследовано в соках из ягод — малины, смородины, ежевики и др. [2], в фруктовых соках, нектарах, меде [3], в продуктах виноделия, в словацких токайских винах, концентрированном виноградном соке [4].

По данным Кишковского и Скурихиной [1], фурановые альдегиды содержатся в свежем винограде от 0,5 до 5 мг/л. В соке же увяленного и заизюмленного винограда количество ОМФ увеличивается до 25 мг/л.

По результатам исследований Симония [5], в процессе длительного хранения виноградного сока при температуре 15-20°C снижается содержание сахаров, аминокислот, витамина С, повышается количество ОМФ, вследствие чего ухудшаются органолептические свойства сока, он приобретает вареный вкус и теряет светло-желтый цвет.

Исследованы органолептические изменения соков из плодов грейпфрутов при хранении, связанные с распадом аскорбиновой кислоты и образованием ОМФ [6]. Полученные результаты показали, что органолептические свойства сока не претерпевают значительных изменений при температуре 10°C в течение 12 месяцев. С повышением температуры доброкачественность снижается. Уменьшение кислотности с 1,38 до 1,03% оказывает положительное влияние на сохраняемость

продукта, а концентрация фурфурола более 400 мкг/л указывает на начало порчи сока.

Влияние 5-ОМФ на покоричневение цитрусовых соков изучалось Lihong-Fu и др. [7]. Существенного влияния 5-ОМФ на этот процесс ими не обнаружено.

Существует убедительная корреляция между содержанием ОМФ и тепловой нагрузкой, позволившая Steber и Klostermeyer [8] считать 5-ОМФ индикатором степени тепловой обработки продуктов.

В опытах с модельными соками Sova и Iankov [9] наблюдали, что с повышением температуры от 60° до 90°С содержание аскорбиновой кислоты в соке снижалось, а фурфурола повышалось. Эти изменения неизбежно отражаются на вкусе и аромате сока.

Разработан ряд методов определения 5-ОМФ в соках и напитках. Для анализа сахарных сиропов для безалкогольных напитков и соков предлагается метод определения ОМФ, основанный на спектрофотометрическом измерении величины оптической плотности в максимуме поглощения (10-12). Предложен ряд методов определения содержания ОМФ в плодово-ягодных соках на основе высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) (13-15).

Эллером и др. (3) разработан простой метод определения 5-ОМФ в меде и нектарах с помощью обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии, пригодный для серийного анализа.

Гельфандом и др. (16) проведено сравнение двух (методов колориметрического и ВЭЖХ) для определения содержания ОМФ в плодовых консервах. Показано, что оба метода характеризуются достаточной сходностью результатов.

Целью настоящей работы является исследование концентрации 5-ОМФ в виноградном соке и напитках промышленного производства в зависимости от сроков хранения.

Исследовались образцы виноградного сока и напитка разных годов промышленного производства из магазинов, а также хранящиеся на складах консервных заводов Республики Армения.

Анализ 5-ОМФ проводили по разработанному нами методу, включающему стадию очистки, аналогичную с официальным методом анализа [17] и стадию разделения, идентификации и количественного определения с помощью ВЭЖХ с УФ-спектрофотометрическим детектором [3]. 10 мл сока или напитка помещают в мерную колбу на 50 мл, разбавляют 10-15 мл бескислородной воды, для осаждения примесей добавляют 1 мл 14%-ного водного раствора феррицианида калия (желтой кровяной соли) и 1 мл 25%-ного водного раствора ацетата цинка, перемешивают и доводят до метки бескислородной водой. Раствор фильтруют через бумажный фильтр. Фильтрат анализируют на содержание ОМФ с помощью обращенно-фазовой ВЭЖХ: колонка с силикагелем, химически связанным с октадецилсиланом (типа RP — C18), размер частиц сорбента — 5 мкм, длина колонки 250 мм, внутренний диаметр 4,6 мм; УФ — детектор фирмы Jasco UV — 875 (Япония), длина волны 284 нм; подвижная фаза — ацетонитрил-вода (12:88), скорость подвижной фазы 1 мл/мин.

Количественное определение проводили сравнением площадей или высот пиков с пиками стандарта 5-ОМФ (стандартный раствор 5-ОМФ с концентрацией 10 мг/мл приготовлен из стандарта 5-ОМФ фирмы Aldrich Chemical Company, США или из выделенного нами с помощью колоночной хроматографии на оксиде алюминия продукта кислотной обработки водного раствора сахарозы; концентрацию стандартного раствора 5-ОМФ определяли по оптической плотности при длине волны 284 нм, используя коэффициент молярной экстинкции 16830 (17).

Предел обнаружения метода — 1 мг/кг, относительное стандартное отклонение — 0,05-0,07, продолжительность анализа — около 30 минут.

Результаты определения количественного содержания 5-ОМФ в исследованных образцах представлены в таблице.

В свежесконсервированных продуктах (2-3- недельной давности) количество 5-ОМФ было в пределах от 3,6 до 10,1 для соков и от 4,0 до 23 мг/л для напитков.

Международными стандартами содержание ОМФ в фруктовых напитках лимитировано на уровне 10 мг/кг. Результаты проведенных анализов показали, что после 6-месячного хранения в одном из образцов виноградного напитка ОМФ превышал международный стандарт в 4 раза. Количество ОМФ еще больше увеличивается после одного года хранения. Во всех образцах норматив превышен в 4-6 раз. При длительном экспериментальном хранении (более 2-х лет) испытываемые образцы приобрели коричневатый оттенок. Содержание ОМФ в них превышало установленный норматив в 8-20 раз, при этом в образце №3 виноградного сока количество 5-ОМФ достигло 204,2 мг/л. Эти изменения зарегистрированы при хранении виноградного сока и напитка в нормальных условиях, предусмотренных для консервированных продуктов.

Проведенными исследованиями установлено, что содержание 5-ОМФ повышается с увеличением срока хранения виноградного сока. Эти данные совпадают с результатами исследований ряда авторов, проведенных на других фруктовых соках и напитках.

*Количество 5-оксиметилфурфузола в исследованных образцах виноградного сока и напитка при разных сроках хранения*

	Номера исследованных образцов	Содержание 5-ОМФ, мг/л	
		виноградный	
		сок	напиток
1	2	3	4
после 15-дневного хранения	1	3,6	12,6
	2	4,2	23
	3	10,1	4,0
	4	-	4,8
после 6-месячного хранения	1	24,2	42
	2	27,6	23,6
	3	14,4	12,9

1	2	3	4
4	8,3	-	
	1	57,2	60,8
после годичного хранения	2	42,8	54,1
	3	44,2	58,6
	1	110,2	86,4
после 2-летнего хранения	2	182	106,1
	3	204,2	-

Арм. СХИ, Институт питания АМН СССР, ЕГУ

Поступила 8.11.1991

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кишковский З.Н., Скурихин И.М. Химия вина. М.: Пищевая промышленность, 1976, 311 с.
2. Rizzolo A., Nani R., Picaraleo M. Determinazione per HPLC di H.M.F. acido clorogenico e acido caffeico in succhi limpidi di piccoli frutti. — *Ind. bev.*, 1989, No 3, p. 183-186.
3. Эллер К.И., Пименова В.В., Музыченко Н.И. Содержание 5-оксиметилфурфура как критерий качества напитков и меда. — Сб.: Перспективные хроматографические и элетрохимические методы в санитарной химии. Таллинн-Тарту, 1988, с. 42-44.
4. Malik F., Drak M., Crhova K. 5-Hydroxymethylfurfural in Produkten der Weinerzeugung. — *Wein-Wiss.*, 1981, Bd.36, №5, p.380-385.
5. Симония М.Р. Мелиноидинообразование при хранении виноградного сока. — *Пищевая промышленность*, 1988, №3, с.21.
6. Torricella R., Pino S., Orsi F., Crespo M.E. Efecto de la temperatura de almacenamiento sobre la calidad del jugo pasteurizado y enlatado de Torinja IV. Cambios organolepticos y su correlacion con el contenido de furfural y de acido ascorbico. — *Rev.cienc.quim.*, 1985, v. 16, p. 317-326.
7. Lihong-Fu, Masayoshi S., Nirozo K. — *J. Jap. Soc. Food Sci. and Technol.*, 1989, v. 36, No 2, p. 127-131.
8. Steber F., Klostermeyer H. Beurteilung des erreichten Keimabtungseffektes bei der Herstellung von Konfituren und Fruchtzubereitungen aufgrund des Gehaltes an Hydroxymethylfurfural (HMF). — *Lebensmittelchem. and gerichtl. Chem.*, 1987, Bd. 41, No 4, p. 94.
9. Sova S., Iankov S.I. Influencia del almacenaje sobre la degradacion del acido ascorbico y la formacion de furfural. — *Technol. guim.*, 1986, v. 7, No 1, p. 25-29.
10. Ермолаева Г.А. Определение концентрации ОМФ в сахарных сиропах для безалкогольных напитков. — *Фермент. и спирт. промышленность*, 1982, No 4, с. 19-21.
11. Архипович Н.А., Чернякова Т.Я. Определение количества продуктов дегидратации моносахаридов в виде ОМФ и его производных. — *Сах. промышленность*, 1981.
12. Соболева И.М., Некрылова Л.К., Йорга Е.В. Спектрофотометрический метод определения 5-ОМФ в натуральных и концентрированных соках. — *Качество консервированной продукции и методы его определения*, Кишинев, 1989, с. 38-43.
13. Cilliers Johannes S.L., Van Niekerk Pieter S., Liquid chromatographic determination of hydroxymethylfurfural in fruit juices and concentrates after separation on two columns. — *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 1984, v. 67, No 6, p. 1037-1039.

14. Lee Hyong S., Rouseff R.L., Nagy S. HPLC determination of furfural and 5-hydroxymethylfurfural in citrus juices. — J. Food Sci., 1986, v. 51, No 4, p. 1075-1076.
15. Lizhong-Fu, Masayoshi S., Hiroo K. Rapid determination of furfural and 5-hydroxymethylfurfural in processed citrus juices by HPLC. — Agric. and Biol. Chem., 1988, v. 52, No 9, p. 2231-2234.
16. Гельфанд С.Ю., Погосян А.И., Цимбалев С.Р. ОМФ в плодовых консервах. — Пищевая промышленность, 1989, No 2, с. 61-63.
17. Official methods of analysis of the AOAC, 1984, 14th ed., Arlington, Virginia, USA, Ch. 31, 31.153 — 31.155.

Գ.Ա. ՇՈՂԱՆԵՍԻԱՆ, Կ.Ի. ԷԼԼԵՐ, Լ.Լ. ՕՍԻՊՅԱՆ

## 5-ՕՔՍԻՄԵՏԻԼՖՈՐՖՈՐՈՒԼԻ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ ԽԱՂՈՒԻ ՀՅՈՒԹՈՒՄ

### Ամփոփում

Հետազոտվել է 5-օքսիմեթիլֆորֆուրոլի (5-ՕՄՖ) պարունակությունը արտադրական պայմաններում թողարկվող խաղողի հյութերում և ըմպելիքներում՝ կախված պահպանման տևողությունից: Մեկ տարի պահելուց հետո 5-ՕՄՖ-ի պարունակությունը մեծացել է 4-6 անգամ: Փորձնական նմուշների պահպանման ժամանակ (26 ամիս) 5-ՕՄՖ-ի պարունակությունը գերազանցել է հաստատված չափը 8-20 անգամ և հասել առավելագույն քանակի՝ 204,2 մգ/լ:

G.A. OGANESIAN, K.I. ELLER, L.L. OSIPIAN

## 5-OXYMETILPHURPHUROL IN THE GRAPE JUICE

### Summary

The concentration of 5-oxymetilphurphurol in the grape juice and grape beverage of industrial production has been investigated depending on the storage period. With the increase of the storage period up to 1 year the contents of 5-oxymetilphurphurol rises for 4-6 times. In the experimental specimen stored more than 2 years (26 months) the contents of oxymetilphurphurol exceeds the fixed norm for 8-20 times and reaches maximum quantity of 204.2 mg/l.