

## КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЕГО РОЛЬ В ИЗУЧЕНИИ ПРОЦЕССОВ НЕФЕРМЕНТАТИВНОГО ПОТЕМНЕНИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

К.В. Севодина, Г.И. Севодина

*Рассматривается проблема влияния реакции Майяра на процессы производства и хранения пищевых продуктов. Описаны подходы к исследованию процессов, протекающих в пищевых системах методом кинетического моделирования. Приводятся примеры применения математических моделей для прогнозирования сроков хранения, контроля качества и идентификации ряда пищевых продуктов.*

*Ключевые слова: реакция Майяра, покоричневение, кинетическое моделирование, прогнозирование сроков хранения пищевых продуктов.*

### ВВЕДЕНИЕ

Многие химические соединения, образующиеся в пищевых продуктах при их нагревании или продолжительном хранении, являются продуктами реакции Майяра. Под этим термином принято понимать все трансформации, происходящие со свободными и белково-связанными аминокислотами и сахарами, существенно влияющими на органолептические характеристики и пищевую ценность продуктов.

В результате протекания реакций этого типа в пищевых продуктах образуются вещества как улучшающие качество продуктов за счет образования антиоксидантов, так и вещества, обладающие ограниченным токсическим (мутагенным) действием.

Одним из наиболее очевидных негативных последствий реакции Майяра в пищевых продуктах является уменьшение питательной ценности белков и снижение уровня безопасности пищи за счет накопления отдельных компонентов, таких как, например, оксиметилфурфурол.

Известно, что реакция Майяра является сложной реакцией, протекающей в несколько стадий с образованием и распадом промежуточных продуктов и соединений, поэтому на сегодняшний день механизм реакции недостаточно хорошо изучен. Наиболее подробная схема реакции впервые была предложена Ходжем [1]. С тех пор сведения о реакции постоянно дополняются и уточняются различными исследователями [2-4].

Маурон [5] разделил реакцию Майяра на три стадии: начальную, основную и конечную. Первая характеризуется химически четким стадиям, без покоричневения, изменения цвета и т.д., на второй происходит большое

количество реакций, приводящих к заключительной стадии формирования нерастворимых коричневых полимеров (меланоидинов).

Наиболее важными факторами, влияющими на реакцию Майяра, являются структура вовлеченных в реакцию аминокислот и сахаров, температура, значение рН и активность воды. В совокупности сложных процессов, протекающих при этой реакции, эти факторы различным образом воздействуют на характеристики пищевых продуктов, в том числе на вкус и аромат и их можно рассматривать как переменные процесса.

В этой связи возрастает интерес к кинетическому моделированию изменений, происходящих в пищевых продуктах. Оно может быть применимо к химическим или органолептическим изменениям в пище (например, цвет как функция времени и температуры). Если известна зависимость скорости протекания реакции от температуры, то её можно описать математически и прогнозировать во времени.

### ОСНОВНЫЕ ПОДХОДЫ К КИНЕТИЧЕСКОМУ МОДЕЛИРОВАНИЮ

В настоящее время применяется два подхода к кинетическому моделированию процессов, связанных с производством и хранением продуктов.

В первом подходе математическая модель основана на знании механизма реакции, или, по крайней мере, на предполагаемом механизме реакции, который впоследствии может быть подтвержден или опровергнут с помощью опытных данных. Определив состав основных и промежуточных компонентов, стадии и направления реакций, составляется система дифференциальных уравнений по

## КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЕГО РОЛЬ В ИЗУЧЕНИИ ПРОЦЕССОВ НЕФЕРМЕНТАТИВНОГО ПОТЕМНЕНИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

каждому веществу с учетом влияния параметров процесса, прежде всего, температуры. Эта система уравнений представляет собой материальный баланс по рассматриваемым компонентам.

Полученную систему обыкновенных дифференциальных уравнений можно решить затем методами численного интегрирования и проводить вычислительные эксперименты на модели при различных условиях. Примеры кинетического моделирования реакции Майяра для системы глюкоза-глицин приведены в статье [6]. Там же описаны методы проверки адекватности модели.

В большинстве случаев механизм реакции Майяра является слишком сложным или неизученным вовсе, поэтому применение описанного выше подхода к моделированию становится невозможным.

Второй подход основан на применении формального уравнения кинетики для переменной, связанной с качеством пищевого продукта. Такой переменной может выступать концентрация какого-либо компонента, цвет или составляющая хроматической характеристики. Такие показатели, как вкус и запах продукта плохо поддаются инструментальному измерению и относятся к качественным органолептическим показателям.

Кинетический метод – это весьма упрощенный взгляд на механизм, потому что основывается только на суммарной скорости всех стадий реакции.

Ван Бокел и Валстра [7] подробно описали принцип кинетического моделирования применительно к пищевым продуктам.

Из общего закона скорости реакции следует, что расход компонента (в закрытой системе с одним реагирующим компонентом) описывается уравнением

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n, \quad (1)$$

где  $k$  – кажущаяся константа скорости реакции;  $n$  – кажущийся порядок реакции, обычно  $0 \leq n \leq 2$ .

Интегрируя дифференциальное уравнение в соответствии с выбранным порядком по времени, получим для реакции нулевого порядка

$$[A] = [A]_0 - kt, \quad (2)$$

для реакции первого порядка

$$[A] = [A]_0 \exp(-kt), \quad (3)$$

для реакции второго порядка

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt. \quad (4)$$

В большинстве опубликованных работ рассматриваются реакции первого порядка,

хотя общим случаем являются реакции нулевого, первого и дробного порядков.

Поскольку речь идет не о кинетике реакции, а о формализованном описании изменения интересующей характеристики во времени аналогично уравнениям кинетики, придется говорить не о порядке реакции, а о кажущемся порядке, который определяется из математической модели путем обработки экспериментальных данных. Он не несет информации о механизме реакции.

В сложной реакции, наподобие реакции Майяра, наблюдаемая константа скорости  $k$  отражает комбинацию констант скоростей элементарных реакций, поэтому она также называется кажущейся константой.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

В проводимых нами экспериментальных исследованиях на ряде пищевых продуктов [8-11] в качестве контролируемого параметра применяли интенсивность окраски как одной из составляющих хроматической характеристики. Экспериментально отмечено, что процесс изменения окраски продукта тесно связан со сроком хранения, к тому же этот параметр легко поддается инструментальному определению. Следовательно, процесс производства и хранения ряда продуктов можно контролировать с помощью этой хроматической характеристики.

В качестве объектов исследования использовали яблочный уксус, полученный из яблочного виноматериала, осветленный облепиховый сок (ООС) и осветленный облепиховый виноматериал (ООВ). В качестве контрольных принимали образцы без корректировки состава, хранившиеся в стандартных условиях ( $18 \pm 2$  °С), остальные подвергали экспериментальному хранению при повышенных температурах.

Исследуемые образцы ООС и ООВ также подвергали демееталлизации. Таким образом предполагалось установить влияние концентрации ионов железа на протекание процесса покоричневения и его интенсивность. С этой целью образцы ООС обрабатывали тремя реагентами, обычно применяемыми для демееталлизации: трилоном Б, желтой кровяной солью и термоксидом ЗА [10], а образцы ООВ – только термоксидом ЗА.

### ОБОБЩЕНИЕ И ВЫВОДЫ

При изучении изменения хроматических характеристик яблочного уксуса в процессе хранения было установлено, что наиболее

приемлемым показателем для исследования процесса покоричневения является интенсивность окраски. Математическая обработка опытных данных позволила установить кажущиеся порядки и кажущиеся константы скоростей в кинетических моделях, а также получить расчетные формулы для расчета срока хранения по выбранному показателю [8]. Далее нами была проведена проверка пригодности полученных кинетических моделей для идентификации яблочных уксусов других производителей [9]. В результате был сделан вывод о достоверности и воспроизводимости представленной методики идентификации уксусов из пищевого сырья и возможности ее применения для проведения экспертизы.

Позже мы изучали процесс покоричневения на образцах ООС и ООВ. Аналогичным образом были получены кинетические модели, которые позволили прогнозировать сроки хранения этих продуктов переработки облепихи. Также было установлено, что удаление ионов железа является эффективным способом продления срока хранения за счет снижения интенсивности протекания процесса покоричневения. Наилучшие результаты были получены в результате обработки образцов ионообменным сорбентом – термоксидом ЗА. Его применение позволяет увеличить срок хранения в 2-2,5 раза.

Таким образом вычислительные эксперименты на моделях дают возможность прогнозировать сроки хранения, идентифицировать продукты по сроку хранения и контролировать их качество.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hodge, J.E. // J. Agric. Food Chem. – 1953. – 1. – P. 928-943.
2. McWeeny D.J., Knowels M.E., Hearne J.F. // J. Agric. Food Chem. – 1974. – 25. – P. 735-746.
3. Fujimaki M., Namiki M., Kato H. // Developments in food science. – 1986. – P. 13.
4. Tressl R., Nittka C., Kersten E. // J. Agric. Food Chem. – 1995. – 43. – P. 1163-1169.
5. Ikan, R. The Maillard Reaction. New York: John Wiley&sons Ltd, 1996. – 226.
6. I Sara.F.S., Wim M.F.. // Trends in food science & technology. – 2001. – 11. – P. 364-373.
7. Van Boekel M.A.J.S., Walstra P. // Heat-induced changes in milk. – 1995. – P.22-50.
8. Севодина К.В., Верещагин А.Л. // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2008. – № 6. – С. 59–62.
9. Севодина К.В., Верещагин А.Л. // Виноделие и виноградарство. – 2008. – № 1. – С. 22–23.
10. Чумичев А.И., Севодина К.В., Верещагин А.Л., Баташов Е.С., Севодин В.П. // Пиво и напитки. – 2010. – № 1. – С. 20–22.
11. Чумичев А.И., Севодина К.В., Рожнов Е.Д., Баташов Е.С., Севодин В.П. // Виноделие и виноградарство. – 2011. – № 2. – С. 28–29.

УДК 547.793.2

## ПРИМЕНЕНИЕ АЦЕТАЛЕЙ В СИНТЕЗЕ ПРОИЗВОДНЫХ 1,5-ДИАМИНОТЕТРАЗОЛА

А.В. Сысоев, Ю.В. Мороженко, Н.И. Попок

*Большое внимание в современных исследованиях уделяется соединениям, содержащим азазетероциклы. В то же время, конденсация их аминопроизводных с альдегидами изучена недостаточно глубоко, хотя ее продукты могут представлять определенную ценность для ряда прикладных областей науки. Данная работа расширяет границы применения карбонильных соединений в этой реакции, благодаря использованию их ацетальных производных.*

*Ключевые слова: конденсация, тетразолы, ацетали, 1,4-циклоприсоединение, окислительная дегидродимеризация.*

Несомненные достижения в химии тетразолов в последние десятилетия в значительной степени связаны с широким применением этих соединений в качестве ингибиторов коррозии, средств защиты растений, реагентов в аналитической химии, материалов для фотохимии. Они с успехом исполь-

зуются в газогенерирующих составах и высокоэнергетических материалах [1]. Значительные результаты были получены при создании новых лекарственных препаратов, таких например, как лозартан, являющийся гипотензивным средством [2]. Исследования показали, что тетразольные аналоги азидотимиди-