

ELIZA KOSTYRA

INTERAKCJE SUBSTANCJI SMAKOWYCH I ZAPACHOWYCH ZE SKŁADNIKAMI ŻYWNOŚCI – ASPEKTY FIZYKOCHEMICZNE

Streszczenie

W artykule dokonano przeglądu piśmiennictwa na temat wpływu różnych składników żywności, a także układów dwufazowych (emulsji) na uwalnianie się sensorycznie aktywnych związków lotnych i nielotnych oraz ich dostępność dla receptorów węchu i smaku. Dostępność ta zależy z jednej strony od właściwości hydrofilowych i hydrofobowych substancji lotnych, z drugiej zaś od zawartości, struktury i właściwości lipidów, polisacharydów oraz białek. Lipidy wpływają na ilościową, jakościową i czasową percepcję substancji lotnych i nielotnych, modyfikując aromat i smakowość produktu. Polisacharydy wiążą sensorycznie aktywne substancje oraz tworzą z nimi kompleksy inkluzyjne, obniżając ich prężność par w przestrzeni nad próbką. Natomiast pomiędzy białkami i substancjami zapachowymi zachodzą dwa typy oddziaływań: adsorpcja odwracalna poprzez siły van der Waalsa oraz reakcje chemiczne poprzez wiązania kowalencyjne i elektrostatyczne. Pomimo licznych prac dotyczących interakcji substancji sensorycznie aktywnych z matrycą produktu, wiele istotnych szczegółów pozostaje w sferze hipotez.

Słowa kluczowe: interakcje, lipidy, polisacharydy, białka, układy dwufazowe, sensorycznie aktywne substancje lotne i nielotne.

Wprowadzenie

Problem interakcji dodatków aromatyzujących ze składnikami produktu oraz ich wpływ na ostateczny efekt aromatyzujący jest od lat przedmiotem rozważań teoretycznych i badań eksperymentalnych. Dotyczą one zarówno fizycznej strony uwalniania się substancji lotnych z produktu (ang. flavour release), przez co stają się one dostępne dla receptorów węchowych, jak i różnych rozwiązań aparaturowych do instrumentalnych pomiarów ilości uwalnianych aktywnych sensorycznie związków lotnych i ich chemicznej identyfikacji. Odnoszą się one także do psychofizycznych aspektów percepcji zapachu drogą orto- lub retronosową oraz relacji: stężenie bodźca zapachowego/intensywność wrażenia i wpływu na nią rodzaju oraz stężenia medium

Dr inż. E. Kostyra, Katedra Dietetyki i Żywności Funkcjonalnej, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159C, 02-776 Warszawa

(albo matrycy), w której bodziec zapachowy/smakowy występuje. Jako „matrycę odniesienia” traktuje się zwykle wodę destylowaną.

Wpływ lipidów na uwalnianie związków lotnych z żywności

Tłuszcz odgrywa szczególną i wielostronną rolę w percepcji sensorycznej żywności: wpływa na uczucie „pełni” (ang. moutfeel/richness) smakowitości, jest „zbiornikiem” oraz prekursorem wielu substancji zapachowych, maskuje obce zapachy (ang. off-flavours), kształtuje smakowitość i teksturę produktów oraz wpływa na uwalnianie substancji zapachowych z produktów [12, 17, 20]. Według Plug i Haring [39], tłuszcz wpływa na ilościową, jakościową oraz czasową (ang. temporal) percepcję zarówno substancji lotnych (zapachowych), jak i nielotnych (smakowych), w sposób bardzo kompleksowy modyfikując aromat i smakowitość produktu.

Tłuszcz jest rozpuszczalnikiem wielu substancji zapachowych oraz powoduje obniżenie prężności par substancji w zależności od ich właściwości chemicznych [7, 8, 41].

De Ross [12] sformułował hipotezy uwalniania substancji zapachowych z układów prostych (wodnych) i bardziej złożonych (dwufazowych). Według niego substancja wprowadzona do wody i doprowadzona do równowagi pomiędzy wodą i powietrzem w zamkniętym układzie rozmieszcza się między tymi fazami zgodnie ze współczynnikiem podziału powietrze/woda (P_{pw}):

$$P_{pw} = C_p/C_w,$$

gdzie C_p i C_w – stężenia substancji zapachowej w powietrzu i wodzie [g/l].

Opisany stosunek jest miarą *lotności* danej substancji zapachowej rozpuszczonej lub zdyspergowanej w wodzie.

Natomiast substancja smakowo-zapachowa wprowadzona do układu dwufazowego, jakim jest emulsja (faza wodna i tłuszczowa), zachowuje się inaczej i rozmieszcza się w 3 fazach: wodnej, tłuszczowej i powietrznej. Po osiągnięciu równowagi w zamkniętym układzie substancja zapachowa rozmieszcza się pomiędzy fazą wodną i tłuszczową zgodnie ze współczynnikiem podziału olej/woda (P_{ow}):

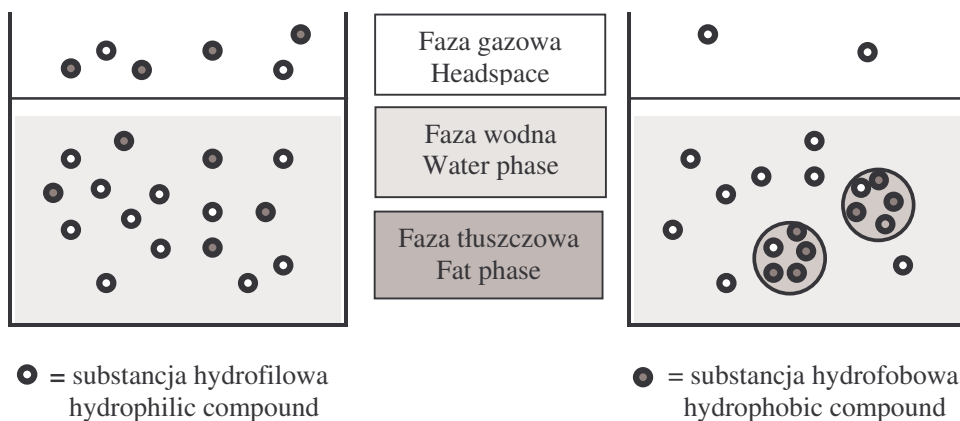
$$P_{ow} = C_o/C_w,$$

gdzie: C_o i C_w – stężenia substancji zapachowej w oleju i wodzie [g/l].

Wyższy współczynnik P_{ow} charakteryzuje substancję wykazującą większe właściwości lipofilowe (hydrofobowe) [12].

Według de Rossa [12], wpływ tłuszczu zemulgowanego w wodzie na stężenie substancji zapachowej w przestrzeni nad próbką, czyli jej prężność par w fazie gazowej (ang. headspace), zależy od charakteru hydrofilowego bądź hydrofobowego substancji lotnej, jak i od zawartości tłuszczu w układzie woda/tłuszcz (rys. 1). W przestrzeni nad próbką produktu niezawierającego tłuszczu (0%, jogurt pitny), stężenie lipofilowych związków jest dość wysokie. Natomiast w jogurcie pitnym zawierającym 3,5% tłuszczu lipofilowy związek znajduje się głównie w fazie

tłuszczowej i wykazuje niskie stężenie w fazie wodnej oraz gazowej (powietrznej) i w konsekwencji wpływa na niską wyczuwalność zapachu [12].



Rys. 1. Wpływ tłuszczu na „headspace”¹ substancji lotnych w emulsji [12].

Fig. 1. The effect of fat on the headspace of volatiles in emulsion [12].

Zazwyczaj bardzo małe ilości oleju (1%) dodane do układu wodnego znacząco obniżają prężność par lipofilowej substancji zapachowej w przestrzeni nad próbką [29]. Potwierdziły to również badania przeprowadzone przez Schirle-Keller i wsp. [41], w których określano wpływ zawartości tłuszczu (0, 0,1, 1, 2, 5, 10 i 20%) na uwalnianie substancji lipofilowych (limonenu i etyloheptanoatu) oraz hydrofilowych (diacetylu i propanolu) przy użyciu metody statycznego pomiaru „headspace” połączonego z chromatografią gazową. Badania wykazały, że ilość substancji lipofilowych w przestrzeni nad próbką była uzależniona od zawartości oleju i już przy 1% zawartości tłuszczu zaobserwowano znaczne obniżenie prężności par limonenu i etyloheptanoatu, które pogłębiało się wraz z zawartością tłuszczu. Natomiast prężność par związków hydrofilowych (diacetylu) w znacznie mniejszym stopniu zależała od procentowego udziału fazy olejowej i zmniejszała się dopiero przy 5% udziale fazy tłuszczowej oraz w większym stopniu przy 10 i 20% udziale fazy tłuszczowej. Niewielkie zmiany w „headspace” wraz z poziomem tłuszczu zaobserwowano także w odniesieniu do propanolu, wykazującego większe właściwości hydrofilowe niż diacetyl [41].

Według Matheis [29], triacyloglicerole obniżają prężność par lipofilowych związków zapachowych, podwyższając ich progi wyczuwalności, co powoduje

¹ W dalszej części artykułu używany będzie termin angielski „headspace” oznaczający stężenie substancji zapachowej w przestrzeni nad próbką

konieczność stosowania wyższych stężeń substancji zapachowych w celu osiągnięcia określonej intensywności zapachu. Jest to bardzo ważne oddziaływanie, ponieważ większość związków zapachowych wykazuje charakter lipofilowy. Wśród czynników wpływających na podniesienie progu wyczuwalności substancji lotnych wymienia się także rodzaj i fizyczne właściwości tłuszczu, takie jak:

- długość łańcucha kwasów tłuszczowych – wzrost długości łańcucha kwasów tłuszczowych powoduje mniejszy wpływ na zwiększenie progu wyczuwalności związku,
- wzrost stopnia nienasycenia tłuszczu,
- punkt mięknięcia i topnienia – oleje w większym stopniu podnoszą próg wyczuwalności niż tłuszcze stałe,
- temperaturę – szczególnie, jeśli jest ona bliska punktowi topnienia tłuszczu.

Wendin i wsp. [45] badali wpływ poziomu tłuszczu (0,1 i 4,2%) na właściwości sensoryczne (wyróżniki zapachu, smaku i tekstury) ukwaszonego mleka aromatyzowanego substancjami wykazującymi charakter polarny (maltol) i niepolarny (maślan metylu). Stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości tłuszczu w ukwaszonym mleku z dodatkiem maltolu wzrastała intensywność zapachu i smaku maltolu, malało natężenie zapachu kwaśnego i nie zmieniała się intensywność smaku kwaśnego, słodkiego i wrażenia „ostrości”. Natomiast nie zaobserwowano wpływu poziomu tłuszczu na zmiany profilu sensorycznego mleka z dodatkiem maślanu metylu. Przy wyższej zawartości tłuszczu i aromatyzacji maltolem stwierdzono wyższe sensorycznie wrażenie gęstości mleka, a przy aromatyzacji maślanem wyższą gładkość mleka.

Bennett [4] i Hegenbart [18] sformułowali hipotezę uwalniania substancji lotnych w czasie (na podstawie badań metodą Time–Intensity) z produktów niezawierających i zawierających tłuszcz. Według tych autorów uwalnianie związków lotnych z produktów niezawierających tłuszczu i ich percepcja powinna być szybsza i trwać krócej niż w produktach zawierających tłuszcz, w których uwalnianie związków powinno przebiegać wolniej, a wrażenie trwać dłużej.

Brauss i wsp. [6] przeprowadzili badania instrumentalne (stosując jonizacyjną spektroskopię masową pod ciśnieniem atmosferycznym) i sensoryczne (metodą Time–Intensity) wpływu poziomu tłuszczu (0,2, 3,5, 10%) na czasowe aspekty uwalniania hydrofobowych substancji zapachowych (octanu trans-2-heksenylu, anetolu i terpinolu) z modelowych jogurtów. W badaniach instrumentalnych mierzono parametry I_{max} (maksymalna intensywność wrażenia) i T_{max} (czas do osiągnięcia maksimum intensywności), natomiast w analizach sensorycznych parametry T_o (czas opóźnienia do pojawienia się wrażenia), T_{max} , I_{max} , T_{end} (całkowity czas trwania wrażenia) i T_{plat} (czas trwania maksymalnej intensywności). Stwierdzono, że uwalnianie substancji lotnych z jogurtów niskotłuszczowych (0,2% tłuszczu) było

szybsze i charakteryzowało się wyższą intensywnością, ale trwało krócej niż w jogurtach o zawartości tłuszczu 3,5 i 10%. Zaobserwowano, że uwalnianie związków lotnych było zbliżone w jogurtach o zawartości tłuszczu 3,5 i 10%. Według wymienionych autorów, 3,5% poziom zawartości tłuszczu był wystarczający do działania tłuszczu jako „zbiornika” substancji lotnych; dalsze zwiększanie zawartości tłuszczu nie obniżało już uwalniania się substancji lotnych. W badaniach sensorycznych stwierdzono podobną zależność, przy czym istotne różnice zaobserwowano w parametrach T_o , I_{max} i T_{max} uwalniania się dwóch substancji (octanu heksenyli i terpinolu) w zależności od poziomu tłuszczu.

Wpływ polisacharydów na uwalnianie związków lotnych z żywności

Polisacharydy są szeroko stosowane jako dodatki funkcjonalne do żywności (w tym do produktów mięsnych) ze względu na ich właściwości zagęszczające lub żelujące już przy niskich stężeniach.

Polisacharydy, podobnie jak tłuszcze, obniżają prężność par substancji zapachowych. W literaturze podkreśla się, że odgrywają one mniejszą rolę w uwalnianiu substancji niż tłuszcze, ich oddziaływanie jest słabsze i zależy od struktury oraz właściwości polisacharydów [24].

Według wielu badaczy istotną przeszkodą w transporcie substancji zapachowych do fazy gazowej, powodującą obniżenie stężenia substancji lotnej w przestrzeni nad próbką, jest lepkość polisacharydów [14, 19, 37]. Chociaż mechanizm tego zjawiska nie jest dokładnie poznany, to uważa się, że przestrzenna struktura polisacharydów tworzy obszary lipofilowe, które przyłączają cząsteczki substancji lotnych [28, 39].

Zdaniem Kinsella [20], mniejsza ilość substancji zapachowych w „headspace” może być spowodowana zarówno wysoką lepkością matrycy (zagęstników), jak i interakcjami polegającymi na wiązaniu substancji przez matryce, ich adsorpcji, „zatrzymaniu” w mikroregionach cząsteczek matrycy, tworzeniu kompleksów i wiązań wodorowych pomiędzy substancjami i stosowanymi matrycami.

Próbowano ustalić, w jakim stopniu lepkość różnych zagęstników polisacharydowych wpływa na uwalnianie substancji zapachowych oraz jakie zależności zachodzą pomiędzy substancjami zapachowymi a tymi zagęstnikami.

Malkki i wsp. [27] przeprowadzili badania na wodnych roztworach różnych polisacharydów o takiej samej lepkości, w których wykazali, że różnice w uwalnianiu substancji zapachowych były spowodowane interakcjami polegającymi na wiązaniu substancji przez zagęstniki. Podobne zależności wykazano w innych badaniach, w których intensywność sensoryczna substancji zapachowej nie zależała od stężenia polisacharydowego zagęstnika (jego lepkości), ale od współdziałania związku zapachowego z zagęstnikiem (związania przez zagęstnik) [38].

Roberts i wsp. [40] badali wpływ dwóch poziomów lepkości i rodzaju zagęstnika

(sacharozy, gumy guar, karboksymetylocelulozy) na dynamiczne uwalnianie substancji zapachowych z modelowych roztworów o takiej samej lepkości. Badania przeprowadzono przy użyciu specjalnego aparatu symulującego warunki jamy ustnej w temp. 37°C. Stwierdzono, że zarówno rodzaj zagęstnika, jak i jego stężenie wpływały na zmniejszenie się substancji lotnych, zwłaszcza tych wykazujących charakter niepolarny.

W innej pracy określano wpływ polisacharydów (0,1% gumy ksantan, 0,3% gumy guar) na retencję substancji zapachowych: 0,9 ppm diacetylu (nota maślana), 0,4 ppm dwusiarczku diallilu (nota czosnkowa) i 7 ppm 1-okten-3-olu (nota grzybowa), wykorzystując do tego celu zarówno metody sensoryczne (metodę skalowania), jak i metody instrumentalne (analiza „headspace” i HPLC) [46]. Stwierdzono, że polisacharydy (guma guar > guma ksantan) wpływały na obniżenie (efekt maskowania) ogólnej intensywności zapachowej oraz natężenie noty czosnkowej w porównaniu z ich intensywnością w roztworach wodnych, traktowanych w doświadczeniu jako próbka porównawcza. Natomiast nie zaobserwowano takiego oddziaływania w przypadku pozostałych not: maślanej i grzybowej.

Identyczne zależności stwierdzono w wyniku pomiaru „headspace” analizowanych substancji. Zarówno guma guar, jak i guma ksantan zmniejszały uwalnianie substancji zapachowych (w największym stopniu dwusiarczku diallilu – ok. 50% obniżenie „headspace” w porównaniu z wodą). Autorzy podali, że przyczyną znacznego zmniejszenia „headspace” tego związku był jego najwyższy współczynnik podziału powietrze/woda, który decydował o jego wyższej lotności w wodzie i związaniu przez matrycę [46].

Badano eksperymentalnie i rozważano teoretycznie wpływ skrobi na wiązanie i uwalnianie przez nią substancji zapachowych. Uważa się, że wiązanie substancji zapachowych przez skrobię zachodzi na zasadzie tworzenia inkluzyjnych kompleksów z różnymi substancjami zapachowymi oraz interakcji związków polarnych z tymi substancjami [14, 28, 39, 43].

Kompleksy inkluzyjne definiuje się jako wynik współdziałania pomiędzy związkami, gdzie cząsteczka jednego związku wpasowuje się i jest otaczana przez rozgałęzioną strukturę cząsteczki innego związku [14]. W tego typu oddziaływaniach rolę „gospodarza” pełnią na ogół cząsteczki o dużych rozmiarach (skrobia), a „gościa” – cząsteczki o mniejszych rozmiarach (związki lotne). Pomiedzy „gospodarzem”, a „gościem” nie zachodzą żadne chemiczne interakcje, a przyłączenie ma charakter fizyczny – „dopasowywanie” obu związków wynika z interakcji hydrofobowych pomiędzy nimi. W połączeniach tego typu ważniejsze są rozmiary wnęki w strukturze cząsteczki „gospodarza” oraz wielkość i stereostruktura cząsteczki „gościa” (związku inkludowanego) niż jego charakter chemiczny.

Skrobia jako „gospodarz” tworzy struktury helikalne, w których grupy hydroksylowe znajdują się na zewnątrz heliksu, natomiast obszary hydrofobowe w

jego wnętrzu. Hydrofobowość wnętrza heliksu sprzyja powstawaniu kompleksów z lipofilowymi związkami zapachowymi [39, 43, 44]. Według tych autorów oddziaływanie skrobi na substancje zapachowe polega na „pułapkowaniu” (ang. entrapped) substancji wewnątrz heliksu amylozowego w wyniku wiązań hydrofobowych.

Skrobie charakteryzujące się niskim stężeniem amylozy lub zawierające wyłącznie amylopektynę (skrobia woskowa) wywierają mniejszy wpływ na adsorpcję substancji zapachowych w przeciwieństwie do skrobi o wyższej zawartości amylozy (jak np. skrobia ziemniaczana, kukurydziana) [44].

Interakcje polarne polegają na tworzeniu wiązań wodorowych pomiędzy grupami hydroksylowymi skrobi i substancji zapachowych [26].

Boutboul i wsp. [5] badali wpływ różnych matryc skrobiowych na retencję substancji aromatycznych (d-limonenu, etyloheksanoatu, octanal, 1-heksanolu) stosując IGC (inverse gas chromatography). Stwierdzili, że niezależnie od rodzaju skrobi i zawartości amylozy w skrobiach natywnych retencja substancji zapachowych wzrastała wraz z ich polarnością w następującej sekwencji: d-limonen < etyloheksanoate < octanal < 1-heksanol. Według tych autorów interakcje skrobi z substancjami aromatycznymi polegały na zjawisku adsorpcji wskutek tworzenia wiązań wodorowych, a nie na powstawaniu kompleksów inkluzyjnych.

Wpływ białek na uwalnianie związków lotnych z żywności

W literaturze podkreśla się, że istnieje wiele niezgodności dotyczących wiązania czy przyłączania substancji zapachowych przez białka. Ogólnie wymienia się dwa typy interakcji zachodzących pomiędzy białkami i substancjami zapachowymi: adsorpcję odwracalną (fizyczną) poprzez siły van der Waalsa oraz reakcje chemiczne poprzez wiązania kowalencyjne i elektrostatyczne [16]. W pierwszym przypadku siły oddziaływania są relatywnie słabsze, natomiast w drugim – tworzone są mocne (stabilne) wiązania chemiczne. Efekt tych interakcji zależy zarówno od struktury białek, jak i właściwości oraz struktury substancji zapachowych. Ponieważ efektu interakcji nie można dokładnie prześledzić w tak złożonym produkcie, jakim jest żywność, badania realizowane były na prostych układach modelowych [44].

Niektórzy badacze próbowali ustalić czy istnieją relacje pomiędzy molekularną strukturą substancji aromatyzujących a ich wiązaniem przez białka [1, 10, 11, 36]. Wykazano, że białka wiążą substancje lotne w różny sposób: węglowodory przez siły van der Waalsa, alkohole przez wiązania wodorowe, natomiast aldehydy częściowo nieodwracalnie (wiązania kowalencyjne) i częściowo odwracalnie. Zauważono, że w przypadku aldehydów interakcje są tak silne, że białka sojowe nie powinny być stosowane do produktów aromatyzowanych aldehydami.

Damodaran i Kinsella [9] badali interakcje pomiędzy substancjami karbonylowymi (2-heptanonem, 2-nonanonem i nonanalem) i roztworem wodnym albuminy wołowej (BSA), stosując metodę chromatografii gazowej. Wykazali oni wiązania natury hydrofobowej pomiędzy białkiem i ketonami, których wydajność wzrastała wraz z długością łańcucha węglowego ketonów. W innych pracach określano termodynamiczne efekty interakcji substancji karbonylowych z natywnym i zdenaturowanym białkiem sojowym w temp. 5, 25 i 45°C, wykorzystując dializę równowagową. Stwierdzono, że interakcje pomiędzy karbonyłami i białkiem sojowym były relatywnie słabe i odwracalne, natomiast zdolność wiązania substancji przez białko było identyczne w temp. 25 i 45°C oraz niższe w 5°C [10]. W badaniach przeprowadzonych przez Li i wsp. [25] zauważono, że z obniżeniem temperatury z 12 do 4°C następuje wzrost liczby miejsc wiążących wanilinę przez kazeinę, białko serwatki i białko sojowe.

Damodaran i Kinsella [11], badając interakcje natywnych białek (sojowych, albuminy wołowej, aktomiozyny rybniej) z wybranymi substancjami zapachowymi (aldehydami i ketonami), stwierdzili, że białka wykazywały różny stopień hydrofobowego wiązania tych substancji (albumina wołowa > białko sojowe > aktomiozyna rybia).

W innych badaniach stwierdzono, że niewielki poziom białek (0,5% albuminy wołowej i albuminy jaja kurzego) w wodzie powoduje dość duże zmniejszenie lotności substancji zapachowej (diacetylu), która zwiększa się wraz ze wzrastającym stężeniem białka [22].

Wśród czynników wpływających na konformację cząsteczki białka (rozdziel obszarów hydrofilowych i hydrofobowych, kształt, struktura) i wiązanie przez nią substancji zapachowych wymienia się zawartość innych składników żywności, a także pH, temperaturę i czas. Białka charakteryzujące się dużą powierzchnią hydrofobową w większym stopniu oddziałują (wiążą) na substancje zapachowe poprzez interakcje hydrofobowe niż białka o małej powierzchni hydrofobowej [16].

Uważa się, że podczas denaturacji białek pod wpływem ogrzewania dochodzi do zwiększenia dostępności miejsc hydrofobowych wiążących substancje niepolarne i obniżenia ich prężności par w przestrzeni nad próbką [16].

Mills i Solms [33] badali wpływ pH (4,66 i 6,89) i temperatury (25, 36 i 50°C) na wiązanie heptanal i 2-nonanonu przez częściowo zdenaturowane białko serwatki. Wykazali oni, że wraz z redukcją pH zmniejszało się wiązanie heptanal i wzrastało 2-nonanonu. Natomiast przy wzroście temp. z 25 do 50°C odnotowano wzrost wiązania heptanal przez białka i brak takiego oddziaływania w przypadku 2-nonanonu. Badacze stwierdzili, że w temp. 25°C i środowisku o pH 6,89 następowało nieodwracalne wiązanie heptanal z białkiem. Zjawisko to pogłębiało się wraz ze

wzrostem temperatury i stężeniem heptanal; w temp. 50°C był on w 90% związany przez białko nieodwracalnie.

Podobne zależności stwierdzono w innych badaniach dotyczących wpływu natywnego i zdenaturowanego w różnym stopniu (81, 84 i 95°C) białka bobiku na wiązanie waniliny. Przy zwiększającym się stężeniu białka (1, 2,5, 5 i 10%) ilość związanej waniliny wzrastała proporcjonalnie do jej stężenia. Częściowa lub całkowita denaturacja białka wpłynęła wyraźnie na większą procentową ilość związanej waniliny. Na podstawie badań sensorycznych stwierdzono, że intensywność zapachu waniliowego była proporcjonalna do ilości wolnej, niezwiązanej waniliny przez białko [34, 35].

Uwalnianie sensorycznie aktywnych substancji lotnych i nielotnych z emulsji

Emulsje typu o/w oraz w/o są często występującymi układami w żywności. Przykładem pierwszego typu emulsji są produkty takie, jak: mleko, śmietana, majonezy, sosy sałatkowe, lody i sery topione, a drugiego – masło, margaryny i tłuszcze mieszane.

W literaturze można spotkać informacje nt. prac eksperymentalnych, dotyczących uwalniania substancji lotnych lub smakowych z emulsji różniących się zawartością tłuszczu, rodzajem stosowanych zamienników tłuszczu i dodatkiem substancji lotnych i/lub smakowych oraz wpływem typu emulsji (o/w, w/o) na percepcję substancji aromatyzujących.

De Vor [13] przeprowadził badania wpływu zawartości tłuszczu (3 i 10%) na jakość sensoryczną (smak słodki, „kremowy”, „waniliowy”, „mleczny”, „karmelowy” i „maślany”) lodów waniliowych. Intensywność wszystkich wyróżników, za wyjątkiem smaku „waniliowego”) była niższa w lodach niskotłuszczowych, natomiast natężenie smaku „waniliowego” nie zależało od zawartości tłuszczu w lodach i utrzymywało się na zbliżonym poziomie w wersji lodów niskotłuszczowych i o normalnej zawartości tłuszczu.

W innej pracy badano zmiany intensywności smaku słonego, słodkiego, kwaśnego oraz „tymiankowego” i „chrzanowego” w emulsjach typu majonezu o zawartości tłuszczu w granicach 40–70%, do których dodawano wzrastające ilości NaCl (0,0–4,5 g/kg), sacharozy (0,0–10,0 g/kg), kwasu cytrynowego (0,0–6,0 g/kg) oraz stosowano 6 poziomów olejku tymiankowego i 4 poziomy olejku chrzanowego [3]. Do stabilizacji emulsji o różnej zawartości tłuszczu (40, 50 i 60%) użyto gumy guar. Stwierdzono, że redukcja zawartości oleju i jednocześnie dodatek gumy guar do emulsji powodował zmniejszenie intensywności smaku słonego, słodkiego i kwaśnego, natomiast nie wpływał na natężenie wyróżników: „tymiankowego” i „chrzanowego”.

Wyniki te pozostają w sprzeczności z uzyskanymi wcześniej przez Shamila i wsp. [42] w badaniach (metodą profilową i Time–Intensity) uwalniania się i percepcji

wrażeń smakowych z wybranych produktów (sery, sosy sałatkowe) o normalnej i obniżonej zawartości tłuszczu. Wykazano, że zmniejszenie zawartości tłuszczu wpłynęło na wzrost intensywności wrażeń smakowych (goryczy i kwaśności) za wyjątkiem wrażenia słoności oraz wzrost wrażeń ostrości i pieczenia. Autorzy podali, że częściowym wyjaśnieniem otrzymanych wyników mogą być: fizykochemiczne właściwości substancji smakowo-zapachowych (charakter hydrofobowy lub hydrofilowy) oraz ich rozkład w fazie wodnej i tłuszczowej produktu. Zmniejszenie zawartości tłuszczu w serze wpłynęło prawdopodobnie na wzrost np. wrażenia goryczy, pod wpływem zwiększenia stężenia w fazie tłuszczowej substancji wywołujących uczucie smaku gorzkiego, które wykazują charakter hydrofobowy, natomiast zmniejszenie wrażenia słoności mogło być spowodowane charakterem jonowym soli i powinowactwem do wody.

W innej pracy określano metodą Time–Intensity wpływ dodatku oleju canola (0, 6,75 i 13%) i olejku czosnkowego (0,12, 0,36 i 0,6%) do sosów sałatkowych na intensywność i przebieg czasowy wrażenia „czosnkowego”, „pieprzowego” i słonego [15]. Stwierdzono, że czas do osiągnięcia maksymalnej intensywności wrażenia (T_{max}) i całkowity czas jego trwania (T_{tot}) nie zależał od zawartości tłuszczu w sosach; zaobserwowano natomiast wyższą maksymalną intensywność wrażenia (I_{max}) do noty „czosnkowej” i „pieprzowej” oraz większe całkowite pole powierzchni pod krzywą (T_{integ}) tych wyróżników w sosach o obniżonej zawartości tłuszczu. Wszystkie parametry T–I słoności były zbliżone, niezależnie od poziomu tłuszczu oraz dodatku olejku.

Mialon i Ebeler [32] wykorzystali metodę T–I do badań wpływu interakcji lotnych substancji polarnych (wanilina) i niepolarnych (limonen) z matrycą – emulsją o/w na percepcję ich zapachu drogą retronosową. Badania przeprowadzono na emulsjach o zawartości tłuszczu (oleju): 0% (woda), 10 i 50%, z dodatkiem emulgatora (Tween 60). Stwierdzono zbliżone wartości parametrów T_{max} i I_{max} w emulsjach aromatyzowanych waniliną, niezależnie od zawartości tłuszczu, oraz nieznaczny wzrost całkowitego czasu trwania wrażenia (T_{tot}) wraz z udziałem tłuszczu w emulsjach. Natomiast maksymalna intensywność wrażenia (I_{max}) drugiego związku – limonenu (niepolarnego) malała wraz ze wzrostem tłuszczu w emulsjach, a intensywność pozostałych parametrów (T_{max} , T_{tot}) nie zmieniała się wraz ze zmianą jego udziału. Według autorów, zmniejszenie I_{max} limonenu, wraz ze wzrostem zawartości tłuszczu w emulsjach, mogło wynikać z mniejszej ilości tego związku w fazie gazowej jamy ustnej i ślinie oraz utrudnioną jego dyfuzją na skutek wzrostu lepkości emulsji.

Overbosch i wsp. [37] założyli w teoretycznym modelu, że uwalnianie związków lotnych z emulsji o/w i w/o powinno być identyczne. Na podstawie przeprowadzonych badań eksperymentalnych wykazano jednak, że szybkość uwalniania diacetylu i jego

ilość przechodząca do fazy gazowej („headspace”) była 2 razy większa z emulsji o/w niż w/o.

W innych badaniach określano w emulsjach o/w i w/o (o 50% zawartości tłuszczu) z dodatkiem różnych stężeń sacharozy, NaCl i kwasu cytrynowego intensywność wrażeń smakowych – słodkiego, słonego i kwaśnego oraz wrażenia lepkości [2]. Nie stwierdzono wpływu rodzaju emulsji na postrzeganie wrażeń smakowych oraz zmian nachylenia krzywych charakteryzujących zależność: stężenie bodźca/intensywność wrażenia. Natomiast dodatek NaCl i kwasu cytrynowego do emulsji spowodował wzrost ich lepkości; efekt ten był bardziej widoczny w emulsji o/w.

W literaturze są również publikacje dotyczące teoretycznych podstaw mechanizmu uwalniania się substancji w jamie ustnej. McNulty i Karel [31] przedstawili modele uwalniania substancji lotnych z emulsji o/w zachodzące w jamie ustnej zakładając, że: 1) substancja lotna jest przenoszona z oleju do wody, kiedy równowaga międzyfazowa jest zakłócona przez rozcieńczenie śliną pobranej porcji emulsji i 2) tylko stężenie tych substancji w fazie wodnej stymuluje percepcję. Zgodnie z modelem uwalniania substancji zapachowych z emulsji w jamie ustnej, percepcja substancji zapachowej obecnej w fazie olejowej zachodzi pod wpływem jej uwalniania oraz przechodzenia do fazy wodnej (śliny) i podlega wtedy takim samym zjawiskom, jak substancje obecne w fazie wodnej (wiązaniami wodorowym, tworzenia soli, dimeryzacji).

Szybkość uwalniania się substancji zapachowych z emulsji zależy nie tylko od ich właściwości fizykochemicznych, ale także od czynników takich, jak: objętość jednorazowo pobieranej próbki, czasu mastyfikacji (rozdrabniania) próbki i mieszania jej ze śliną oraz ogólnego czasu przebywania ocenianej próbki w jamie ustnej [30].

Podsumowanie

Z dokonanego przeglądu literatury wynika, że jakkolwiek przeprowadzono wiele badań na temat współdziałania składników aromatyzujących i smakowych z różnymi matrycami, to wiele elementów dotyczących mechanizmów tego procesu i jego efektów sensorycznych pozostaje nadal w sferze hipotez, a nowe badania eksperymentalne skłaniają do ich weryfikacji.

Podkreśla się, że śledzenie interakcji w tak złożonym układzie jak żywność jest bardzo trudne. Zastosowanie w miarę prostych układów modelowych umożliwiłoby poznanie i wyjaśnienie różnego rodzaju oddziaływań, a wyniki jakie uzyskuje się z tego typu badań, prowadzonych w kontrolowanych warunkach, dają ogólną wiedzę o istniejących zależnościach i czynnikach zmienności, które powinny być uwzględniane przy opracowywaniu różnych produktów [23].

Rozpatrując efekty interakcji matryc żywnościowych z dodatkami aromatyzującymi należy pamiętać, że nie ograniczają się one jedynie do zjawisk

chemicznych i/lub fizycznych. Zachodzą one także w procesie integracji odbieranych jednostkowych wrażeń w obrębie aparatu zmysłowego człowieka i uczestniczą w powstawaniu zintegrowanych i świadomych wrażeń sensorycznych, jakich dostarcza nam różnorodna żywność. Wrażenia te należą do priorytetowych czynników decydujących o wyborze i akceptacji żywności przez konsumentów.

Literatura

- [1] Aspelund T.G., Wilson L.A.: Adsorption of off-flavor compounds onto soy protein: A thermodynamic study. *J. Agric. Food Chem.*, 1983, **31**, 539-545.
- [2] Baryłko-Pikielna N., Martin A., Mela D.J.: Perception of taste and viscosity of oil-in-water and water-in-oil emulsion. *J. Food Sci.*, 1994, **59** (6), 1318-1321.
- [3] Baryłko-Pikielna N., Szczecińska A.: Taste and flavour perception in mayonnaise-type emulsion of various fat level. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 1994, **3/44**, 57-70.
- [4] Bennett C.: Formulating low-fat foods with good taste. *Cereal Foods World*, 1992, **37**, 429-432.
- [5] Boutboul A., Giampaoli P., Feigenbaum A., Ducruet V.: Influence of the nature and treatment of starch on aroma retention. *Carbohydr. Polym.*, 2002, **47**, 73-82.
- [6] Brauss M.S., Linforth R.S.T., Cayeux I., Harvey B., Taylor A.J.: Altering the fat content affects flavor release in a model yogurt. *J. Agric. Food Chem.*, 1999, **47**, 2055-2059.
- [7] Buttery R.G., Guadagni D.G., Ling L.C.: Flavor compounds: volatiles in vegetable oil and oil-water mixtures. Estimation of odor thresholds. *J. Agric. Food Chem.*, 1973, **17**, 681-685.
- [8] Buttery R.G., Bomben J.L., Guadagni D.G., Ling L.C.: Some considerations of the volatilities of organic flavor compounds in foods. *J. Agric. Food Chem.*, 1971, **19**, 1045-1048.
- [9] Damodaran S., Kinsella J.E.: Flavor protein interaction. Binding of carbonyls to bovine serum albumin: thermodynamic and conformational effects. *J. Agric. Food Chem.*, 1980, **28** (3), 567-571.
- [10] Damodaran S., Kinsella J.E.: Interaction of carbonyls with soy protein: thermodynamic effects. *J. Agric. Food Chem.*, 1981, **29** (96), 1249-1253.
- [11] Damodaran S., Kinsella J.E.: Interaction of carbonyls with soy protein: Conformational effects. *J. Agric. Food Chem.*, 1981, **29** (96), 1253-1257.
- [12] De Ross K.B.: How lipids influence food flavor. *Food Technol.*, 1997, **51**, **1**, 60-62.
- [13] De Vor H.: Flavours and functional ingredients for low calorie foods. *Food Ingredients Europe Conference Proc.*, 1989, p. 214.
- [14] Godshall M.A.: How carbohydrates influence flavor. *Food Technol.*, 1997, **51**, **1**, 63-67.
- [15] Guinard J.X., Wee Ch., McSunas A., Fritter D.: Flavor release from salad dressing varying in fat and garlic flavor. *Food Qual. Pref.*, 2002, **13**, 129-137.
- [16] Fisher R.G., Widder S.: How proteins influence food flavor. *Food Technol.*, 1997, **51**, **1**, 68-70.
- [17] Hatchwell L.C.: Overcoming flavor challenges in low-fat frozen desserts. *Food Technol.*, 1994, **48**, **2**, 98-102.
- [18] Hegenbart S.: Navigating the road map: A case study of fat reduction. *Food Prod. Design*, 1993, **2**, **12**, 32-62.
- [19] Jaime I., Mela D.J., Bratchwell N.: A study of texture-flavor interaction using free-choice profiling. *J. Sensory Stud.*, 1993, **8**, 177-188.
- [20] Kinsella J.E.: Flavor perception and binding to food components. *Flavor Chem. Lipid Foods*, 1989, 376-403.

- [21] Koeflerli Ch.R.S., Piccinali P., Sigrist S.: The influence of fat, sugar and non-fat milk solids on selected taste, flavor and texture parameters of a vanilla ice-cream. *Food Qual. Pref.*, 1996, **7**, **2**, 69-79.
- [22] Land D.G., Reynolds J.: The influence of food components on the volatility of diacetyl. *Flavour* 81, 3rd Weurman Symp., De Gruyter, Berlin 1981.
- [23] Lawless H.T.: Sensory interactions in mixtures. *J. Sensory Stud.*, 1986, **1**, 259-274.
- [24] Leland J.V.: Flavor interaction. The greater whole. *Food Technol.*, 1997, **51**, **1**, 75-80.
- [25] Li Z., Grün I.U., Fernando L.N.: Interaction of vanillin with soy and dairy proteins in aqueous model systems: A Thermodynamic study. *J. Food Sci.*, 2000, **65**, **6**, 997-1001.
- [26] Maier H.G.: Bindung flüchtiger Aromastoffe an Lebensmittel. *Lebensm.l-Wiss. u. Technol.*, 1972, **5**, 1-6.
- [27] Malkki Y, Heinio R.L., Autio K.: Influence of oat gum, guar gum and carboxymethylcellulose on the perception of sweetness and flavor. *Food Hydrocol.*, 1993, **6**, 525-532.
- [28] Matheis G.: Interaction between volatile flavoring substances and food constituents, Part 1: Carbohydrates, proteins and amino acids. *Dragoco Flavoring Information Service Rept.*, 1993, **38** (**3**), 98-114.
- [29] Matheis G.: Interaction between volatile flavoring substances and food constituents. Part 2: Lipids, inorganics salts, fruit acids, purine alkaloids, phenolic compounds, ethanol and complex systems. *Dragoco Flavoring Information Service Rept.*, 1993, **38** (**4**), 148-161.
- [30] McNulty P.B.: Flavour release – Elusive and dynamic. In: *Food Structure and Behaviour* – ed. J.M.V. Blanshard, P. Lillford, Academic Press, London 1987, 245-258.
- [31] McNulty P.B., Karel M.: Factors affecting flavour release and uptake in O/W emulsions, I. Release and uptake models. *J. Food Technol.*, 1973, **8**, 309-318.
- [32] Mialon V.S., Ebeler S.E.: Time-Intensity measurement of matrix effects on retronasal aroma perception. *J. Sensory Stud.*, 1997, **12**, 303-316.
- [33] Mills O.E., Solms J.: *Lebensm-Wiss u. Technol.*, 1984, **17**, 331-335, cit. after Solms J.: Interactions of non-volatile and volatile substances in foods. In: *Interactions of food components* - eds Birch G.G. and Lindley M.G., Elsevier Applied Science Publishers, London 1986, pp. 189-209
- [34] Ng, P.K.W., Hoehn E., Bushuk W.: Binding of vanillin to fababean proteins. *J. Food Sci.*, 1989, **54**, 105-107.
- [35] Ng, P.K.W., Hoehn E., Bushuk W.: Sensory evaluation of binding of vanillin to fababean proteins. *J. Food Sci.*, 1989, **54**, 324-346.
- [36] O'Keefe S.F., Resurreccion A.P., Wilson L.A., Murphy P.A.: Temperature effect on binding of volatile flavor compounds to soy protein in aqueous model systems. *J. Food Sci.*, 1991, **56**, 802-806.
- [37] Overbosch P., Afterof W.G.M., Harring P.G.M.: Flavor release in the mouth. *Food Rev. Int.*, 1991, **7**, 137-184.
- [38] Pangborn R.M., Szcześniak A.: Effect of hydrocolloids and viscosity on flavor and odor intensities of aroma and flavor compounds. *J. Texture Stud.*, 1973, **4**, pp. 224-241.
- [39] Plug H., Haring P.: The role of ingredient-flavour interaction in the development of fat-free foods. *Trends Food Sci. Technol.*, 1993, **4**, 150-152.
- [40] Roberts D.D., Elmore J.S., Langley K.R., Bakker J.: Effects of sucrose, guar gum and carboxymethylcellulose on the release of volatile flavor compounds under dynamic conditions. *J. Agric. Food Chem.*, 1996, **44**, 1321-1325.
- [41] Schirle-Keller J.P., Reineccius G.A., Hatchwell L.C.: Flavor interaction with fat replacers: effect of oil level. *J. Agric. Food Sci.*, 1994, **4**, 815-817.
- [42] Shamil S., Wyeth L.J., Kilcast D.: Flavor release and perception in reduced-fat foods. *Food Qual. Pref.*, 1992, **3**, 51-60.

- [43] Solms J.: Interaction of non-volatile substances in foods. In: Interactions of Food Components - ed. G.G. Birch, M.G. Lindley. Elsevier Applied Science, London 1986, pp. 189-210.
- [44] Van Osnabrugge W.: How to flavor baked goods and snacks effectively. Food Technol., 1989, **43**, **1**, 74-82.
- [45] Wendin K., Solheim R., Allmere T., Johansson L.: Flavor and texture in sour milk affected by thickeners and fat content. Food Qual. Pref., 1997, **8**, **4**, 281-291.
- [46] Yven C., Guichard E., Giboreau, Roberts D.D.: Assessment of interactions between hydrocolloids and flavor compounds by sensory, headspace and binding methodologies. J. Agric. Food Chem., 1998, **46**, 1510-1514.

INTERACTIONS OF THE VOLATILES AND NON-VOLATILES WITH FOOD COMPONENTS: PHYSICOCHEMICAL ASPECTS

S u m m a r y

This paper is a review of specialist literature dealing with the influence of various food components including emulsions (two-phase systems) on the release of sensory active volatile and non-volatile compounds and their availability to olfactory and gustatory receptors. This availability depends on the hydrophobic and hydrophilic properties of volatile compounds, as well as on the level, structure and property of fats, polysaccharides and proteins in food matrix. Lipids influence the quality, quantity and temporal perception of the volatiles and non-volatiles; they modify the food aroma and the flavour perception. Polysaccharides bind the sensory active components and form inclusion complexes with them, thus, they reduce their headspace. There are two different types of interaction between the compounds and protein: a reversible physical adsorption owing to the 'van der Waals' forces and chemical reactions through covalent or electrostatic linkages. Although many studies have been made on the interaction of the volatile and non-volatile sensory compounds with food matrix many important fine points still remain in the sphere of hypotheses.

Key words: interaction, lipids, polysaccharides, protein, sensory active compounds, and sensory effects ☒

