

Štúdium karbonylových zlúčenín v údiacich preparátoch

GABRIELA STRMISKOVÁ — EVA SÚROVÁ — PETER ŠIMKO — VLADIMÍR
SMIRNOV — JOZEF DUBRAVICKÝ — ALENA KULICHOVÁ

Súhrn. Práca sa zaobrá sledovaním obsahu karbonylových zlúčenín vo frakciách izolátov látok údivej arómy z dvoch rafinovaných drevných dechtov a niekoľkých zahraničných údiacich preparátorov, ako aj zastúpenia jednotlivých karbonylových zložiek v karbonylovej frakei. Najzastúpenejšou zložkou vo frakciách rafinátorov i v údiacich preparátoch je 2-acetylfurán, bohatu sú zastúpené i cyklopentenol, cyklopentanón, diacetyl a 2,3-dimetylcyklopentenón. Na základe porovnania zloženia karbonylovej frakcie zahraničných preparátorov a frakcie izolátov údivej arómy rafinátorov sa dá predpokladať, že v prípade priaznivého zloženia ďalších skupín látok sa môžu použiť na aromatizáciu výrobkov.

Údiaci dym vznikajúci chemickou pyrolyzou z dreva a z neho získané údiace preparáty obsahujú veľký počet zložiek, ktoré sa rozdeľujú do viacerých skupín — sú to najmä fenoly, karbonyly, kyseliny, alkoholy a polycylické aromatické uhlvodíky (PAU). Pôsobeniu týchto skupín látok sa prisudzujú žiadúce i nežiadúce účinky údenia. Žiadúci účinok údenia spočíva predovšetkým v aromatizácii, konzervácii a vyfarbení, nežiadúci v kontaminácii toxickými látkami a deštrukcii aminokyselín potravinových bielkovín. Kým typická aróma údených výrobkov sa pripisuje predovšetkým účinku fenolov, karbonyly a kyseliny podmieňujú vytvorenie špecifickej chuti, antioxidačný účinok spôsobuje prítomnosť určitých fenolov a zlatohnedé sfarbenie vytvárajú predovšetkým karbonylové zložky. Niektoré zložky PAU sú karcinogénne, sú však z údiacich kvapalín prakticky odstrané pri ich čistení.

V rámci riešenia problému izolácie látok údivej arómy zo surového drevného dechtu sme popri inom venovali pozornosť aj karbonylovým zlúčeninám.

Karbonylové zlúčeniny sa významne zúčastňujú na kvalite údiacich preparátorov, predovšetkým svojím aromatizačným účinkom, ktorý sa prejavuje

Ing. Gabriela Strmisková, CSc., RNDr. Eva Súrová, Ing. Peter Šimko, Ing. Vladimír Smirnov, CSc., doc. Ing. Jozef Dubravický, CSc., Ing. Alena Kulichová, Katedra chémie a technológie sacharidov a potravín, Jánska 1, 812 37 Bratislava.

najmä v chuti, ale i vo vôni výrobkov. Zistilo sa, že k najdôležitejším aromatičujúcim zložkám patria predovšetkým niektorí predstavitelia aromatických a cyklických karbonylov, ako sú fural a jeho homólogo, metylecyklopentenóny, vanilín, 2-acetylfurán, acetofenón a niektoré ďalšie [1, 2]. Tieto svojou sladkastou vôňou zmierňujú silnú dymovú arómu fenolov. Karbonyly majú význam i pri vyfarbovaní údených výrobkov, medzi najaktívnejšie farbiace zlúčeniny patrí krotónaldehyd, o niečo menej fural a dihydroxyacetón, slabšie vyfarbenie dáva diacetyl [3].

Štúdiom zloženia údiacich kvapalín sa zaoberali viacerí autori. Pre možnosť konfrontácie našej práce uvádzame výsledky prác dvoch autorov. Baltes a Söchtig [4] analyzovali 12 údiacich preparátov, pričom v nich identifikovali 15 karbonylov, 12 furánov, 30 fenolov a 13 ďalších zlúčenín. Z karbonylov to boli: metylizopropylketón, methylbutylketón, 2,5-hexándiol, cyklopentanón, cyklopentenón, 3-metylecyklopentenón, 2,3-dimetylecyklopentenón, 2-hydroxy-3-metylecyklopentenón, cyklohexanón, 2-cyklohexenón, cyklotén, acetofenón, metylpentenal, 2,4-pentadienal a anízaldehyd, z furánov napr. 2-acetylfurán, 2-acetyl-5-methylfurán, 2,5-dimetyl-3-acetylfurán, fural, 5-metylural a ďalšie.

Hruza a kol. [5] izolovali a identifikovali prchavé zložky z dechtu hikorového dreva. Z karbonylov identifikovali acetaldehyd, propionaldehyd, fural, 5-metylural, acetón, benzaldehyd, metyletylketón, 2-pantanón, metylizopropylketón, diacetyl, cyklohexanón, pentándiol, acetofenón a 3-metylecyklopentenón.

V našej práci sme sledovali celkový obsah karbonylových zlúčenín vo frakciách destilátov dvoch rafinovaných drevných dechtov (A4, A6) a v niektorých zahraničných preparátoch, ako aj kvalitatívne a kvantitatívne zastúpenie jednotlivých karbonylových zložiek v karbonylovej frakcii.

Materiál a metódy

Analyzovali sme frakcie izolované destiláciou vodnou parou za zníženého tlaku rafinátov z dvoch sedimentovaných dechtov — A4 a A6 (4,6 — čísla šarže dodaného surového dechtu) zo špecializovaného chemického závodu, kde sa tento získava suchou destiláciou bukového dreva pri teplote 400—450 °C za obmedzeného prístupu vzduchu. Pri rafinácii drevných dechtov a izolácii látok údivej arómy sme postupovali podľa metódy opísanej Dubravickým a kol. [6].

Pri označovaní frakcií z rafinátu A4 nasledujúce číslo označuje poradie rafinácie, ďalšie poradové číslo je číslo frakcie. Výnimku tvorí označenie frakcií A4-345.1 až A4-345.3, kde posledné číslo vyjadruje spojenie prvých, druhých a tretích frakcií jednotlivých rafinácií (3, 4 a 5). Frakcie z rafinátu A6 sa ozna-

čujú rovnako ako frakcie z rafinátu A4, iba pri A6-3 a A6-4 sú frakcie pri destilácii nerozlišovali.

Ďalej sme analyzovali tieto zahraničné údiace preparáty:

Fumosal S 30 — Kozmetikai MLR

Raucharoma W. L. UT 6364 (šarža 70590) — PFW Holandsko

Natural smoke flavour UT 6364 (šarža 65593) — PFW Holandsko

Natural smoke flavour UT 6364 (šarža 70650) — PFW Holandsko

Natural smoke flav-o-lok 63005/H (šarža 65593) — PFW Holandsko

Natural smoke flav-o-lok 63005/H (šarža 70650) — PFW Holandsko

Raucher Schinkenaroma, natürliche trocken — Dragoco Rakúsko

Fleisch 53 054/A — Firmenich Rakúsko

Fleisch 53 050/A — Firmenich Rakúsko

Celkový obsah karbonylových zlúčenín sú stanovili spektrofotometricky metódou Lappina a Clarka [7], modifikovanou Koganom a kol. [8] na údiace preparáty [9].

Karbonylové zlúčeniny sú zo vzoriek izolovali ich vyzrážaním s 2,4-dinitrofenylhydrazínom, prevedením na hydrazóny. Na premenu hydrazónov späť na voľné karbonyly sú použili kyselinu levulovú a pracovali sú metódou podľa Keeneya [10]. Zastúpenie jednotlivých karbonylov v karbonylovej frakcii sú zisťovali metódou plynovej chromatografie na náplňovej kolóne po predchádzajúcej identifikácii karbonylových zlúčenín metódou GLC-MS [11].

Podmienky stanovenia plynovej chromatografie na náplňovej kolóne: použili sú plynový chromatograf CHROM 41 so sklenou kolónou $2,5 \times 0,003$ m s náplňou 15 % Carbowax 20M a 3 % kyseliny fosforečnej na Chromosorbe W (0,17—0,20 mm), nosný plyn dusík, tlak 100 kPa, teplotný program 70—200 °C s gradientom 2 °C·min⁻¹, plameňovoionizačný detektor (FID), teplotu injekčného bloku 200 °C, príetok vodíka 0,03 l·min⁻¹, príetok vzduchu 0,3 l·min⁻¹, citlivosť 1 : 500 a nástredek 5—10 µl vodného regenerátu vzorky.

Výsledky a diskusia

Výsledky nášho experimentálneho štúdia celkového obsahu karbonylových zlúčenín vo frakciách izolátov látok údivej arómy vydestilovaných vodnou parou z rafinovaných drevných dechtov A4 a A6 uvádzame v tabuľke 1, v zahraničných údiacich preparátoch v tabuľke 2. Výsledky sú priemerom troch stanovení. Z tabuľky 1 vidieť, že vo všetkých izolátoch majú prvé frakcie najvyšší obsah karbonylov. V ďalších frakciách obsah postupne klesá s číslom frakcie, iba vo vzorke A4-2.3 je vyšší obsah ako v predchádzajúcej frakcii. V izolátoch z rafinátu A4 majú najvyšší obsah karbonylov frakcie A4-2.1

Tabuľka 1. Celkový obsah karbonylových zlúčenín vo frakciách izolátov látok údivej arómy

z rafinátorov A4 a A6 (vyjadrený ako fural)

Table 1. Total content of carbonyl compounds in the fractions of smoky flavour substances isolated from the refined products of A4 and A6 (expressed as fural)

Vzorka ¹	Obsah karbonylov ² [g·kg ⁻¹]
A4-1.1	0,94
A4-1.2	0,70
A4-1.3	0,50
A4-2.1	1,80
A4-2.2	1,25
A4-2.3	1,31
A4-345.1	1,34
A4-345.2	0,82
A4-345.3	0,62
A6-1.1	0,64
A6-1.2	0,25
A6-2.1	0,40
A6-2.2	0,25
A6-3	0,56
A6-4	0,50
A6-7.1	0,39

¹Sample; ²Content of carbonyls.

Tabuľka 2. Celkový obsah karbonylových zlúčenín v zahraničných údiacich preparátoch (vyjadrený ako fural)

Table 2. Total content of carbonyl compounds in foreign smoking preparations (expressed as fural)

Vzorka ¹	Obsah karbonylov ² [g·kg ⁻¹]
Fumosal S 30	1,52
Raucharoma W. L. UT 6364 (š. 70590)	21,40
Natural smoke flavour UT 6364 (š. 65593)	12,10
Natural smoke flavour UT 6364 (š. 70650)	20,80
Natural smoke flav-o-lok 6300/H (š. 65593)	6,63
Natural smoke flav-o-lok 63005/H (š. 70650)	7,85
Raucher Schinkenaroma, natürlich	0,14
Fleisch 53 054/A	6,05
Fleisch 53 050/A	24,80

¹Sample; ²Content of carbonyls.

(1,80 g·kg⁻¹) a A4-345.1 (1,34 g·kg⁻¹), v izolátoch z rafinátu A6 frakcia A6-1.1 (0,64 g·kg⁻¹), pričom rafinát A4 má vyšší obsah karbonylov ako rafinát A6.

Z výsledkov v tabuľke 2 vyplýva, že zahraničné údiace preparáty majú podstatne vyšší obsah karbonylov ako naše frakcie údiacich aróm, pretože sú

Tabuľka 3. Pomerné zastúpenie jednotlivých zložiek karbonylov vo frakciách izolátov látok údivej arómy z rafinátu A4 [%]
 Table 3. Proportional incidence of individual carbonyl components in the fractions of isolated substances of smoky flavour from A4 refined product [%]

Tabuľka 4. Pomerné zastúpenie jednotlivých zložiek karbonylov vo frakciách izolátu látok údivej arómy z rafinátu A6 a v zahraničných údiacich preparátoch [%]

Table 4. Proportional incidence of individual carbonyl components in the fractions of isolated substances with smoky flavour from A6 refined product and in foreign smoking preparations [%]

Identifikovaná zložka ¹	A6-1.1	A6-1.2	Natural smoke flavour UT 6364	Fumosal
acetaldehyd ²	2,35	1,84	0,79	1,47
acetón ³	3,76	2,33	0,35	0,74
metyletylketón ⁴	7,10	3,83	4,87	1,77
acetoin ⁵	—	—	0,98	—
diacetyl ⁶	8,16	4,63	15,96	9,57
metylizopropylketón ⁷	—	—	14,27	16,48
metylpropylketón ⁸	4,71	5,84	—	0,60
2,3-pentádión ⁹	2,30	3,42	2,84	—
3,4-hexádión ¹⁰	2,76	2,08	—	—
etylvinylketón ¹¹	7,83	3,18	2,48	—
cyklopantanón ¹²	9,86	5,11	3,10	—
3-metylcyclopantanón ¹³	—	—	—	0,05
2,5-dimetylcyclopantenón ¹⁴	1,47	1,04	—	—
pentenal ¹⁵	0,92	0,88	—	—
cyklopentenal ¹⁶	16,59	12,33	5,58	0,05
dimetylcyclopantenón ¹⁷	0,92	1,13	1,43	—
2-acetylfurán ¹⁸	24,20	39,51	40,44	44,16
2,3-dimetylcyclopantenón ¹⁹	9,94	6,02	4,00	7,85
2,4-dimetylcyclopentádión ²⁰	5,07	6,82	—	—
2,5-dimetyl-3-acetylfurán ²¹	—	—	—	16,40

Vo všetkých prípravkoch boli identifikované i nekarbonylové zložky — kyselina octová, levulan etylový, β -angelika laktón, gvajakol, 4-methylgvajakol, vo Fumosal i krezol.

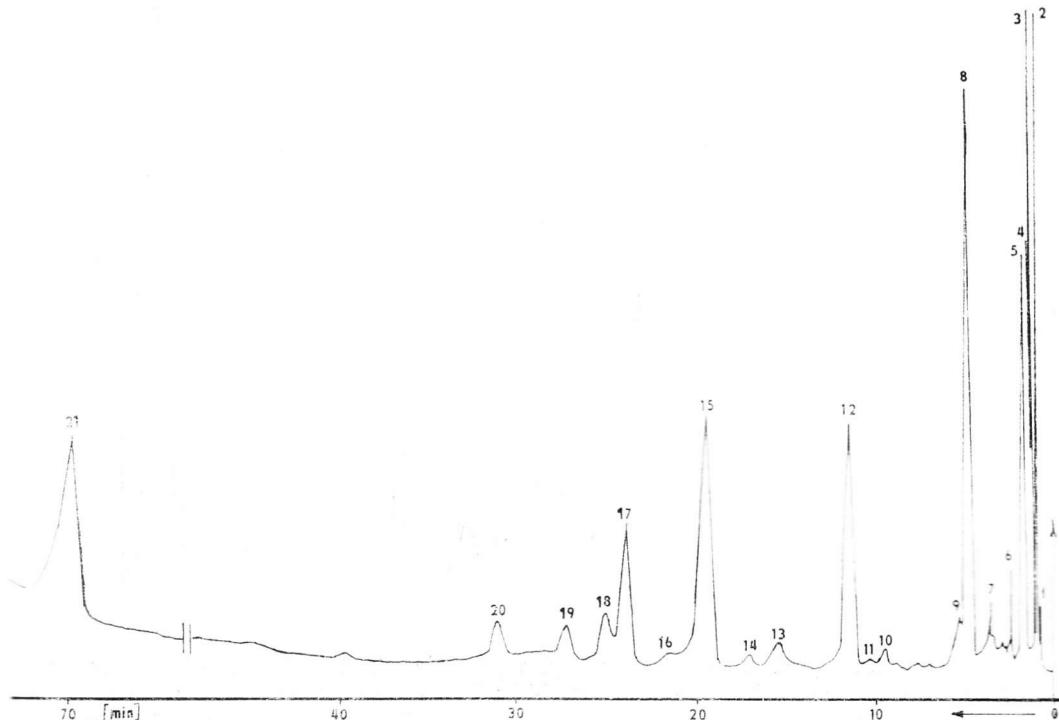
Also non-carbonyl components have been identified in all preparations — acetic acid, ethyl levulan, β -angelica lactone, guaiacol, 4-methylguaiacol, cresol in Fumosal.

¹Identified component; ²Acetaldehyde; ³Acetone; ⁴Methyl ethyl ketone; ⁵Acetoin; ⁶Diacetyl; ⁷Methylisopropylketone; ⁸Methylpropylketone; ⁹2,3-Pentanedione; ¹⁰3,4-Hexanedione; ¹¹Ethyl-vinylketone; ¹²Cyclopantanone; ¹³Methylcyclopantanone; ¹⁴2,5-Dimethylcyclopantenone; ¹⁵Pental; ¹⁶Cyclopentenal; ¹⁷Dimethylcyclopentenone; ¹⁸Acetylfurane; ¹⁹2,3-Dimethylcyclopentene; ²⁰2,4-Dimethylcyclopentanidine; ²¹2,5-Dimethyl-3-acetylfurane.

to koncentráty. Nízky obsah má iba maďarský preparát Fumosal a rakúsky preparát Raucher Schinkenaroma, ktoré sú zakotvené na nosičoch. Najvyšší obsah karbonylov majú preparáty Fleisch 53 050/Á (24,8 g·kg⁻¹) a Rauch-aroma W. L. UT 6364 (21,4 g·kg⁻¹).

V tabuľkách 3—4 uvádzame zloženie karbonylovej frakcie jednotlivých frakcií izolátov látok údivej arómy z rafinátov A4, A6 a dvoch zahraničných údiacich preparátov, ako aj pomerné zastúpenie jednotlivých zložiek karbonylov v karbonylovej frakcii. Na identifikáciu zložiek karbonylovej frakcie sme použili kombináciu plynovej chromatografie s hmotnostnou spektrometriou [11].

Vo vzorkách rafinátu A4 sme identifikovali 21 elučných vln; niektoré vlny obsahujú viac zložiek, všetky zložky však nie sú karbonyly. Nachádza sa tu

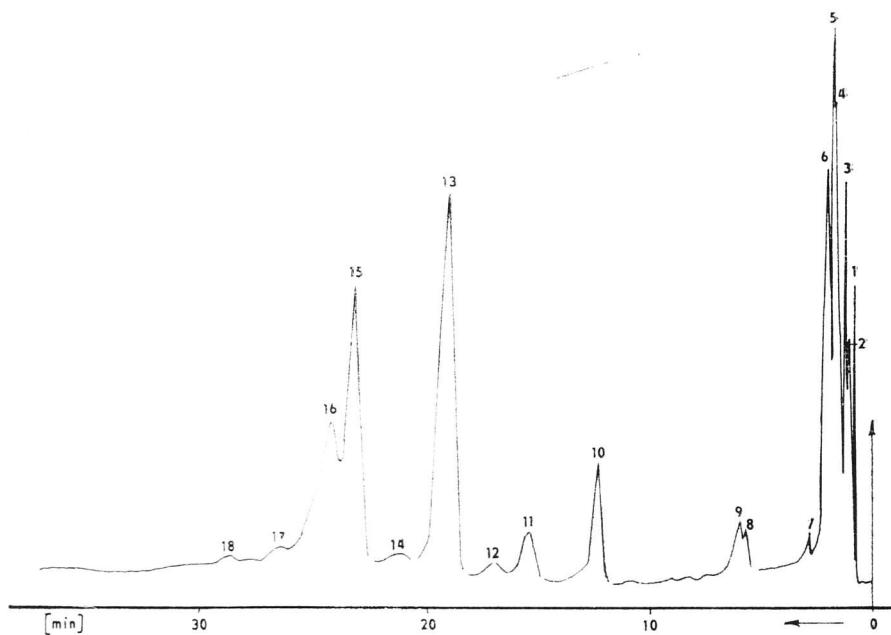


Obr. 1. Chromatografický záznam karbonylovej frakcie vzorky A4-345.1.

Fig. 1. Chromatographic record of the carbonyl fraction A4-345.1.

kyselina levulová, jej rozkladné produkty — β -angelika laktón a levulan etylový, ale aj kyselina octová a niektoré fenoly, ktoré za daných podmienok prechádzajú do karbonylovej frakcie. Chromatografický záznam vodného rozťahu frakcie A4-345.1 uvádzame na obrázku 1. V tabuľke 3 uvádzame pomerné zastúpenie jednotlivých zložiek v ôsmich frakciách izolátov látok údivej arómy z rafinátu A4. Z tabuľky vidieť, že najzastúpenejšou zložkou je 2-acetylfurán, ktorého obsah sa pohybuje od 28,6 do 62,8 %, pritom jeho obsah v jednotlivých izolátoch je v prvých frakciách najnižší, v ďalších stúpa. Ďalšou bohatou zastúpenou zložkou je cyklopentenal (7,62—21,11 %), cyklopentanón (0,95—20,28 %), diacetyl (2,57—8,96 %) a metylizopropylketón (2,29—7,38 %), pritom vo väčšine prípadov obsah týchto zložiek v izolátoch so stúpajúcim číslom frakcie klesá.

Ďalšími analyzovanými vzorkami boli frakcie izolátu látok údivej arómy z rafinátu A6, ktorých zloženie i pomerné zastúpenie uvádzajú tabuľka 4. Tento dával metódou GLC 21 chromatografických vln, identifikovali sme v ňom 21



Obr. 2. Chromatografický záznam karbonylovej frakcie zahraničného údiaceho preparátu Natural smoke flavour UT 6364. 1 — acetaldehyd, 2 — acetón, 3 — metyletylketon, 4 — acetoín, 5 — diacetyl, 6 — methylizopropylketón, 7 — 2,3-pentándión, 8 — etylvinylketón, 9 — cyklopantanón, 10 — cyklopentenal, 11 — kyselina octová, 12 — dimetylcyclopentenón, 13 — 2-acetylfurán, 14 — 2,3-dimethylcyklopentenón, 15 — levulan etylový, 16 — β -angelika laktón, 17 — gvajakol, 18 — 4-metylguajakol.

Fig. 2. Chromatographic record of the carbonyl fraction of the foreign smoking preparation called Natural smoke flavour UT 6364. 1 — acetaldehyde, 2 — acetone, 3 — methyl ethyl ketone, 4 — acetoin, 5 — diacetyl, 6 — methylisopropylketone, 7 — 2,3-pentadione, 8 — ethylvinylketone, 9 — cyclopantanone, 10 — cyclopentenal, 11 — acetic acid, 12 — dimethylcyclopentenone, 13 — 2-acetylfurane, 14 — 2,3-dimethylcyklopentenone, 15 — ethyl levulanate, 16 — β -angelica lactone, 17 — guaiacol, 18 — methylguaiacol.

zložiek, z toho 16 karbonylov. Hlavnou zložkou bol i tu 2-acetylfurán (24,20—39,51 %), cyklopentenal (12,33—16,59 %), cyklopantanón (5,11—9,86 %), 2,3-dimethylcyklopentenón (6,02—9,94 %) a diacetyl.

Z porovnania kvantitatívneho zloženia všetkých frakcií izolátov rafinátov A4 a A6 vidieť, že v oboch sú dominantné zložky rovnaké, pričom prvé frakcie obsahujú viac prchavejších zložiek (acetón, metyletylketon, diacetyl), majúcich ostrú, prenikavú arómu, ďalšie frakcie obsahujú viac 2-acetylfuránu, prípadne dimethylcyklopentenónov, ktoré sa pokladajú za najdôležitejšie zložky (spolu s niektorými ďalšími látkami) vzhľadom na svoj aromatizačný účinok.

Aby sme mohli porovnať zloženie našich izolátov látok údivej arómy z ra-

finátov so zahraničnými údiacimi preparátm, analyzovali sme dva z nich (tab. 4, obr. 2). Holandský preparát Natural smoke flavour UT 6364 dával 18 chromatografických vln a identifikovali sme v ňom 13 karbonylov, maďarský Fumosal dával 17 vln, identifikovali sme 11 karbonylových zložiek. Oba preparáty majú pomerne dosť podobné zloženie. Všetky zložky, ktoré sme v nich identifikovali, nachádzajú sa i v našich izolátoch. Najviac zastúpenou zložkou je i v nich 2-acetylfurán (40—44 %), v holandskom prípravku potom diacetyl (15,96 %) a metylizopropylketón (14,27 %), vo Fumosale tie isté zložky, no naviac 2,5-dimetyl-3-acetylfurán (16,4 %) a 2,3-dimetyleyklopentenón (7,85 %).

Výsledky nášho experimentálneho štúdia zloženia karbonylov frakcií izolátov látok údivej arómy z rafinátov A4 a A6 a niektorých zahraničných údiacich preparátorov ukázali dobrú zhodu. Pokiaľ ide o kvalitatívne zastúpenie, identifikované zložky sa dajú dobre porovnať navzájom i s literárnymi údajmi v úvode citovaných i ďalších autorov, pokiaľ ide o kvantitatívne zastúpenie, prevládajúcimi zložkami boli zlúčeniny majúce dobré aromatizačné vlastnosti. Na základe týchto výsledkov predpokladáme, že zloženie karbonylovej frakcie pripravených údivých aróm z rafinovaných drevných dechtov je rovnocenné so sledovanými zahraničnými prípravkami a v prípade priaznivého zloženia ostatných skupín látok bude možné ich používať na aromatizáciu výrobkov.

Literatúra

1. KIM, K. — KURATA, T. — FUJIMAKI, M.: Agric. Biol. Chem., 38, 1974, s. 53.
2. FUJIMAKI, M. — KIM, K. — KURATA, T.: Agric. Biol. Chem., 38, 1974, s. 45.
3. Amer. patent 3106473, 1963.
4. BALTES, W. — SÖCHTIG, I.: Z. Lebensm.-Unters.-Forsch., 169, 1979, s. 9.
5. HRUZA, D. E. — PRAAG, M. — HOWARD, M.: J. agric. Food Chem., 22, 1974, č. 1, s. 123.
6. DUBRAVICKÝ, J. — SMIRNOV, V. — STRMISKOVÁ, G. a kol.: Údiace preparáty IV. S 11-529-110/07. Záverečná správa. Bratislava, Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1985, 214 s.
7. LAPPIN, G. R. — CLARK, L. C.: Anal. Chem., 23, 1951, č. 3, s. 541.
8. KOGAN, M. B. — POŽARISKAJA, L. S. — RYNDINA, V. P. a kol.: Fiziko-chimickij i bakteriologičeskij kontrol v mjasnoj promyšlennosti. Moskva, Piščevaja promyšlennost 1971, 315 s.
9. STRMISKOVÁ, G. — SMIRNOV, V. — DUBRAVICKÝ, J.: Bull PV (Bratislava), 23 (3), 1984, č. 2, s. 137.
10. KEENEY, M.: Anal. Chem., 29, 1957, s. 1489.
11. STRMISKOVÁ, G. — HOLOTÍK, Š. — DUBRAVICKÝ, J. — SMIRNOV, V.: Zbor. ÚVTIZ — Potravinářské vědy, 3, 1985, č. 4, s. 191.

Изучение карбонильных соединений в коптильных препаратах

Резюме

Работа занимается исследованием содержания карбонильных соединений во фракциях изолятов веществ коптильного аромата из двух рафинированных древесных дегтей и нескольких заграничных коптильных препаратов, как и наличия отдельных карбонильных компонентов в карбонильной фракции. Чаще всего встречающимся компонентом во фракциях рафинатов и в коптильных препаратах является 2-ацетил-фуран, в большом количестве встречаются циклопентенал, циклопентанон, диацетил и 2,3-диметилцикlopентенон. На основании сравнения состава карбонильной фракции заграничных препаратов и фракций изолятов веществ коптильного аромата рафинатов можно предположать, что в случае благоприятного состава следующих групп веществ они могут быть использованы для ароматизации изделий.

Study of the carbonyl compounds in smoking preparations

Summary

The article contrasts on observing the content of carbonyl compounds in the fractions of isolated substances of smoky flavour from two purified wood tars and several foreign smoking preparations, as well as on the occurrence of carbonyl components in carbonyl fraction. The most frequently occurring component in the fractions of refined products and in smoking preparations is represented by 2-acetyl furane; frequently are also cyclopentenal, cyclopentanone, diacetyl and 2,3-dimethylcyclopentenone. Comparing the composition of carbonyl fraction of foreign preparations with the fractions of isolated substances with smoky flavour of refined products, we suggest that in case of favourable composition of other groups of substances, these could be applied for aromatization of the products.