

## Analýza fenolovej frakcie údiacich preparátov kombináciou plynovej chromatografie s hmotnostnou spektrometriou (GLC—MS)

EVA SŮROVÁ — JÁN LEŠKO — JOZEF DUBRAVICKÝ — VLADIMÍR SMIRNOV

**Súhrn.** Na základe analýz metódou GLC-MS sme zistili zloženie fenolovej frakcie zahraničného údiaceho preparátu a porovnali ho s izolátmi získanými destiláciou vodnou parou z drevného dechtu A a B, z hľadiska ich možného použitia pri aromatizácii mäsových výrobkov. Výsledky analýzy fenolovej frakcie získanej z dechtu A dávajú predpoklady na využitie tejto frakcie v mäsovom priemysle ako údiaceho preparátu. Preparát však musí byť preskúšaný na obsah toxických látok najmä polycyklických aromatických uhľovodíkov.

Výskum základných procesov údenia, dynamiky prenikania komponentov dymu do výrobkov, možnosti ich reakcie so zložkami výrobku a identifikácia zložiek dymu utvorili podmienky na vypracovanie postupu bezdymového údenia aplikáciou údiacich preparátov.

Základnou surovinou na získanie údiacich preparátov sú drevo alebo produkty pyrolýzy dreva. Surový kondenzát pyrolytických splodín nemá vhodné aromatizačné vlastnosti, preto sa musí zložitými procesmi čistiť a zušľachťovať [1].

Hlavné zložky arómy údiacich preparátov tvoria fenoly a ich deriváty, ktoré dodávajú údeným výrobkom charakteristickú chuť a vôňu. Najväčší význam sa pripisuje gvajakolu (2-metoxyfenolu), jeho derivátom, syringolu (2,6-dimetoxyfenolu) a eugenolu (2-metoxy-4-alkylfenolu) [2—4].

Pri výskume frakcií drevného dechtu a ich možného využitia ako aromatizačný údiaci preparát sme použili metódu GLC-MS na kvalitatívne porovnanie zahraničného údiaceho preparátu so získanými izolátmi z drevného dechtu.

---

RNDr. Eva Sůrová, Ing. Ján Leško, CSc., doc. Ing. Jozef Dubravický, CSc., Ing. Vladimír Smirnov, CSc., Katedra chémie a technológie sacharidov a potravín, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Jánska 1, 812 37 Bratislava.

## Materiál a metódy

Porovnávali sme zahraničný údiaci preparát Schinken 53.058/A s II. frakciou získanou destiláciou vodnou parou z drevného dechtu B a s I. frakciou z drevného dechtu A. Obidva dechty A a B dodali Slovenské lučobné závody, n. p., Hnúšťa-Likier a získali ich z bukového dreva [5].

Fenolové látky sme izolovali metódou opísanou Sumarkovom [6] extrakciou voľných fenolov do éteru po predchádzajúcej izolácii fenolátov draselných a ich konverziou späť na voľné fenoly s 32 % kyselinou sírovou. Vysušený extrakt rozpustený v malom množstve dietyléteru sme analyzovali metódou GLC-MS na prístroji MAT 111 (Varian). Použili sme 2 m dlhú kolónu z nehrdza-vejúcej ocele s vnútorným priemerom 2 mm, náplň 5 % Carbowax 20 M zakotvenú na Chromosorbe W (HP) 0,2—0,25 mm. Teplota vstrekovacieho priestoru 220 °C, teplotný program 8 °C·min<sup>-1</sup> od 100 °C, teplota odlučovača nosného plynu 200 °C. V časti GLC bol elektrónovoionizačný detektor (20 eV). Hmotnostné spektrá sa snímali oscilografickým zapisovačom na vrcholoch chromatografických vln pri energii elektrónov 80 eV, ionizačnom prúde 270 µA a teplote iónového zdroja 200 °C na fotografický papier citlivý na ultrafialové svetlo.

## Výsledky a diskusia

Fenolová frakcia zahraničného údiaceho preparátu Schinken 53.058/A izolovaná opísanou metódou dávala v našich podmienkach 12 chromatografických vln (obr. 1). Interpretáciou zodpovedajúcich hmotnostných spektier sme identifikovali jednotlivé zložky uvedené v tabuľke 1.

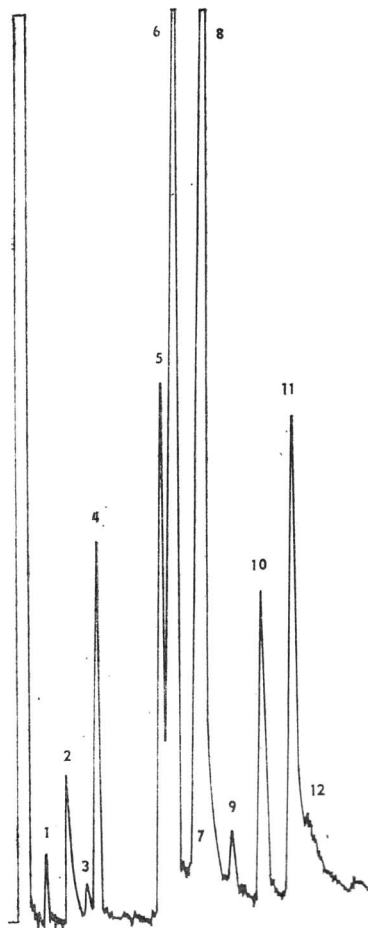
Dominantnými zlúčeninami podľa chromatografického záznamu sú gvajakol a metylgvajakol (chromatogr. vlna č. 6 a 8), menej je zastúpený 2-hydroxy-3-metyl-2-cyklopenten-1-ón a syringol.

Obrázok 2 znázorňuje chromatogram II. frakcie, získanej destiláciou drevného dechtu B. Tabuľka 2 uvádza zlúčeniny identifikované vo frakcii metódou GLC-MS. Z chromatografického záznamu vyplýva, že najviac zastúpenou zložkou v analyzovanej frakcii je kyselina octová, ktorá za uvedených podmienok prechádza do fenolovej frakcie. Dôležitými zložkami fenolového charakteru sú vlny č. 3, 5 a 7 zodpovedajúce gvajakolu, fenolu a 4-etylgvajakolu.

Ďalšou analyzovanou frakciou bol izolát z drevného dechtu A I. frakcia (obr. 3). Identifikované látky sú uvedené v tabuľke 3.

Interpretáciou hmotnostných spektier sme vo fenolovej frakcii izolátu z drevného dechtu A identifikovali 16 zlúčenín, z ktorých sú najviac zastúpené gvajakol (chromatogr. vlna č. 4), fenol a *o*-krezol (č. 7), *p*-krezol s 2,3-dimetylfenolom (č. 9). Z fenolových zlúčenín je to ďalej 3-metylgvajakol (č. 6) a syringol (č. 12), vo väčšom množstve je zastúpený aj furfurylalkohol (chromatogr. vlna č. 1), ktorý sa za uvedených podmienok izolácie dostáva do fenolovej frakcie (obr. 4).

Porovnaním analýz jednotlivých vzoriek vyplýva, že najbohatší na obsah



Obr. 1. Chromatografický záznam fenolovej frakcie zahraničného údiaceho preparátu Schinken 53.058/A.

Fig. 1. Chromatographic record of the phenol fraction of the foreign smoking preparation — Schinken 53.058/A.

Tabuľka 1. Identifikované látky v údiacom preparáte Schinken 53.058/A (fenolová frakcia)  
Table 1. Substances identified in the smoking preparation — Schinken 53.058/A (phenol fraction)

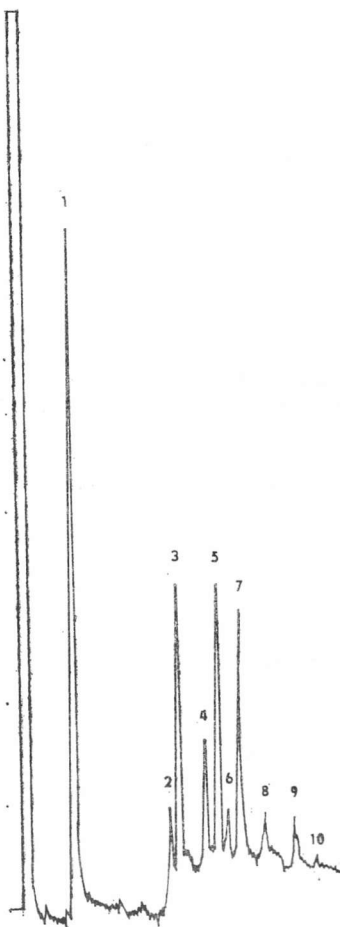
a	b	c	
Číslo chrom.vlny	zlučienina	štruktúrny vzorec	M
1.	dimetylphenol		122
2	kyselina octová	CH <sub>3</sub> -COOH	60
3	neident. zlučienina	—	—
4	5-metylfurfural		110
5	2-hydroxy-3-metyl-2- -cyklopentén-1-on		112
6.	gvajakol		124
7.	2- alebo 4-hydroxyfenyl- metylsulfid		140
8.	4-metylgvajakol		138
9.	o-krezol		108
10.	eugenol		164
11.	syringol		154
12	karboxylová kyselina	> C <sub>8</sub>	—
M — hmotnostné číslo molekulového iónu			

a No. of chromatographic wave; b Compound; c Structure formula; <sup>1</sup>Dimethylphenol; <sup>2</sup>Acetic acid; <sup>3</sup>Unidentified compound; <sup>4</sup>5-Methylfurfural; <sup>5</sup>2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopentene-1-on; <sup>6</sup>Guaiacol; <sup>7</sup>2 or 4-hydroxyphenyl-methylsulfide; <sup>8</sup>4-Methylguaiacol; <sup>9</sup>o-Cresol; <sup>10</sup>Eugenol; <sup>11</sup>Syringol; <sup>12</sup>Carboxyl acid; M — the mass number of a molecule ion.

fenolových zlučienín je izolát z dreveného dechtu A, v ktorom sme identifikovali 11 fenolových látok, kým v zahraničnom údiacom preparáte 7 a v izoláte

z drevného dechtu B 8 látok fenolového charakteru. Všetkých 11 fenolov bolo identifikovaných aj v údiacom dyme [1]. Sledovaný zahraničný údiaci preparát obsahuje dôležitú zložku eugenol, ktorú sme v izolátoch drevného dechtu za našich podmienok nezistili.

Uvedený izolát z drevného dechtu A sa javil aj po senzorickej stránke vyhovujúci našim požiadavkám. Doplnením analýz ďalších skupín látok (karbonylových zlúčenín, kyselín, alkoholov a najmä polycyklických aromatických uhľovodíkov) sa určí, či takto získaný izolát z drevného dechtu bude vhodný na ochutňovanie mäsových výrobkov.



Obr. 2. Chromatografický záznam fenolovej frakcie izolovanej z destilátu dechtu B.  
Fig. 2. Chromatographic record of the phenol fraction separated from the distillate of wood tar B.

Tabuľka 2. Obsah látok v izoláte z drevného dechtu B (fenolová frakcia).  
Table 2. Contents of substances in the distillate of wood tar B (phenol fraction)

Č. chro- matogr. vlny <sup>1</sup>	Identifikovaná látka <sup>2</sup>	<i>M</i>
1	kyselina octová <sup>3</sup>	60
2	2-hydroxy-3-metyl-2-cyklopentén-1-ón <sup>4</sup>	112
3	gvajakol <sup>5</sup>	124
4	3-metylgvajakol <sup>6</sup>	138
5	fenol <sup>7</sup>	94
6	<i>o</i> -krezol <sup>8</sup>	108
7	4-etylgvajakol <sup>9</sup>	152
8	<i>p</i> -krezol <sup>10</sup>	108
9	4-etylfenol <sup>11</sup>	122
10	syringol <sup>12</sup>	154

<sup>1</sup>No. of chromatographic wave; <sup>2</sup>Identified substance; <sup>3</sup>Acetic acid; <sup>4</sup>2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopentene-1-on; <sup>5</sup>Guaiacol; <sup>6</sup>Methylguaiacol; <sup>7</sup>Phenol; <sup>8</sup>*o*-Cresol; <sup>9</sup>4-Ethylguaiacol; <sup>10</sup>*p*-Ethylguaiacol; <sup>11</sup>4-Ethylphenol; <sup>12</sup>Syringol.

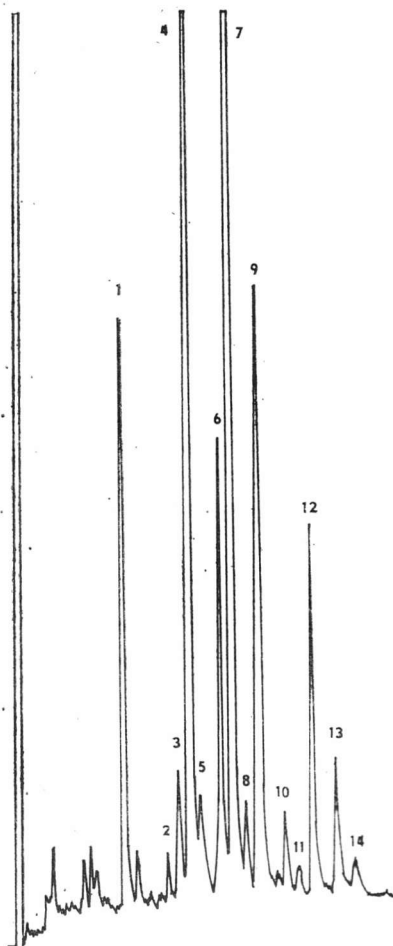
Tabuľka 3. Obsah látok v izoláte z drevného dechtu A (fenolová frakcia).  
Table 3. Contents of substances in the distillate of wood tar A (phenol fraction)

Č. chro- matogr. vlny <sup>1</sup>	Identifikovaná látka <sup>2</sup>	<i>M</i>
1	furfurylalkohol <sup>3</sup>	98
2	2,4-dimetyl-1,3-cyklopentadión <sup>4</sup>	126
3	2-hydroxy-3-metyl-2-cyklopentén-1-on <sup>5</sup>	112
4	gvajakol <sup>6</sup>	124
5	izomér dimetylcyklopentadiénu <sup>7</sup>	126
6	3-metylgvajakol <sup>8</sup>	136
7	fenol + <i>o</i> -krezol <sup>9</sup>	94, 108
8	4-etylgvajakol <sup>10</sup>	152
9	<i>p</i> -krezol + 2,3-dimetylphenol <sup>11</sup>	108, 122
10	3,4-dimetylphenol <sup>12</sup>	122
11	2,4-dimetylphenol <sup>13</sup>	122
12	syringol <sup>14</sup>	
13	metylsyringol <sup>15</sup>	168
14	etylsyringol <sup>16</sup>	182

<sup>1</sup>No. of chromatographic wave; <sup>2</sup>Identified substance; <sup>3</sup>Furfuryl alcohol; <sup>4</sup>2,4-Dimethyl-1,3-cyclopentadione; <sup>5</sup>2-Hydroxy-3-methyl-cyclopentene-1-on; <sup>6</sup>Guaiacol; <sup>7</sup>Isomer of dimethylecyclopentadiene; <sup>8</sup>3-Methylguaiacol; <sup>9</sup>Phenol + *o*-cresol; <sup>10</sup>4-Ethylguaiacol; <sup>11</sup>*p*-Cresol + 2,3-dimethylphenol; <sup>12</sup>3,4-Dimethylphenol; <sup>13</sup>2,4-Dimethylphenol; <sup>14</sup>Syringol; <sup>15</sup>Methylsyringol; <sup>16</sup>Ethylsyringol.

## Literatúra

1. DUBRAVICKÝ, J. a kol.: Výskumná správa čistkovej úlohy S 11.529-110/07. Literárna rešerš. Bratislava, Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1982.
2. TÓTH, J.: Fleischwirtschaft, 60, 1980, č. 3, s. 461.
3. TÓTH, L.: Fleischwirtschaft, 60, 1980, č. 4, s. 728.



Obr. 3. Chromatografický záznam fenolovej frakcie izolovanej z destilátu drevného dechtu A.

Fig. 3. Chromatographic record of the phenol fraction separated from the distillate of wood tar A.

Tabuľka 4. Hmotnostné údaje indentifikovaných zlúčenín  
Table 4. Mass data of identified compounds

Č. <sup>1</sup>	Zlúčenina <sup>2</sup>	m/z
1	furfurylalkohol <sup>3</sup>	98, 41, 39, 97, 69, 81
2	2,4-dimetyl-1,3-cyklopentadión <sup>4</sup>	126, 111, 56, 83, 43, 44
3	kyselina octová <sup>5</sup>	43, 60, 42, 41
4	5-metylfurfural <sup>6</sup>	110, 109, 54, 81, 39
5	2-hydroxy-3-metyl-2-cyklopentén-1-ón <sup>7</sup>	112, 69, 50, 41, 83
6	gvajakol <sup>8</sup>	109, 124, 81, 53, 27
7	metylgvajakol <sup>9</sup>	138, 123, 95, 39, 55, 27
8	fenol <sup>10</sup>	94, 39, 66, 65, 40
9	o-krezol <sup>11</sup>	108, 107, 79, 77, 39
10	4-etylgvajakol <sup>12</sup>	137, 152, 39, 91, 122, 94
11	p-krezol <sup>13</sup>	107, 108, 79, 77
12	2,3-dimetylphenol <sup>14</sup>	122, 107, 121, 77, 39, 91
13	3,4-dimetylphenol <sup>15</sup>	107, 122, 121, 39, 77, 79
14	2,4-dimetylphenol <sup>16</sup>	122, 107, 121, 77, 39, 27
15	4-etylphenol <sup>17</sup>	107, 122, 77, 39, 27
16	syringol <sup>18</sup>	154, 139, 111, 96, 107, 93
17	metylsyringol <sup>19</sup>	168, 153, 125, 107, 65, 34
18	etylsyringol <sup>20</sup>	167, 182, 151, 123, 107, 77, 51
19	eugenol <sup>21</sup>	164, 77, 149, 39, 103
20	hydroxyfenylmetylsulfid <sup>22</sup>	140, 125, 97, 69, 81, 43, 107

m/z — najintenzívnejšie píky hmotnostného spektra.<sup>23</sup>  
<sup>1</sup>No.; <sup>2</sup>Compound; <sup>3</sup>Furfuryl alcohol; <sup>4</sup>2,4-Dimethyl-1,3-cyclopentadiene; <sup>5</sup>Acetic acid; <sup>6</sup>5-Methylfurfural; <sup>7</sup>2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-on; <sup>8</sup>Guaiacol; <sup>9</sup>Methylguaiacol; <sup>10</sup>Phenol; <sup>11</sup>o-cresol; <sup>12</sup>4-Ethylguaiacol; <sup>13</sup>p-Cresol; <sup>14</sup>2,3-Dimethylphenol; <sup>15</sup>3,4-Dimethylphenol; <sup>16</sup>2,4-Dimethylphenol; <sup>17</sup>4-Ethylphenol; <sup>18</sup>Syringol; <sup>19</sup>Methylsyringol; <sup>20</sup>Ethylsyringol; <sup>21</sup>Eugenol; <sup>22</sup>Hydroxyphenylmethylsulfide; <sup>23</sup>m/z — the most intense peaks of the mass spectrum.

4. RUSZ, J.: Prům. Potravin, 30, 1979, č. 12, s. 705.

5. SUROVČÍK, J. — SMIRNOV, V.: Izolácia údivovej arómy z drevného dechtu. Diplomová práca. Bratislava, Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1983, s. 59.

6. SUMARKOV, V. P.: Chimija i tehnologija pererabotki drevesnych smol. Moskva, Golebumizdat 1953.

## Анализ фенольной фракции копильных препаратов путем комбинации газовой хроматографии с масс-спектрометрией (GLC-MS)

### Резюме

На основе анализов методом GLC-MS мы выявили состав фенольной фракции зарубежного препарата для копчения и сравнили его с изолятами, полученными путем дистилляции водяным паром из древесного дегтя „А” и „В” в аспекте их возможного использования при ароматизации мясных продуктов. Результаты анализа фенольной фракции, полученной из дегтя „А” дают предпосылки для использования этой фракции в мясной промышленности в качестве копящего препарата. Однако препарат необходимо исследовать на содержание токсических веществ, главным образом полициклических ароматических углеводов.



## Analysis of phenol fraction of preparations for smoking meat using a combination of gas chromatography with mass spectrometry (GLC-MS)

### Summary

On the basis of analyses using GLC-MS method, the phenol fraction composition of a preparation for smoking, that was produce abroad, was determined and then compared with isolated substances obtained from wood tars A and B by means of water vapour distillation, considering their possible utilization in aromatizing meat products. Results obtained from the analysis of tar A phenol fraction showed that this fraction could be used as a preparation for smoking meat. However, it necessarily has to be examined for the content of toxic substances — polycyclic aromatic hydrocarbons in particular.