

Stanovenie fenolov v údivej aróme získanej destiláciou drevného dechtu

EVA SŮROVÁ — VLADIMÍR SMIRNOV — JÁN KRUPČÍK — JOZEF DUBRAVICKÝ

Súhrn. V práci sa sledovali jednotlivé frakcie destilácie drevného dechtu vodnou parou vzhľadom na obsah celkového množstva fenolových látok a zastúpenia gva-jakolu, metylgvajakolu, fenolu, *o*-krezolu a syringolu. Na schutňovanie výrobkov v mäsovom priemysle sú vhodné na základe získaných výsledkov I. a II. frakcie. Používanie vodných roztokov takýchto koncentrácií má však z ekonomického a technologického hľadiska mnohé nevýhody.

Použitie čistených dymových kondenzátov a tekutých dymov znižuje kontamináciu údených potravín karcinogénnymi polycyklickými aromatickými uhľovodíkmi a umožňuje kontrolovať intenzitu vône a chuti v konečnom produkte. Tieto dymové kondenzáty sú potravinárske aditíva a musia sa ako také posudzovať. Preto sa vyžaduje podrobnejšia informácia o surovinách a procese, zložení dymu a získaného konečného produktu. Z hygienického hľadiska treba použitie dymových kondenzátov a koncentrátov určených na aromatizáciu údenín posudzovať obozretne. Treba si uvedomiť, že koncentráciou dymu v údeninách a koncentrátoch sa zvyšuje obsah karbonylových zlúčenín a organických kyselín. Ďalším faktorom, ktorý treba brať do úvahy, je skutočnosť, že kým pri konvenčnom údení je prevažná časť dymových zložiek koncentrovaná na povrchu (v údeninách na obale) výrobkov [1], alebo tesne pod ním, pri použití údiacich preparátov sa tieto látky viac alebo menej homogénne rozptýlia v diele.

Prípravu údiacich preparátov si výrobcovia chránia patentmi a uskutočňuje sa v princípe trojako:

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

doc. Ing. Ján Krupčík, CSc., Katedra analytickej chémie. Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Jánska 1, 812 37 Bratislava.

- údiacimi činidlami izolovanými z kondenzátu špeciálne pripraveného dymu [2—4],
- údiacimi činidlami izolovanými z drevných dechtov alebo drevného octu, získaného ako medziprodukt pyrolýzy dreva pri výrobe drevného uhlia [5—7],
- umele pripravovanými údiacimi činidlami, ktoré sú zmesou zložiek buď pripravených syntézou, buď izolovaných z prirodzených materiálov [8].

V práci sme sa zaoberali izoláciou tekutej údivej arómy destiláciou drevného dechtu a charakteristikou jednotlivých destilačných frakcií na základe obsahu fenolových látok a zastúpenia jednotlivých fenolov v izolovanej frakcii.

Materiál a metódy

Na izoláciu údivej arómy sme použili surový drevný decht zo Slovenských lučobných závodov, n. p., Hnúšťa-Likier. Tento surový drevný decht sa získal suchou destiláciou bukového dreva pri teplote 400—450 °C za minimálneho prístupu vzduchu. Ten istý závod dodal tri partie surového drevného dechtu — surový drevný decht viac sedimentovaný (A4), surový drevný decht menej sedimentovaný (A5) a surový drevný decht viac sedimentovaný (A6) (tab. 1).

Tabuľka 1. Charakteristika suroviny
Table 1. Raw material characteristics

Charakteristická vlastnosť ¹	Decht A4 ²	Decht A5 ³	Decht A6 ⁴
hustota ⁵ [kg·m ⁻³]	1169	1143	1136
obsah H ₂ O ⁶ [%]	15,3	16,3	10,9
kyslosť ⁷ [%]	10,4	7,8	8,5
obsah fenolov ⁸ [%]	84,0	79,0	84,0
viskozita ⁹ [Pa·s] 20 °C	0,145	0,392	0,081
60 °C	0,1	—	—

¹Characteristic property; ²Tar A4; ³Tar A5; ⁴Tar A6; ⁵Density; ⁶H₂O content; ⁷Acidity; ⁸Content of phenols; ⁹Viscosity.

Pri izolácii údivej arómy z uvedených dechtov sme postupovali podľa metódy opísanej Smirnovom a Minárom [9]. Celý proces možno rozdeliť na 2 časti: — úprava dechtu do takej formy, aby ho bolo možné použiť na ďalšie spracovanie destiláciou a extrakciou. Veľký význam má pritom odstránenie balastných látok a zdraviu škodlivých PAU.

— samotná izolácia údivej arómy z upraveného dechtu. Na izoláciu sme použili dve deliace metódy: a) frakčnú destiláciu vodnou parou za zníženého tlaku b) viacstupňovú extrakciu [10].

Pri označovaní frakcií z dechtu A4, nasledujúce číslo označuje poradie izolácie a ďalšie poradové číslo frakcie. Výnimku tvorí označenie frakcií A4-345.1, A4-345.2, ktoré vyjadruje posledným číslom spojenie prvých a druhých frakcií jednotlivých izolácií 3, 4, 5 a vzorka A4-345-2Z zvyšok po destilácii.

Frakcie z dechtu A5 sa označujú podobne ako frakcie z dechtu A4 s tým rozdielom, že posledné číslo znamená poradové číslo destilácie dechtu A5-1.

Frakcie z dechtu A6 sa označujú rovnako ako frakcie z dechtu A4 s tým, že pri A6-3 a A6-4 sme frakcie pri destilácii nerozlišovali.

Fenolovú frakciu sme z destilátov izolovali dietyléterom a stanovili gravimetricky [1, 11]. Zastúpenie jednotlivých fenolov v zmesi sme zisťovali metódou GLC na náplňovej [12] a kapilárnej kolóne, po predchádzajúcej identifikácii fenolových látok metódou GLC-MS [13, 14].

Podmienky stanovenia na náplňovej kolóne: použili sme prístroj CHROM 41, so sklenou kolónou $2,5 \times 0,003$ m s náplňou 15 % Carbowax 20M + 3 % kyseliny *o*-fosforečnej na Chromosorbe W (0,2—0,25 mm), nosný plyn dusík, tlak 77 kPa, teplotný program 100—200 °C a gradientom 2 °C.min⁻¹, plameňovo-

Tabuľka 2. Celkový obsah fenolov vo frakciách získaných destiláciou vodnou parou
Table 2. Total content of phenols in fractions obtained through water vapour distillation

Vzorka ¹	Obsah fenolov ² [g.kg ⁻¹] $\frac{\dot{z}}{x}$	s
A4-1.1	0,93	0,08
A4-1.2	1,96	0,06
A4-1.3	1,57	0,07
A4-2.1	0,80	0,01
A4-2.2	0,70	0,07
A4-2.3	1,11	0,08
A4-345.1	0,78	0,16
A4-345.2	0,75	0,17
A4-345.2Z	0,47	0,06
A5-1.1.1	1,68	0,03
A5-1.1.2	0,97	0,00
A6-1.1	2,73	0,00
A6-1.2	1,96	0,34
A6-2.1	2,74	0,22
A6-2.2	2,34	0,06
A6-3	3,81	0,08
A6-4	3,39	0,01

s — smerodajná odchýlka [15]. $n = 2$.

s — decisive deviation [15]. $n = 2$.

¹Sample; ²Content of phenols.

Tabuľka 3. Poradie identifikovaných zložiek vo fenolových frakciách
Table 3. Sequence of constituents identified in phenolic fractions

Číslo chromatografickej vlny ¹	Identifikovaná zložka ²	
	na náplňovej kolóne ³	na kapilárnej kolóne ⁴
1	dimetylfurán ⁵	zmes viacerých látok ⁶
2	zmes viacerých látok ⁶	2,4-dimetyl-1,3-cyklopentadión ⁷
3	2,4-dimetyl-1,3-cyklopentadión ⁷	2-hydroxy-3-metylcyklopentén-1-ón ⁸
4	2-hydroxy-3-metyl-2-cyklopentén-1-ón ⁸	gvajakol ⁹
5	gvajakol ⁹	izomér dimetylcyklopentadiónu ¹⁰
6	izomér dimetylcyklopentadiónu ¹⁰	4-metylgvajakol ¹¹
7	4-metylgvajakol ¹¹	o-krezol ²⁰
8	fenol + o-krezol ¹²	fenol ²¹
9	4-etylgvajakol ¹³	4-etylgvajakol ¹³
10	2,3-dimetylphenol + p-krezol ¹⁴	2,3-dimetylphenol ²²
11	3,4-dimetylphenol ¹⁵	p-krezol ²³
12	2,4-dimetylphenol ¹⁶	3,4-dimetylphenol ¹⁵
13	syringol ¹⁷	2,4-dimetylphenol ¹⁶
14	4-metylsyringol ¹⁸	syringol ¹⁷
15	4-etylsyringol ¹⁹	4-metylsyringol ¹⁸
16	—	4-etylsyringol ¹⁹

¹Chromatographic wave number; ²Constituent identified; ³on the filling column; ⁴on the capillary column; ⁵Dimethylfuran; ⁶Mixture of various substances; ⁷2,4-Dimethyl-1,3-cyclopentadiene; ⁸2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-on; ⁹Guaiacol; ¹⁰Dimethylcyclopentadiene isomer; ¹¹4-Methylguaiacol; ¹²Phenol + o-cresol; ¹³4-Ethylguaiacol; ¹⁴2,3-Dimethylphenol + p-cresol; ¹⁵3,4-Dimethylphenol; ¹⁶1,4-Dimethylphenol; ¹⁷Syringol; ¹⁸4-Methylsyringol; ¹⁹4-Ethylsyringol; ²⁰o-Cresol; ²¹Phenol; ²²2,3-Dimethylphenol; ²³p-Cresol;

ionizačný detektor (FID), teplotu injekčného bloku 250 °C, prietok vodíka 0,025 l.min⁻¹, prietok vzduchu 0,26 l.min⁻¹, citlivosť 1 : 1000, nástrek 1—3 µl vzorky rozpustenej v dietyléteri.

Podmienky stanovenia na kapilárnej kolóne: použili sme prístroj CHROM 41, sklenú kolónu dĺžky 20 m, vnútorného priemeru 0,25 mm zmáčanú stacionárnou fázou Carbowaxu 20M, nosný plyn dusík, tlak dusíka 100 kPa, izotermickú teplotu 150 °C, plameňovoionizačný detektor (FID), teplotu injekčného bloku 250 °C, rýchlosť posunu papiera 0,1 mm.s⁻¹.

Výsledky a diskusia

Destiláciu v laboratórnych podmienkach sme museli robiť tak, aby výťažok fenolov a ostatných účinných látok bol čo najväčší. Preto sme destilovali frakcie pri čo najvyššej teplote a čo najnižšom tlaku. Spodná hranica hodnoty tlaku bola obmedzená výkonom rotačnej výevy a tesnosťou aparatúry. Horná hranica teploty bola obmedzená použitím nasýtenej vodnej pary ako destilačného média.

coliac	ons	kolóna ⁴	pentadion ⁷	pentadion ¹⁰	on the capillary	isomer; 14-Me-	resol; 103,4-Di-	ringol; 200-Cre-	sterek 1—3 µl	CHROM 41,	izotermickú	čného bloku	by výťažok	ilovali frak-	dnový tlaku	Horná hra-	estilačného
--------	-----	---------------------	------------------------	-------------------------	------------------	----------------	------------------	------------------	---------------	-----------	-------------	-------------	------------	---------------	-------------	------------	-------------

Tabuľka 4. Pomerné zastúpenie jednotlivých zložiek vo frakciách drevných dechtov [%]
Table 4. Percentage representation of the individual constituents in wood tar fractions [%]

Vzorka ¹	Číslo chromatografickej vlny ²																N
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
Analýza metódou GLC na náplňovej kolóne ³																	
A4-1.1	0,24	1,08	0,24	1,99	20,61	1,45	8,50	35,08	st.	13,26	2,53	0,48	7,47	1,81	4,82		0,42
A4-1.2	6,20	3,52	1,13	4,23	19,23	2,32	3,80	27,61	st.	10,92	2,25	0,42	7,32	0,56	3,87		6,61
A4-1.3	0,42	1,02	0,85	7,65	4,07	2,89	1,36	14,86	st.	5,52	2,30	0,42	38,20	11,04	8,49		0,92
A4-2.1	1,41	3,33	1,75	4,99	19,45	4,16	11,31	24,44	st.	9,98	2,66	2,00	5,99	2,00	5,96		0,57
A4-2.2	1,72	3,64	1,95	5,36	17,81	3,85	9,82	23,73	st.	10,78	2,15	0,76	9,56	3,67	3,62		1,58
A4-2.3	2,56	4,27	1,87	5,13	21,58	4,00	9,62	25,48	st.	10,46	3,21	0,43	5,18	1,28	2,14		3,15
A4-																	
345.1	—	0,77	3,45	6,71	2,01	6,14	12,66	12,46	st.	6,23	1,15	25,60	9,11	13,77	st.		st.
A4-																	
-345.2	—	0,70	5,43	3,50	4,04	4,97	8,15	13,04	st.	5,05	1,94	29,66	13,28	10,24	st.		st.
A4-																	
-345.2Z	—	st.	0,35	3,56	18,44	6,54	0,28	40,07	st.	st.	st.	0,66	6,47	0,35	1,48		21,85
A5-1.1.1	0,84	1,74	1,44	st.	24,33	4,79	7,91	23,07	st.	15,37	2,64	0,60	9,89	4,05	2,16		1,17
A5-1.1.2	0,15	0,60	1,76	6,37	15,13	5,74	7,05	15,60	st.	14,51	3,00	0,92	18,00	6,65	4,01		0,51
A6-1.1	0,33	1,49	1,19	1,88	21,92	3,37	15,19	22,19	3,76	13,87	2,81	0,83	4,46	2,38	2,08		2,27
A6-1.2	0,23	0,88	0,81	3,69	16,39	4,01	10,02	28,19	3,07	15,81	2,81	0,59	6,73	2,25	1,76		1,76
A6-2.1	0,28	0,97	1,38	2,90	21,89	3,43	12,31	24,31	3,38	12,93	2,42	0,62	6,44	2,78	2,49		1,47
Analýza metódou GLC na kapilárnej kolóne ⁴																	
A6-2.2	6,56	0,98	4,89	19,02	2,45	7,56	5,07	28,03	2,67	4,12	8,23	0,80	0,33	6,01	1,33	—	1,95

Na izoláciu sme použili 700 ml upraveného dechtu bez ťažkej frakcie fenolov, ktorý sme destilovali postupným pridávaním dechtu do destilačnej banky. To znamená, že po oddestilovaní určitého množstva sme doplnili banku na pôvodný objem. Celkove sme získali 150 ml I. frakcie, 150 ml II. frakcie a 100 ml III. frakcie. Jednotlivé izolácie sa líšili množstvom základnej suroviny a tým úmerne získanými destilačnými frakciami.

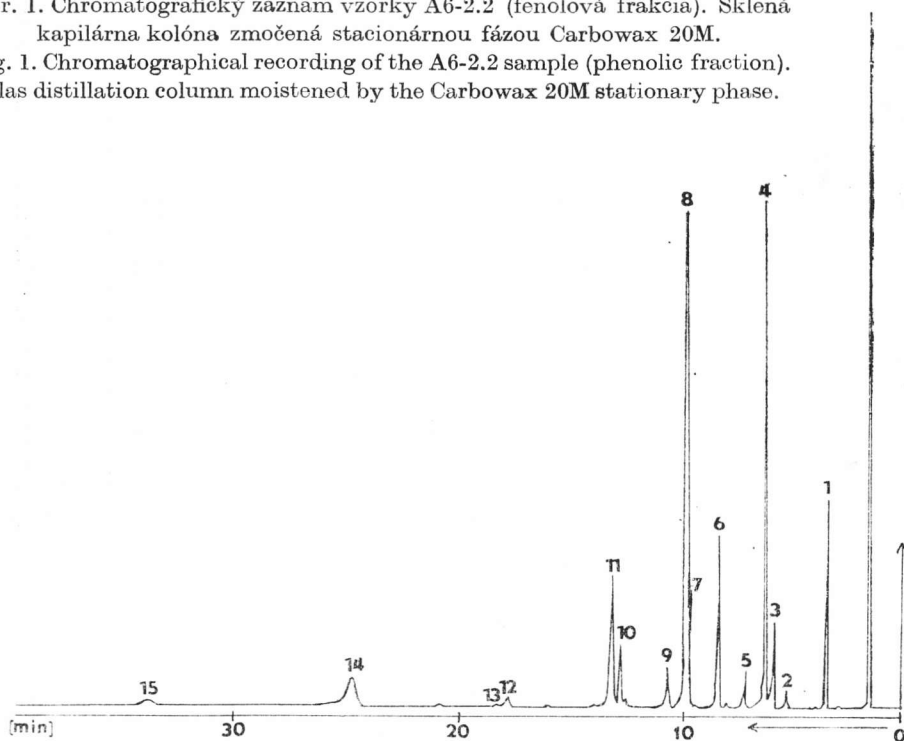
Celkové množstvo fenolov stanovené v jednotlivých vzorkách uvádzame v tabuľke 2. Tabuľka 3 uvádza jednotlivé zložky identifikované vo fenolových frakciách na náplňovej a kapilárnej kolóne. Po vysušení a odvážení vyizolovaných fenolových frakcií sme tieto rozpustili v dietyléteri a vstrekovali priamo do plynového chromatografu.

Vzorky sme analyzovali na dostupnej náplňovej kolóne (výsledky sú v tab. 4). Nedosiahli sme rozdelenie fenolu a *o*-krezolu 2,3-dimetylfenolu a *p*-krezolu, čo sme dokázali meraním vzoriek metódou GLC-MS [12]. Posledné tri vzorky sme merali na kapilárnej kolóne s rovnakou stacionárnou fázou, na tejto kolóne sme dosiahli rozdelenie uvedených zložiek (obr. 1, 2, tab. 4).

V I. frakciách sme stanovili celkove 0,78—2,74 g.kg⁻¹ fenolov, z čoho gva-

Obr. 1. Chromatografický záznam vzorky A6-2.2 (fenolová frakcia). Sklená kapilárna kolóna zmočená stacionárnou fázou Carbowax 20M.

Fig. 1. Chromatographical recording of the A6-2.2 sample (phenolic fraction). Glas distillation column moistened by the Carbowax 20M stationary phase.



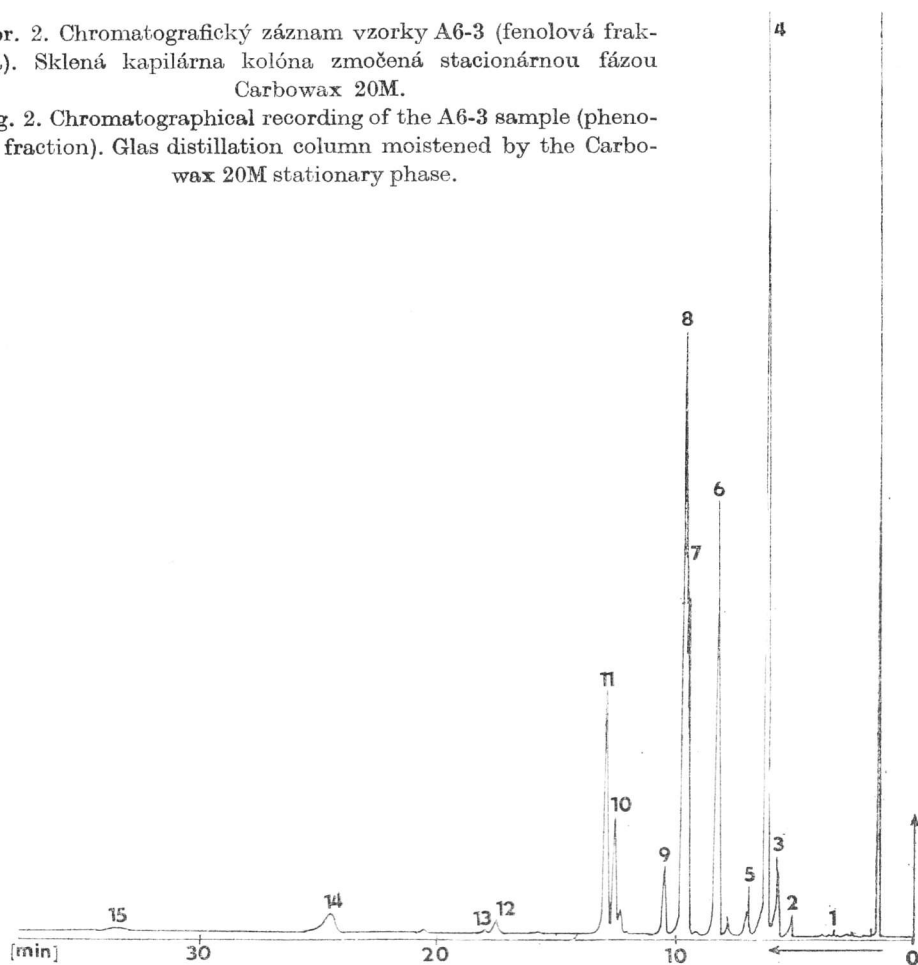
jakol tvorí 19,45—24,33 %, metylgvajakol 7,91—15,19 %, fenol a *o*-krezol 22,19—35,08 % a syringol 4,46—9,89 %.

II. frakcie obsahovali 0,70—2,34 g.kg⁻¹ fenolov, z čoho gvajakol tvorí 15,13—19,23 %, metylgvajakol 3,80—10,02 %, fenol a *o*-krezol 15,60—28,19 % a syringol 6,01—9,56 %.

Analyzované dve III. frakcie obsahovali 1,11 a 1,57 g.kg⁻¹ celkových fenolov, pričom zastúpenie sledovaných kľúčových fenolových zlúčenín bolo v oboch prípadoch rozdielne. Kým prvý destilát obsahoval 4,07 % gvajakolu a 38,20 % syringolu, v druhom destiláte bolo zastúpenie gvajakolu až 21,58 % a syringolu iba 5,18 %.

Obr. 2. Chromatografický záznam vzorky A6-3 (fenolová frakcia). Sklená kapilárna kolóna zmočená stacionárnou fázou Carbowax 20M.

Fig. 2. Chromatographical recording of the A6-3 sample (phenolic fraction). Glas distillation column moistened by the Carbowax 20M stationary phase.



Záver

Na schutňovanie mäsových výrobkov sú vhodnejšie I. a II. frakcie, ktoré majú zastúpenie kľúčových fenolových látok vyrovnanejšie za dodržaných podmienok destilácie [9], majú však z hľadiska ekonomického mnohé nevýhody. Je to náročnosť na prepravu a skladovanie objemných množstiev zriedených vodných roztokov. Vo vodných roztokoch pri dlhšom skladovaní môžu prebehnúť viaceré chemické reakcie; keďže ide o roztoky fenolov, aldehydov, ketónov a organických kyselín, treba hľadať ďalšiu možnú cestu na získavanie koncentrátov údivej arómy.

Literatúra

1. SŮROVÁ, E. — LEŠKO, J. — UHLÁROVÁ, H.: Bull. potrav. Výskumu, *XXIII* (III), 1984, č. 1, s. 63.
2. MÖLCH, H.: Pat. NSR 2364462, 1975.
3. HOLENBECK, C. M.: Pat. USA 3106473, 1963.
4. OLSEN, C. Z.: Pat. angl. 1498264, 1978.
5. SOKOLOV, A. A.: Fiziko-chimičeskije i biochimičeskije osnovy tehnologiji mjaso-produktov. Moskva, Izd. pišč. promyšlennosti 1965.
6. KULEZA, J. — MILLER, K. — PODLEJSKI, J.: Pat. ZSSR 575008, 1977.
7. DAINIUS, B. — DAME, C. — O'HARA, J.: Pat. USA 4154866, 1979.
8. RUSZ, J.: Prům. Potravín, 30, 1979, č. 12, s. 705.
9. SMIRNOV, V. — MINÁR, V.: Diplomová práca. Bratislava, Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1984, s. 39.
10. SMIRNOV, V. — SŮROVÁ, E. — KRUPČÍK, J.: Bull. potrav. Výskumu (v tlači).
11. SUMAROKOV, V. P.: Chimija i tehnologija pererabotki drevesnych smol. Moskva, Golebumizdat 1953.
12. LUSTRE, A. O. — ISSENBERG, Ph.: J. Agric. Food Chem., 6, 1969, s. 1387.
13. SŮROVÁ, E. — LEŠKO, J. — DUBRAVICKÝ, J. — SMIRNOV, V.: Bull. potrav. Výskumu, *XXIII* (III), 1984, č. 1, s. 71.
14. HRUZA, D. E. — PRAAG, M. — HEINSOHN, H.: J. Agric. Food Chem., 22, 1974, č. 1, s. 123.
15. ECKSHLAGER, K. — HORSÁK, J. — KODEJŠ, Z.: Vyhodnocování analytických výsledků a metod. Praha, SNTL 1980.

Определение фенолов в коптящем аромате, полученном путем дистиляции древесного дегтя

Резюме

В работе изучаются отдельные фракции дистиляции древесного дегтя водяным паром с точки зрения содержания общего количества фенольных веществ и доли в них гваякола, метилгваякола, фенола, *о*-крезола и сирингола. На основе полученных результатов можно констатировать, что для придания вкуса изделиям мясной промышленности пригодны I и II фракции. Однако использование водных растворов таких концентраций с экономической и технологической точки зрения обладает многими невыгодами.

Determination of phenols in smoke aroma produced by wood tar distillation

Summary

The individual fractions obtained in the process of wood tar distillation using water vapours were studied from the aspect of both the total amount of phenolic substances and the representation of guaiacol, methyl guaiacol, phenol, *o*-cresol and syringol. It was shown that the first and the second fractions are suitable to flavour meat products. However, the use of solutions of such concentration is disadvantageous from technological as well as economical point of view.