

Využitie dietylésteru kyseliny vínnej v potravinárstve

EVA KOLESÁROVÁ—BOHUMÍR SABO—MARTA JENDRICHOVSKÁ
EDITA KROUPOVÁ—DARINA MATYÁŠOVÁ

Súhrn. Práca sa zaoberá možnosťami využitia dietylésteru kyseliny vínnej (DEKV) ako aditíva v potravinárskom priemysle. DEKV sa aplikoval do vína a ovocného dreňového nápoja Pomi. Účinky DEKV na znižovanie kyslosti boli štatisticky preukázateľné, nie však technologicky významné. Ďalej sa sledoval vplyv DEKV na penotvorné vlastnosti odtučneného sušeného mlieka a mrazeného vaječného bielka, buď samostatne, buď v kombinácii s polyfosfátmi a pri rôznych hodnotách pH.

S dietylésterom kyseliny vínnej (DEKV) sa od roku 1981 zaoberá Výbor FAO pre špecifikáciu identity a čistoty aromatických látok [1]. Uvedená zlúčenina je deklarovaná ako aromatická látka a nosné rozpúšťadlo s možnosťou aplikácie ako chemické individuum čistoty minimálne 99 % po predchádzajúcich pozitívnych skúškach identity a čistoty.

DEKV sa vyskytuje aj v zozname aromatických látok medzinárodných organizácií. Ide o FEMA (Flavouring Extract Manufacturer's Association) [2] a CoE (Council of Europe) [3]. Kým FEMA udáva maximálny prípustný limit pre jednotlivé potraviny v ppm (nealkoholické nápoje 50, mrazené krémy 200, kandity 200, pečivárenské výrobky 200), CoE udáva ADI ($18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

DEKV vzniká esterifikáciou kyseliny vínnej pri zrení a starnutí vín. Jeho senzorický účinok spočíva vo zvyšovaní jemnosti a znižovaní senzorickej kyslosti vín. V našej práci sme aplikovali poznatky o účinku DEKV ako prirodzenej zložky vín pri jeho využití ako syntetickej arómy nápojov.

Podľa patentu USA [5] možno DEKV pridávať aj do bielkovinových kompozícií za účelom zvyšovania ich penivosti a stability peny v množstve 0,1—1 hm. % na hmotnosť bielkoviny, pričom jeho účinok sa zvyšuje prídavkom alkalických polyfosfátov v množstve 0,5—5 hm. % na hmotnosť bielkoviny. Preto sme DEKV aplikovali do vybranej bielkoviny.

Ing. Eva Kolesárová, CSc., Ing. Bohumír Sabo, CSc., Ing. Marta Jendrichovská, Ing. Edita Kroupová, Výskumný ústav potravinársky, Priemyselná 4, 820 06 Bratislava.

Ing. Darina Matyášová, Carpathia, š. p. SNP č. 11, 971 27 Prievidza.

Materiál a metódy

Na aplikačné experimenty sme použili DEKV firmy FLUKA čistoty 98 % (GC). Pri odskúšavaní jeho aromatických účinkov sme ho pridávali v príslušných množstvách jeden mesiac pred senzorickými skúškami, pri odskúšavaní penotvorných účinkov priamo pred analýzou. Na senzorické skúšky sme použili tieto nápoje:

1. Limbašský silván, rok výroby 1988, výrobca VZ Pezinok, pH 3,23, obsah celkových kyselín podľa ČSN, vyjadrených ako kyselina vínna, $6,93 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$.

2. Ovocný dreňový nápoj Pomi, výrobca SKL, Carpathia, Prievidza, pH 3,23, s receptúrnym prídavkom $6,3 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ kyseliny citrónovej a $0,25 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ kyseliny askorbovej, s obsahom $7,92 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ celkových kyselín podľa ČSN, vyjadrených ako kyselina citrónová.

Na overenie penotvorných účinkov sa použili tieto bielkovinové kompozície:

1. Pasterizovaný vaječný bielok mrazený (MVB), ZHZ Cífer, pred použitím rozmrazený pri laboratórnej teplote.

2. Odtučnené sušené mlieko (SM), Jihočeské mlékárny, České Budějovice, pred experimentom riedené vodou (17 g SM na 100 ml).

Použitá fosfáty:

1. Fibrisol D 10, Benckiser Knapsack, SRN (difosfát),

2. Puron SS, Albright and Willson, Rakúsko (tripolyfosfát sodný), pH bielkovinových kompozícií bolo upravené $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ HCl}$.

Senzorické skúšky sme robili metódou poradového testu, pričom sme určovali poradie v rozdieloch kyslosti medzi jednotlivými ošetrovanými vzorkami a vzorkou neošetrovanou. Jeden bod bol pridelený najmenej kyslej vzorke a maximálny počet bodov najkyslejšej vzorke. Hodnotilo 7 posudzovateľov z kategórie poučených laikov, vo veku od 20 do 57 rokov, schopných rozlišovať základné chute. Platnosť nulovej hypotézy (s klesajúcim prídavkom DEKV kyslosť stúpa) sme overili štatisticky testom, ktorý má názov podľa svojho autora PAGE, takto: Vypočítala sa hodnota kritéria L_p podľa vzťahu

$$L = \sum_{i=1}^7 i R_i,$$

kde R_i je suma počtu bodov pridelených jednotlivými hodnotiteľmi vzorke i , pričom hodnota indexu i rastie s klesajúcim prídavkom DEKV, a i je počet vzoriek.

Obsah profilových organických kyselín vo víne s prídavkom DEKV a v porovnávacej vzorke sme stanovili jeden mesiac po aplikácii na izotachoforetickom analyzátore 2 KI-001 (ÚRJVT, Spišská Nová Ves).

Podmienky stanovenia:

Vodiaci elektrolyt: $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ HCl} + \text{Ala} + 0,05 \% \text{ MHEC}$
(pH 3,04)

Zakončujúci elektrolyt: $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH} + \text{TRIS}$ (pH 4,12)

Hnací prúd: $200 \mu\text{A}$ — predseparačná kapilára
 $45 \mu\text{A}$ — analytická kapilára

Penivosť sme merali podľa ČSN po vyšľahaní na šľahači ETA 0044 Elektro Praga, Hlinsko, 3 minúty pri najvyšších otáčkach v kadičke kalibrovannej na objem priemeru 85 mm a výšky 165 mm. Objem peny sme vyjadrovali v percentách počiatočného objemu penotvorného roztoku.

Stabilitu peny sme merali podľa ČSN po 30 minútach. Stečenú penu sme vliali do odmerného valca a odmerali sme jej objem. Použili sme na to vzorku, získanú meraním penivosti.

Tuhosť peny sme merali na penetrometri AP 4-1, VEB Feinmess, Dresden, s penetračným nadstavcom polguľovitého tvaru plochy $25,12 \text{ cm}^2$, priemeru 4 cm a hmotnosti 20 g. Doba prieniku penetračného nadstavca penou bola 5 s. Namerané údaje sme vyjadrovali v penetračných stupňoch ($^{\circ}\text{P}$).

Závislosť jednotlivých penotvorných charakteristík od pH, množstva pridaného DEKV, prípadne polyfosfátu sme získali plánovaným experimentom rotačným plánom druhého rádu [5]. Regresnú rovnicu sme spracovali na mikro-počítači TNS 64 dialógovým spôsobom pod operačným systémom CP/M. Jej všeobecný tvar je:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2.$$

Významnosť koeficientov regresie sme testovali Studentovým kritériom a adekvátnosť získanej rovnice Fischerovým kritériom [6]. Po vylúčení štatisticky nevýznamných koeficientov sme v rovniciach, ktoré vyhovovali experimentu, uskutočnili transformáciu premenných x , z bezrozmerného systému súradníc do prirodzenej mierky. Získané rovnice sme zobrazili graficky v trojrozmernom systéme súradníc.

Výsledky a diskusia

1. *Overenie senzorických účinkov DEKV.* V prvom štádiu experimentov sa overovali účinok DEKV na znižovanie senzorickej kyslosti vína. Umelým prídavkom DEKV do mladého vína sa simuloval jeho výskyt v starých vínach. Posudzovalo sa 6 vzoriek s týmto obsahom DEKV v $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$: 0, 50, 100, 200, 400, 800. Hodnotilo 7 hodnotiteľov, pričom vypočítaná hodnota kritéria L bola 513. V porovnaní s tabelovanou hodnotou pre príslušný počet vzoriek a hodno-

titeľov $L_{\text{tab}} = 577$, $L < L_{\text{tab}}$; nulová hypotéza je teda platná. DEKV znižuje senzorickú kyslosť vín.

Tento poznatok sme ďalej aplikovali na dreňový nápoj Pomi. Sedem hodnotiteľov hodnotilo vzorky s týmto obsahom DEKV v $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$: 0, 50, 100, 200, 400, 800, 1600. Vypočítaná hodnota kritéria L bola 827. $L_{\text{tab}} = 870$ pre daný počet vzoriek a hodnotiteľov, $L < L_{\text{tab}}$; nulová hypotéza je platná.

Zároveň so senzorickými skúškami sa urobila analýza profilových organických kyselín izotachoforézou, aby sa mohli sledovať zmeny kyselín pred a po aplikácii DEKV. Vzorky sa merali mesiac po aplikácii DEKV. Na analýzu sa zámerne vybrali vína s vyšším obsahom celkových kyselín (vyjadrené ako kyselina vína). Boli to vína z KVÚVV, ročník 1988: Rizling vlašský $6,69 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, Rozling rýnsky $7,12 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$.

Ako vidieť z tab. 1, zmeny v obsahu jednotlivých druhov kyselín sú nevýznamné. Vo všeobecnosti teda DEKV neznižuje obsah kyselín, vplyva len na znižovanie senzorickej kyslosti. Tento vplyv nie je príliš veľký, pretože rozdiely v kyslosti medzi jednotlivými vzorkami pri senzorickej analýze neboli príliš výrazné. Je však pravdepodobné, že nami sledovaná látka môže mať zaujímavé senzorické účinky ako súčasť zmesných aróm. Tento predpoklad bol ďalej overený.

Tabuľka 1. Obsah profilových organických kyselín vo víne stanovených izotachoforézou
Table 1. Determination of the content of profile organic acids in wine by isotachopheresis

Vzorka ¹	Kyseliny ² ($\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)				
	vinna ³	jablčná ⁴	citrónová ⁵	mliečna ⁶	jantárová ⁷
Rizling vlašský	1,73	3,27	0,46	0,83	0,40
Rizling vlašský + 1 g DEKV $\cdot \text{l}^{-1}$	1,81	3,35	0,45	0,83	0,41
Rizling rýnsky	1,91	3,38	3,38	0,97	0,48
Rizling rýnsky + 1 g DEKV $\cdot \text{l}^{-1}$	1,98	3,38	0,39	0,99	0,45

1 — Sample, 2 — Acids, 3 — Tartaric acid, 4 — Malic acid, 5 — Citric acid, 6 — Lactic acid, 7 — Succinic acid.

2. *Overenie penotvorných účinkov DEKV.* Závislosť penotvorných charakterísk vybraných bielkovinových kompozícií od obsahu DEKV sme robili metódou plánovaného experimentu. Pre prvé pokusy sme si zvolili SM. Merali sme závislosť penivosti, stability peny a penetrácie od obsahu DEKV a od obsahu 2 druhov fosfátov (Puron SS, Fibrisol D 10). Keďže vo všetkých prípadoch pena ani po polhodine nestekala, stabilitu peny všetkých meraných zmesí môžeme považovať za výbornú. Pena však bola natoľko riedka, že jej tuhosť nebolo možné merať dostupnou technikou. Z týchto dôvodov sme sa v plánovanom

Tabuľka 2. Hranice experimentov na zisťovanie vplyvu obsahu DEKV a fosfátov na penivosť odtučneného sušeného mlieka

Table 2. Experimental limits for the detection of the content of tartaric acid diethylester and phosphates on the foaming quality of fat-free dried milk

	z_1	z_2
z_j	0,25	2,20
δz_j	0,15	1,50

z_1 — obsah DEKV [hm. %]; Tartaric acid diethylester content [wt. %].

z_2 — obsah fosfátu [hm. %]; Phosphate content [wt. %].

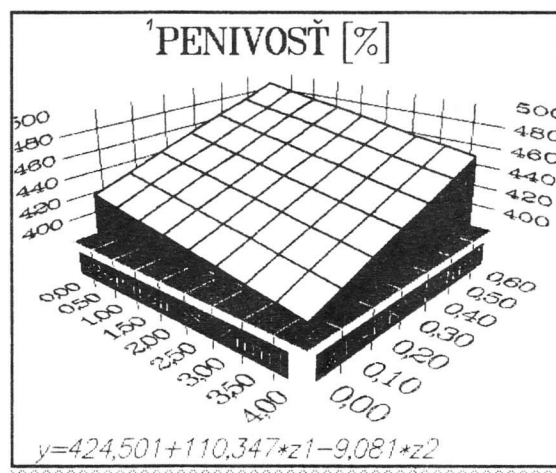
z_j^0 — základná úroveň; Basic level.

Δz_j — interval zmeny; Interval of change.

experimente zamerali len na meranie penivosti. Hranice experimentov sú v tab. 2.

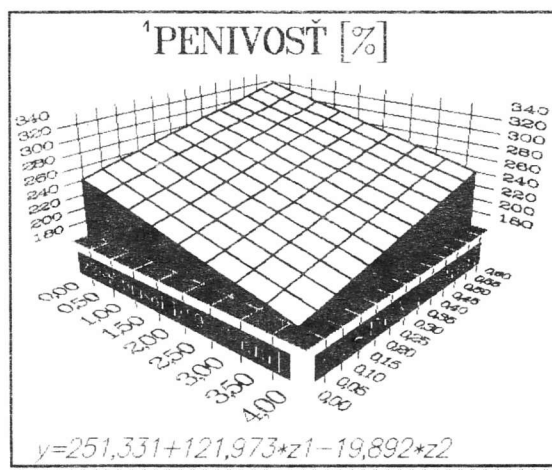
Grafický priebeh rovníc je znázornený na obr. 1 a 2. Ako vidieť, vplyv použitého druhu fosfátu je zanedbateľný. Penivosť vzrastá s klesajúcim prídavkom fosfátu a rastúcim prídavkom DEKV. Tento vplyv nie je však rádo vo významný.

Uskutočnili sme aj orientačné experimenty na zistenie vplyvu spomínaných fosfátov na penotvorné charakteristiky MVB. Keďže fosfáty nezlepšovali sledované vlastnosti, uskutočnili sme plánovaný experiment, v ktorom sme okrem obsahu DEKV volili ďalšiu nezávisle premennú veličinu — pH. Je to totiž



Obr. 1. Vplyv obsahu Puronu SS a dietylésteru kyseliny vínnej na penivosť odtučneného sušeného mlieka.

Fig. 1. Effect of Purone SS and tartaric acid diethylester content on the foaming quality of fat-free dried milk. 1 — Foaming quality.



Obr. 2. Vplyv obsahu Fibrisolu D 10 a diethylesteru kyseliny vínnej na penivosť odtučneného sušeného mlieka.

Fig. 2. Effect of Fibrisol D 10 and tartaric acid diethylester content on the foaming quality of fat-free dried milk. 1 — Foaming quality.

Tabuľka 3. Hranice experimentov na zisťovanie vplyvu obsahu DEKV a pH na penotvorné vlastnosti mrazeného vaječného bielka

Table 3. Experiment limits for the detection of the effect of tartaric acid diethylester content and pH value on the foam-forming properties of frozen egg white

	z_1	z_2
z_j	6,00	5,00
Δz_j	1,50	2,50

z_1 — pH; pH value.

z_2 — obsah DEKV [g.l⁻¹]; Tartaric acid diethylester content [g.l⁻¹].

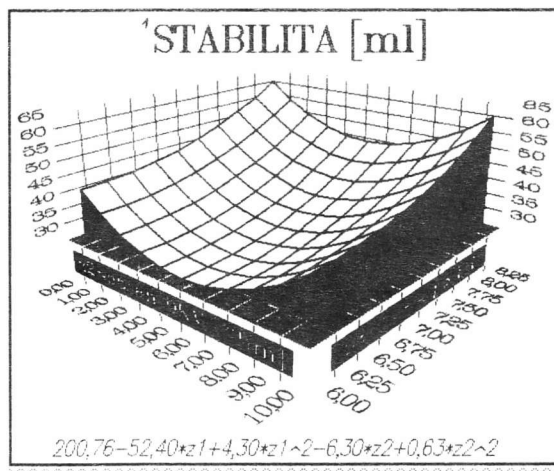
z_j^0 — základná úroveň; Basic level.

Δz_j — interval zmeny; Interval of change.

technologicky najvýznamnejšia veličina, ktorú možno regulovať v súvislosti s penotvornými vlastnosťami MVB. Hranice experimentov uvádza tab. 3. Regresné rovnice sú graficky znázornené na obr. 3 a 4.

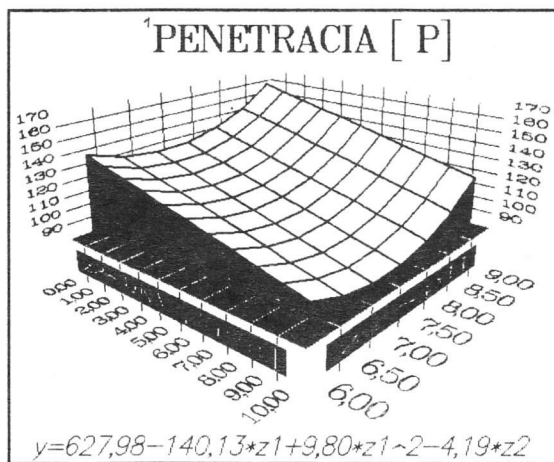
Kým závislosť stability aj penetrácie od pH je 2. rádu, vplyv DEKV je parabolický len v súvislosti so stabilitou a na penetráciu vplyva lineárne: so stúpajúcim prídavkom DEKV stúpa tuhosť peny. Závislosť na obr. 3 má lokálne minimum pri prídavku 0,75 hm. % DEKV a pH 6,37. V tomto bode má pena danej zmesi najväčšiu stabilitu.

DEKV teda vplyva na penotvorné charakteristiky jednotlivých bielkovino-



Obr. 3. Vplyv pH a obsahu dietylésteru kyseliny vínnej na stabilitu peny mrazeného vaječného bielka.

Fig. 3. Effect of pH value and tartaric acid diethylester content on the foam stability of frozen white egg. 1 — Stability.



Obr. 4. Vplyv pH a obsahu dietylésteru kyseliny vínnej na penetráciu mrazeného vaječného bielka.

Fig. 4. Effect of pH value and tartaric acid diethylester content on frozen egg white penetration. 1 — Penetration.

vých kompozícií rôzne. Z toho možno usudzovať, že existuje súvislosť medzi štruktúrou bielkoviny a účinkom DEKV na jej penotvorné vlastnosti. Princípu väzby DEKV na bielkovinu by bolo vhodné venovať v budúcnosti väčšiu pozornosť.

Pozitívny vplyv nami testovaných fosfátov na sledované penotvorné charakteristiky SM a MVB sa nepotvrdil.

Literatúra

1. FAO Food and Nutrition Paper. Specifications for Identity and Purity 34. Rome 1985.
2. FENAROLI, G.: Fenaroly's Handbook of Flavour Ingredients. Chemical Rubber Co., USA, 1971.
3. Council of Europe. Partial agreement in the social and public health field. Natural flavouring substances, their sources and added artificial flavouring substances. Strasbourg 1981.
4. EDWARDS, T. L.—SINGLETON, V. J., Amer. J. Enol. Vitic., 36, 1985, s. 118.
5. KAFAROV, V. V.: Kybernetické metódy v chémii a chemickej technológii. Bratislava, Alfa 1978.
6. GROFÍK, R. a kol.: Štatistika. Bratislava, Príroda 1987.

Do redakcie došlo 11. 7. 1991

Использование диэтилэфира винной кислоты в пищевой промышленности

Резюме

Работа занимается возможностями использования диэтилэфира винной кислоты (DEKV) как добавки для пищевой промышленности. DEKV был применен в вино и фруктовый напиток с мякотью Поми. Действия DEKV на понижение кислотности были статистически показаны, но не были технологически значительными. Кроме того исследовалось влияние DEKV на условия возникновения пены обезжиренного сухого молока и мороженого яичного белка, либо самостоятельного либо в комбинации с полифосфатами и при разных величинах pH.

The usage of tartaric acid diethylester in food industry

Summary

The work presented deals with the possibilities of the utilization of tartaric acid diethylester (DEKV) as the additive in the food industry. DEKV has been applied to the wine and fruit pulp drink Pomi. Effects of DEKV on the lowering of the acidity were statistically proved, though not technologically significant. Also the effect of DEKV on foam-forming properties of fat-free dried milk and frozen egg white, either independently or in combination with polyphosphates, and at different pH values, has been investigated.