

Zloženie organických kyselín v sladovom kvete

JOLANA KAROVIČOVÁ—JOZEF POLONSKÝ—ALEXANDER PRÍBELA
MARCELA VÍTKOVÁ

Súhrn. V extrakte svetlého a tmavého sladového kvetu sme stanovili organické kyseliny izotachoforeticky. Svetlý sladový kvet obsahuje kyselinu citrónovú, mliečnu, octovú, jantárovú, asparágovú, mravčiu a propiónovú, spolu $5,12 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Tmavý sladový kvet obsahuje kyselinu citrónovú, mliečnu, octovú, jantárovú a mravčiu, spolu $1,66 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Potvrdila sa vhodnosť kapilárnej izotachoforézy na sledovanie koncentrácie organických kyselín v extrakte sladového kvetu. Vypracovaná metóda môže slúžiť výrobcovi na kontrolu obsahu organických kyselín. V porovnaní s ostatnými metódami je časovo menej náročná pri príprave vzorky na analýzu.

Sladový kvet sa získava z vysušeného sladu odklíčkovanim v množstve 3,5 až 5 kg zo 100 kg sladu v závislosti od podmienok sladovania a od typu vyrábaného sladu [1]. Sladový kvet sa zužitkúva ako veľmi hodnotné bielkovinové krmivo, keďže obsahuje mnoho dusíkatých látok (24 %) s veľkou výživnou hodnotou. Využíva sa doteraz tak na skrmovanie, ako aj na prípravu výluhov na priživovanie fermentačných pôd. Je potrebné zistiť podrobné chemické zloženie sladového kvetu a na základe výsledkov hľadať a navrhovať možnosti využitia tohto produktu.

Chemické zloženie sladového kvetu nie je úplne preštudované. Moštek [2] uvádza obsah popola, dusíka, vlákniny, lipidických zložiek. Džatková [3] sledovala obsah celkových cukrov, hrubej vlákniny, celkového dusíka, obsah aminokyselín a mastných kyselín vo svetlom a tmavom sladovom kvete. Zisťovala sa aj prítomnosť *N*-nitrozamínov v slade [4, 5]. Vypracovala sa i metodika stanovenia benzo[*a*]pyrénu v tmavom a svetlom sladovom kvete [6]. Vzhľadom na obsah nutrične a biologicky významných látok je reálna možnosť využiť sladový kvet aj v potravinárstve. Vypracoval sa návrh na využitie tmavého sladového kvetu v tzv. sladkej výrobe [7].

Ing. Jolana Karovičová, CSc., prof. Ing. Alexander Príbel, DrSc., Marcela Vítková, Katedra sacharidov a konzervácie potravín, doc. Ing. Jozef Polonský, CSc., Katedra analytickej chémie, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

V našej práci sme sa zamerali na stanovenie organických kyselín v tmavom a svetlom sladovom kvete kapilárnou izotachoforézou. Viaceré práce ukázali vhodnosť kapilárnej izotachoforézy na identifikáciu a stanovenie organických kyselín [8—10]. Výhoda použitia kapilárnej izotachoforézy je najmä v jednoduchšej úprave vzorky, separáciu možno uskutočniť vo vodnom i nevhodnom prostredí [11].

Zisťovali sme rozdiely v zastúpení organických kyselín vo vzorkách svetlého a tmavého sladového kvetu, ktoré sa odlišujú v čase a teplote sušenia.

Materiál a metódy

Na analýzu sme použili po 5 g svetlého a tmavého sladového kvetu, ktorý sme extrahovali 50 ml deionizovanou vodou v Soxhletovom prístroji 30, 60 až 120 minút. Potvrdilo sa, že po 30 min sa obsah extrahovaných kyselín už nemenil. Na analýzu sladového kvetu sme odobrali 2 ml extraktu v každom časovom intervale a doplnili do 25 ml. Stanovenie organických kyselín sme robili izotachoforeticky na prístroji izotachoforetický analyzátor s technikou spájania kolón ZKI 01, vodivostným detektorom a dvojkanálovým zapisovačom TZ 4200. Na identifikáciu a stanovenie organických kyselín sme použili elektrolytický systém v tomto zložení:

vodiaci elektrolyt	
HCl (mol.l ⁻¹)	10 ⁻²
protiión	kyselina 6-aminokaprónová
aditívum (%)	0,1 MHEC (metylhydroxyetylcelulóza)
pH	4,5
zakončujúci elektrolyt	
kyselina kaprónová (mol.l ⁻¹)	5 . 10 ⁻³
histidín (mol.l ⁻¹)	5 . 10 ⁻³
pH	4—5

Vzorky sme analyzovali pri hnacom prúde 200 µA v predseparačnej kolóne a 50 µA v analytickej kolóne. Čas analýzy sa pohyboval od použitia predseparačnej alebo analytickej kolóny. Posun papiera pri registrácii bol 60 mm za 1 min.

Výsledky a diskusia

Uvedený elektrolytický systém sme najprv preskúšali na vzorkách štandardov organických kyselín: citrónovej, mliečnej, jantárovej, asparágovej, mravčej, propiónovej a octovej. Identifikáciu organických kyselín prítomných vo vzor-

kách tmavého a svetlého sladového kvetu sme urobili na základe merania a porovnania zón vzorky a štandardov v operačnom systéme. Za daných operačných podmienok v uvedených systémoch elektrolytov a hnacích prúdov bola medza stanovenia jednotlivých kyselín $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ nadávkovaného štandardu pri objeme $10 \mu\text{l}$. V operačnom systéme sme namerali kalibračné čiary pre jednotlivé identifikované kyseliny. Tieto sme štatisticky zhodnotili lineárnou regresiou. Parametre kalibračných čiar pre analytickú kolónu sú uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1. Parametre kalibračných čiar $y = a + bx$
Table 1. Parameters of the calibration lines $y = a + bx$

Kyselina ¹	Parameter kalibračnej čiary ²		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>
citrónová ³	-0,0988	19,8256	0,9738
mliečna ⁴	-1,6584	17,5145	0,9568
jantárová ⁵	-0,1512	12,6744	0,9987
asparágová ⁶	0,6351	14,5773	0,9856
mravčia ⁷	0,7427	12,3401	0,9932
propiónová ⁸	0,7776	17,1076	0,9989
octová ⁹	1,7064	11,5406	0,9916

a — úsek na osi *y* (mm); Shift in mm (*y*-axis).

b — smernica v $\text{mm} \cdot \text{mmol}^{-1}$; Slope in $\text{mm} \cdot \text{mmol}^{-1}$.

r — korelačný koeficient; Correlation coefficient.

Súradnica *y* predstavuje dĺžku zóny v mm, súradnica *x* predstavuje ich koncentrácie v $\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$; *y*-coordinate represents the length of the zone in mm; *x*-coordinate represents their concentrations in $\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$.

1 — Acid, 2 — Parameter of the calibration line, 3 — Citric acid, 4 — Lactic acid, 5 — Succinic acid, 6 — Aspartic acid, 7 — Formic acid, 8 — Propionic acid, 9 — Acetic acid.

Vo vzorkách svetlého a tmavého sladového kvetu sme zisťovali prítomnosť organických kyselín. Vzorky na analýzu sme pripravili extrakciou deionizovanou vodou na stanovenie organických kyselín sme používali len vzorky po 30-minútovej extrakcii, pretože po dlhšom čase extrakcie sme nezískavali lepšie výsledky. Obsah izotachoforeticky stanovených organických kyselín vo vzorkách svetlého a tmavého sladového kvetu je uvedený v tab. 2. Vo vzorkách svetlého sladového kvetu sme stanovili sedem organických kyselín a vo vzorkách tmavého sladového kvetu päť. Prítomnosť kyseliny propiónovej a asparágovej sme v tmavom sladovom kvete nedokázali. Uvedené hodnoty (tab. 2) obsahu organických kyselín sú priemerné hodnoty z troch meraní s uvedeným intervalom spoľahlivosti priemeru pre 5 % hladinu významnosti ($\bar{x} \pm K_n R$, kde $K_n = 1,3$) [12].

Tabuľka 2. Organizačné kyseliny svetlého a tmavého sladového kvetu
Table 2. Organic acids of pale and dark malt culms

Kyselina	Obsah organických kyselín v sladovom kvete ²	
	svetlom ³	tmavom ⁴
	[g.l ⁻¹]	
citrónová ⁵	2,398 ± 0,160	0,543 ± 0
mliečna ⁶	1,392 ± 0,180	0,492 ± 0
octová ⁷	0,279 ± 0,021	0,084 ± 0,084
jantárová ⁸	0,483 ± 0	0,483 ± 0
asparágová ⁹	0,296 ± 0,031	—
mravčia ¹⁰	0,152 ± 0	0,059 ± 0,011
propiónová ¹¹	0,120 ± 0	—

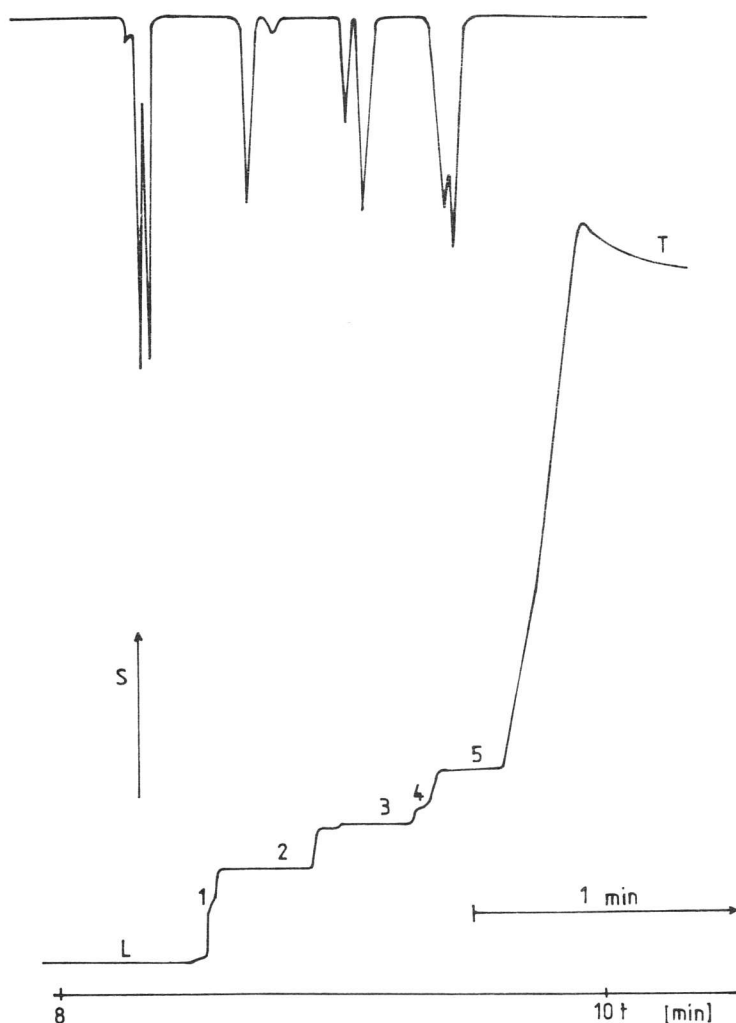
1 — Acid, 2 — Content of organic acids in malt culms, 3 — Pale, 4 — Dark, 5 — Citric acid, 6 — Lactic acid, 7 — Acetic acid, 8 — Succinic acid, 9 — Aspartic acid, 10 — Formic acid, 11 — Propionic acid.

Na obr. 1 je uvedený izotachoforetický záznam analýzy vzorky tmavého sladového kvetu. Pri stanovení organických kyselín vo svetlom sladovom kvete sme vypočítali smerodajnú odchýlku s_v [12], ktorá sa pohybovala od 0,006 do 0,083, v tmavom sladovom kvete od 0,001 do 0,002. Relatívna smerodajná odchýlka s_r [12] vo svetlom sladovom kvete bola od 2,03 do 5,74 %, v tmavom sladovom kvete od 1,11 do 3,38 %.

Z analýzy svetlého sladového kvetu je zrejmé, že najbohatšie zastúpené sú kyseliny citrónová, mliečna a jantárová, ktoré spolu reprezentujú až 83,44 % celkového obsahu stanovených organických kyselín. Približne rovnaké zastúpenie majú kyselina asparágová (5,78 %) a octová (5,44 %). Najmenšie zastúpenie má kyselina propiónová, ktorá tvorí 2,34 %.

Zastúpenie organických kyselín v tmavom sladovom kvete je odlišné od zastúpenia organických kyselín vo svetlom sladovom kvete v tom, že neobsahuje kyseliny asparágovú a propiónovú a celkový obsah organických kyselín je trikrát menší. Najbohatšie zastúpené sú tiež kyselina citrónová, mliečna a jantárová, ktoré spolu tvoria až 91,38 % celkového obsahu. Najmenším percentom je zastúpená kyselina mravčia, tvorí len 3,55 %.

Z porovnania zastúpenia organických kyselín vo svetlom a tmavom sladovom kvete je zrejmé, že obsah každej organickej kyseliny v tmavom sladovom kvete je nižší, až na obsah kyseliny jantárovej, ktorý je v oboch modifikáciách sladového kvetu rovnaký.



Obr. 1. Izotachoforeogram organických kyselín vzorky tmavého sladového kvetu. 1 — kyselina mravčia, 2 — kyselina citrónová, 3 — kyselina mliečna, 4 — kyselina jantárová, 5 — kyselina octová. S — odozva vodivostného detektora, L — vodiaci elektrolyt, T — zakončujúci elektrolyt.
 Fig. 1. Isotachopherogram of organic acids in dark malt culms sample. 1 — formic acid, 2 — citric acid, 3 — lactic acid, 4 — succinic acid, 5 — acetic acid. S — response of the conductivity detector, L — leading electrolyte, T — terminating electrolyte.

Literatúra

1. BASAŘOVÁ, G.—ČEPIČKA, J.: Sladařství a pivovarství. Praha 1985.
2. MOŠTEK, J.: Sladařství. Praha 1975.
3. DŽATKOVÁ, K.: Chemické zloženie a technologické vlastnosti sladového kvetu. Diplomová práca. Bratislava, Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1985, 119 s.
4. KELLER, V.—ČULÍK, J.—BASAŘOVÁ, G.: Kvasný Prům., 29, 1983, s. 28.
5. ROSIVAL, L.—SZOKOLAY, A.: Cudzorodé látky v poživatinách. Martin, Osveta 1983.
6. ŠIMKO, P.—PRÍBELA, A.—KNEŽO, J., Bull. Potr. výsk., 30 (10), 1991, s.
7. FRIEDRICH, H. P.—HANDRECK, B.—RÖHRICH, W., Bäcker u. Konditor, 34, 1986, s. 5.
8. EVERAERTS, F. M.—MIKKERS, F. E. P.—VERHEGGEN, Th. P. E. M., Sep. Purif. Methods, 6, 1977, s. 287.
9. KAISER, K. P.—HUPF, H., Dtsch. Lebensm.-Rdsch., 75, 1979, s. 346.
10. KAROVIČOVÁ, J.—POLONSKÝ, J.—PRÍBELA, A., Nahrung, 34, 1990, s. 665.
11. BOČEK, P.—DEML, M.—GEBAUER, P.—DOLNÍK, V.: Analytická kapilární izotachoforéza. Brno 1986.
12. ECKSCHLAGER, K.—HORSÁK, I.—KODEJŠ, Z.: Vyhodnocování analytických výsledků. Praha 1982.

Do redakcie došlo 1. 7. 1991

Состав органических кислот в солодовом цветке

Резюме

В экстракте светлого и темного солодового цветка мы определили органические кислоты изотакхофорезом. Светлый солодовый цветок содержит кислоты лимонную, молочную, уксусную, янтарную, аспарагиновую, пропионовую и муравьиную, в общем $5,12 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. Темный солодовый цветок содержит кислоты лимонную, молочную, уксусную, янтарную и муравьиную, в общем $1,66 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. Потвердилась уместность метода капиллярного изотакхофореза для исследования концентрации органических кислот в экстракте солодового цветка. Разработанный метод сможет служить производителям для контроля содержания органических кислот. В сравнении с остальными методами этот метод требует меньше времени к подготовке пробы для анализа.

Composition of organic acids in malt culms

Summary

In the extract of pale and dark malt culms, organic acids were determined by means of capillary isotachopheresis. Pale malt culms contains citric, lactic, acetic, succinic, aspartic, formic and propionic acids, $5,12 \text{ g l}^{-1}$ on the whole. Dark malt culms contains citric, lactic, acetic, succinic and formic acids, $1,66 \text{ g l}^{-1}$ on the whole. Suitability of capillary isotachopheresis for the studies of organic acid concentrations in the extract of malt culms has been proved. Elaborated method may be helpful to the producers for the control of the content of organic acids. In comparison with other methods, capillary isotachopheresis is less time-consuming from the point of view of the sample pretreatment required for analysis.