

## Štúdium stability karbonylových zlúčenín v udiaciach preparátoch UTP 1 v procese skladovania

GABRIELA STRMISKOVÁ – JOZEF DUBRAVICKÝ

**Súhrn.** Práca sa zaoberá sledovaním zmien koncentrácie karbonylových zlúčenín vo vzorkách udiacich preparátov UTP 1 počas ich 6-týždňového a polročného skladovania pri rôznych teplotách ( $-19$ ,  $4$ ,  $22$  a  $37$  °C, po varení pri  $100$  °C) a v rôznych obaloch (sklo, plast). Zistilo sa, že počas skladovania UTP 1 dochádza k miernemu úbytku karbonylových zlúčenín, pričom so zvyšujúcou sa teplotou sa zvyšujú straty karbonylových zlúčenín ( $-19$  °C – straty asi  $12$  %,  $22$  °C –  $14$  %,  $37$  °C –  $16$  %,  $100$  °C –  $13$  až  $23$  %). Počas sledovaného obdobia však pri bežných skladovacích teplotách nedochádza k takým zmenám, ktoré by mali výrazný vplyv na kvalitu udiacich preparátov.

Údenie ako konzervačný, najmä však aromatizačný proces má široké uplatnenie v sortimente potravinárskych výrobkov, ktorým poskytuje špecifickú vôňu a chuť po dyme, ako aj charakteristickú farbu na reze a na povrchu výrobkov. V poslednom čase sa začínajú vo svete čoraz viac používať na aromatizáciu výrobkov – najmä mäsových a rýb – udiace kvapaliny. Výhoda ich použitia spočíva v zlepšovaní výživovo-hygienických vlastností výrobkov (zníženie obsahu karcinogénnych látok), ozdravení pracovného prostredia a v možnosti kontinualizovať technologické procesy.

Výskumný kolektív Katedry chémie a technológie sacharidov a potravín CHTF SVŠT v Bratislave pracoval v rokoch 1981–1985 na výskume technológie výroby udiaceho preparátu. Tento vývoj bol na laboratórnej úrovni doriešený, ukázalo sa však potrebné ďalej prehĺbiť poznatky o stabilite vyvinutých udiacich preparátov, predovšetkým ich základných skupín, príp. i jednotlivých zložiek za rozličných skladovacích podmienok. Z výsledkov výskumu bude možné vyvodiť skladovacie a manipulačné podmienky pre výrobcu i užívateľov.

Ing. Gabriela Strmisková, CSc., doc. Ing. Jozef Dubravický, CSc., Katedra chémie a technológie sacharidov a potravín, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

Hoci najdôležitejšou zložkou udiacich preparátov sú fenoly, na ich kvalite sa významne podieľajú i karbonylové zlúčeniny, a to najmä svojím aromatickým účinkom, prejavujúcim sa na chuti a vône výrobkov [1].

Zamerali sme sa na sledovanie zmien koncentrácie karbonylových zlúčenín vo vzorkách udiacich preparátov UTP 1 počas ich skladovania za rôznych teplotných podmienok počas šiestich týždňov a po 6 mesiacoch, ako aj v rozličných obaloch.

## **Materiál a metódy**

Analyzovali sme vzorky udiacich preparátov UTP 1, dodané SLZ, š. p., Hnúšťa, vyrobené postupom vyvinutým na tunajšej katedre.

Išlo o vzorky: HA-01-4, HA-02-6, HA-03-10, HA-03-12, HA-04-9, HA-06-7 až 12, HA-06-13,14, HA-07-3,4. Vzorky boli označené výrobcom HA (vyrobené v Hnúšti), dvojčíslo označuje šaržu dechtu, ďalšie čísla poradie rafinácie.

Vzorky udiacich preparátov HA-01-4 a HA-02-6 sme po prevzatí od výrobcu skladovali v sklených fľašiach a súčasne v plastových obaloch jeden mesiac pri laboratórnej teplote. Potom sme v nich sledovali zmenu koncentrácie karbonylových zlúčenín spôsobenú skladovaním v rôznych obaloch.

Ostatné vzorky sme skladovali v zásobných fľašiach z tmavého skla s objemom 100, resp. 250 ml za rôznych teplotných podmienok – v mrazničke ( $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), v chladničke ( $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), pri laboratórnej teplote ( $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), v termostate ( $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) a pri laboratórnej teplote, ale po predchádzajúcom 10-minútovom varení pod spätným chladičom – počas 6 mesiacov (HA-03-10 a HA-03-12), resp. 6 týždňov (posledné 4 vzorky). Sledovali sme vplyv teploty a času na stabilitu karbonylových zlúčenín. Výsledky nie sú korelované na ďalšie parametre (vlhkosť, pH, iónová sila, roztokov).

Na stanovenie celkového obsahu karbonylových zlúčenín sme použili metódu Lappina a Clarka [2] modifikovanú Koganom a kol. [3] na udiace preparáty.

Výsledky analýz predstavujú priemerné hodnoty z 3 stanovení.

## Výsledky a diskusia

Výsledky nášho experimentálneho štúdia zmien koncentrácie karbonylových zlúčenín vo vzorkách udiacich preparátov HA-03-10 a HA-03-12 po polročnom skladovaní v chladničke (4 °C), v laboratórnych podmienkach (22 °C) a v termostate (37 °C) uvádzame v tab. 1. Vidieť, že v obidvoch vzorkách nastal úbytok karbonylových zlúčenín, najnižší pri 4 °C (3,8 a 2,7 %), väčší pri 22 °C (8,3 a 4,1 %) a najväčší pri 37 °C (po 16 %). Z výsledkov vyplýva, že zvyšovanie skladovacej teploty ovplyvňuje reaktivitu karbonylových zlúčenín. Zmeny pri 4 °C sú nepatrné, pri 22 °C sú pomerne malé, pri 37 °C sú však už väčšie.

Vo vzorkách HA-01-4 a HA-02-6 sme porovnali zmeny obsahu karbonylov po mesačnom skladovaní preparátov paralelne v sklených a plastových fľašiach. Výsledky uvádzame v tab. 2. Zistili sme, že rozdiely v obsahu karbonylových zlúčenín v oboch obaloch sú veľmi malé, prakticky nevýznamné. Udiace preparáty sa môžu teda skladovať v oboch druhoch obalov.

T a b u l k a 1. Zmeny koncentrácie karbonylových zlúčenín (g furalu.kg<sup>-1</sup>) vzoriek udiacich preparátov UTP 1 počas polročného skladovania pri rôznych teplotách

T a b l e 1. Changes in the concentration of carbonyl compounds (g fural.kg<sup>-1</sup>) in the sample of smoking preparations UTP 1 during half-year storage at different temperatures

Vzorka <sup>1</sup>	Začiatočná koncentrácia karbonylov <sup>2</sup>	Po skladovaní pri t <sup>3</sup>		
		4 °C	22 °C	37 °C
HA-03-10	5,08	4,89	4,66	4,28
HA-03-12	5,17	5,03	4,96	4,34

<sup>1</sup> – Sample, <sup>2</sup> – Initial concentration of carbonyls, <sup>3</sup> – After storing at t.

T a b u l k a 2. Zmeny koncentrácie karbonylových zlúčenín (g furalu.kg<sup>-1</sup>) vzoriek udiacich preparátov UTP 1 počas jednomesačného skladovania v rôznych obaloch

T a b l e 2. Changes in the concentration of carbonyl compounds (g fural.kg<sup>-1</sup>) in the samples of smoking preparations UTP 1 during one-month storing in different package

Vzorka <sup>1</sup>	Začiatočná koncentrácia karbonylov <sup>2</sup>	Po skladovaní v obale <sup>3</sup>	
		sklo <sup>4</sup>	plast <sup>5</sup>
HA-01-4	4,25	4,07	3,98
HA-02-6	4,97	4,83	4,78

<sup>1</sup> – Sample, <sup>2</sup> – Initial concentration of carbonyls, <sup>3</sup> – After storing in the package, <sup>4</sup> – Glass, <sup>5</sup> – Plastic.

V ďalších štyroch vzorkách udiacich preparátov UTP 1 – HA-04-9, HA-06-7 až 12, HA-06-13,14 a HA-07-3,4 – sme sledovali zmeny koncentrácie karbonylových zlúčenín po dvoch, štyroch a šiestich týždňoch skladovania pri laboratórnej teplote (22 °C), v termostate (37 °C), v mrazničke (-19 °C) a pri laboratórnej teplote, ale po predchádzajúcom 10-minútovom varení pod spätným chladičom pri 100 °C. Spomenuté teplotné pomery mali suplovať vplyv pôsobenia vysokej teploty na udiace preparáty pri ich aplikácii do mäsových výrobkov (po ich tepelnom opracovaní). V potravinách sú však zložitejšie pomery, pretože dochádza aj k interakciám zložiek UTP 1 so zložkami mäsových surovín. Výsledky analýz sú v tab. 3. Z výsledkov vidieť, že vo všet-

T a b u l k a 3. Zmeny koncentrácie karbonylových zlúčenín (g furalu.kg<sup>-1</sup>) vzoriek udiacich preparátov UTP 1 počas 6-týždňového skladovania pri rôznych teplotách

T a b l e 3. Changes in the concentration of carbonyl compounds (g fural.kg<sup>-1</sup>) in the sample of smoking preparations UTP 1 during 6-week storing at different temperature

HA-04-9				
Podmienky <sup>1</sup> t [°C]	Karbonylové zlúčeniny <sup>2</sup>			
	na začiatku <sup>3</sup>	po 2 týždňoch <sup>4</sup>	po 4 týždňoch <sup>5</sup>	po 6 týždňoch <sup>6</sup>
-19	4,06	3,98	3,77	3,61
22	4,06	3,95	3,70	3,51
37	4,06	3,92	3,69	3,42
100	4,06	3,61	3,50	3,31
HA-06-7 až 12				
-19	4,78	4,72	4,34	4,21
22	4,78	4,65	4,32	4,16
37	4,78	4,58	4,25	4,14
100	4,78	4,45	4,19	4,13
HA-06-13,14				
-19	5,02	4,87	4,82	4,75
22	5,02	4,80	4,71	4,65
37	5,02	4,77	4,66	4,60
HA-07-3,4				
-19	5,12	4,98	4,22	4,10
22	5,12	4,95	4,08	4,00
37	5,12	4,87	3,96	3,80
100	5,12	4,79	4,00	3,93

<sup>1</sup> – Conditions, <sup>2</sup> – Carbonyl compound, <sup>3</sup> – Initial, <sup>4</sup> – After 2 weeks, <sup>5</sup> – After 4 weeks, <sup>6</sup> – After 6 weeks.

kých vzorkách počas skladovania za rôznych teplotných podmienok nastáva pokles koncentrácie karbonylových zlúčenín. Neprekvapuje to, pretože je známe, že karbonylové zlúčeniny sú reaktívne zlúčeniny, schopné predovšetkým adičných a kondenzačných, prípadne i polymerizačných reakcií s jednotlivými zložkami udiacich preparátov [6–9]. Zo sledovaných vzoriek (tab. 3) vidieť, že k najnižším stratám došlo pri skladovaní pri najnižšej teplote  $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$  (v priemere o 12 %), k vyšším pri  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$  (asi 14 %) a k najvyšším pri  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$  v termostate (15,9 %). Vo varených vzorkách ( $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) sa obsah karbonylov znížil o 13,6 až 23,3 %. Zmeny však neboli rovnaké vo všetkých preparátoch. K najvýznamnejšiemu úbytku karbonylových zlúčenín došlo vo vzorke HA-07-3,4, najstabilnejšia bola vzorka HA-06-13,14.

Z výsledkov uvedených v tab. 3 vidieť, že k najvýraznejšiemu poklesu koncentrácie karbonylových zlúčenín dochádza do štyroch týždňov skladovania, po tomto čase nastáva spomalenie úbytku karbonylov a predpokladáme ich postupné ustaľovanie. Svedčia o tom aj najväčšie zmeny vo vzorke HA-07-3,4, ktorá bola vyrobená posledná, tesne pred skladovacím pokusom. (Ostatné 3 vzorky boli vyrobené postupne za sebou v krátkom časovom odstupe.) Aj vo vzorkách skladovaných pol roka boli úbytky karbonylov nižšie ako pri 6-týždňovom skladovaní.

Stanovený úbytok koncentrácie karbonylových zlúčenín sa prakticky neprejavil na zmene chuti a vône sledovaných udiacich preparátov.

Z literatúry [4] je známe, že jednotlivé zložky udiacich preparátov sú vysoko chemicky aktívne, v dôsledku čoho sa ich zloženie značne mení, najmä pri vysokých koncentráciách. Preto najmä dymové koncentráty, ale i nekonzentrované udiace preparáty sú vhodné na použitie iba počas ohraničeného času. Preto sa v zahraničí používajú niekedy na stabilizáciu udiacich preparátov špeciálne prostriedky. Jedným z nich je napr. propylénglykol.

Analyzované udiace preparáty UTP 1 nie sú koncentrované a z výsledkov sledovania zmien koncentrácie karbonylových zlúčenín počas ich skladovania (6 týždňov, 1/2 roka) vyplýva, že nedochádza k takým zmenám, ktoré by mali výrazný vplyv na ich kvalitu. Zmeny fenolov sú v porovnaní s karbonylovými zlúčeninami ešte menšie [5]. Dá sa teda povedať, že udiace preparáty UTP 1 sú pri bežných skladovacích podmienkach do  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$  za sledované obdobie pomerne stabilné, nie je potrebná prísna kontrola ich zložiek. Skladovanie je možné pri teplote miestnosti, v sklenených i plastových obaloch a preparáty sa môžu použiť pri tepelnom opracovaní výrobkov.

## Literatúra

1. STRMISKOVÁ, G. – SÚROVÁ, E. – ŠIMKO, P. a kol., Bull. potrav. Výsk., 25 (5), 1986, č. 3, s. 275.
2. LAPPIN, G. R. – CLARK, L. C., Anal. Chem., 23, 1951, č. 3, s. 541.
3. KOGAN, M. B. – POŽARISKAJA, L. S. – RYNDINA, V. P. a kol.: Fizikochimičeskij i bakteriologičeskij kontrol v mjasnoj promyšlennosti. Moskva, Pišč. prom. 1971, 315 s.
4. SOKOLOV, A. A.: Fiziko-chimičeskije i biochimičeskije osnovy tehnologii mjasoproduktov. Moskva, Pišč. prom. 1965.
5. DUBRAVICKÝ, J. a kol.: Výskum vlastností UTP a ich účinkov s ďalšími aditívami na modelové mäsové výrobky. (Výskumná správa). Bratislava, Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1989, 121 s.
6. KOVÁČ, J. – KOVÁČ, Š.: Organická chémia. Bratislava, Alfa 1977, 927 s.
7. KURKO, V. I.: Osnovy bezdymnogo kopčeniya. Moskva, Legkaja i pišč. prom. 1984, 229 s.
8. CHVAN, E. A.: Obrabotka ryby i ryboproduktov. Moskva, Pišč. prom., 1976, 52 s.
9. LAPŠIN, I. I. – RODINA, T. G. – JAKUŠEVA, L. P., Rybnoje choz., 1971, č. 7, s. 70.

Do redakcie došlo 27. 9. 1989

### **Изучение стабильности карбонильных групп в копильных препаратах UTP 1 в течение хранения**

#### Резюме

Работа занимается исследованием изменений карбонильных соединений в пробах копильных препаратов UTP 1 в течение 6-недельного и полугодного хранения при разных температурах (–19, 4, 22, 37 °C, после варки при 100 °C) и в разных упаковках (стекло, пластмассы). Определилось, что в течение хранения UTP 1 происходит незначительное уменьшение карбонильных соединений (–19 °C – потери приблизительно 12 %, 22 °C – 14 %, 37 °C – 16 %, 100 °C – с 13 до 23 %). В течение время исследования не происходят никакие изменения, у которых выразительное влияние на качество копильных препаратов.

### **Investigation of the stability of carbonyl compounds in the smoking preparations UTP 1 during storage**

#### Summary

The paper deals with the investigation of the concentration changes of carbonyl compounds in the smoking preparations UTP 1 during 6-week and half-year storage at different temperatures (–19, 4, 22, 37°C, after cooking at 100°C) and in different packages (glass, plastic). It has been observed that storing of the UTP 1 results in a slight decrease of carbonyl compounds. Carbonyl compounds losses increase with increasing temperature (–19°C – losses about 12%, 22°C – 14%, 37°C – 16%, 100°C – 13 to 23%). However, during the period investigated, the changes occurring at normal temperatures were not of such extent as to have any significant influence on the quality of the smoking preparations.