

Zlúčeniny vyvolávajúce sladkú chuť

V. Syntetické organické látky

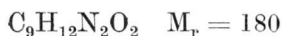
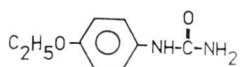
MICHAL UHER — ALŽBETA KRUTOŠIKOVÁ — MILAN KOVÁČ
— JAROSLAV KOVÁČ

Súhrn. V prehľade sú uvedené poznatky o syntetických organických sladkých látkach, ktoré sa ako sladidlá zatiaľ nepoužívajú (deriváty močoviny, tryptofánu, benzénu, indolu a pod.). Opisuje sa ich štruktúra, syntéza, vlastnosti a prípadne ich použitie.

V predloženej práci podávame prehľad o menej známych syntetických organických sladkých látkach, ako derivátoch močoviny, tryptofánu, benzénu, indolu a ďalších, ktoré sú látkami teoreticky zaujímavými, ale z hľadiska zdravotnej závadnosti, komplikovanej a ekonomicky nevýhodnej syntézy sa ako sladidlá nepoužívajú.

Deriváty močoviny

Už roku 1883 bolo známe, že 4-etoxifynylmočovina chuť nápadne sladko. Tento derivát dostal názov Dulcín [1] (Sucrol)



t. t. 174 °C

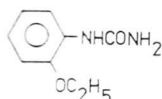
Jeho sladká chuť je príjemnejšia ako sacharín, je 150—250-krát sladší ako sacharóza.

Doc. Ing. Michal Uher, CSc., doc. Ing. Alžbeta Krutošíková, CSc., prof. Ing. Jaroslav Kováč, DrSc., Katedra organickej chémie, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

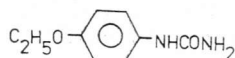
Ing. Milan Kováč, CSc., Výskumný ústav potravinársky, Trenčianska 53, 825 09 Bratislava.

Získava sa kondenzáciou ekvimolárnych množstiev *p*-fenetidínu s močovinou pri 160 °C. Kryštalizuje v bezfarebných, lesklých ihličkách rozpustných vo vode a v etanole. Ďalším zázehvom v kyslom prostredí sa rozkladá, vznikajúce produkty nie sú sladké.

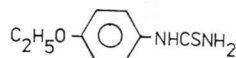
Porovnaním sladkosti ďalších derivátov podobných Dulcínu sa zistilo, že *o*-derivát je bez chuti a tiomočovínový analóg je horký [10].



bez chuti



sladký

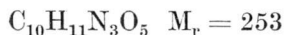
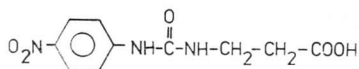


horký

Zažívací trakt dulcín dobre prijíma, úplne sa metabolizuje. Je toxickejší ako sacharín; zistilo sa, že spôsobuje cirhózu pečene krýs. Pri dlhšom pôsobení v dávkach 0,5—1 %/kg hmotnosti spôsobuje oneskorenie rastu, anémiu a zvýšenie úmrtnosti [2]. Je zdravotne škodlivý. V ČSSR sa používal v kombinácii so sacharózou alebo sacharínom na sladenie šumivých limonád [3], v súčasnosti je zakázaný (podozrenie na karcinogénny účinok [4]).

Na jeho stanovenie v nápojoch a zmrzlínach sa použili kolorimetrické, fluorometrické, oxidometrické a UV-spektrofotometrické metódy [5]. Na detekciu v nealkoholických nápojoch sa využila chromatografia na tenkých vrstvách [6].

Ďalším derivátom močoviny, ktorý má sladkú chuť, je *N*-(4-nitrofenyl)-*N'*-karboxyetylmočovina, tzv. Suosan [1], náhodne objavený pri štúdiu diizokyanátových derivátov [7]

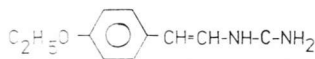


t. t. 180 °C

Je rozpustný vo vode, stály do 240 °C a 350-krát sladší ako sacharóza. Möhler [8] opísal jej štruktúru, vlastnosti, reakcie a syntézu. Najjednoduchší spôsob prípravy je reakcia 4-nitrofenylizokyanátu s β-alanínom.

V ČSSR sa nepoužíva, je zdravotne škodlivý, spôsobuje vyrážky a žalúdočné ťažkosti [3]. Pri predávkovaní má horkú chuť.

V literatúre je opísaný aj ďalší derivát močoviny, ktorý má sladkú chuť-4-etoxystrylymočovina.

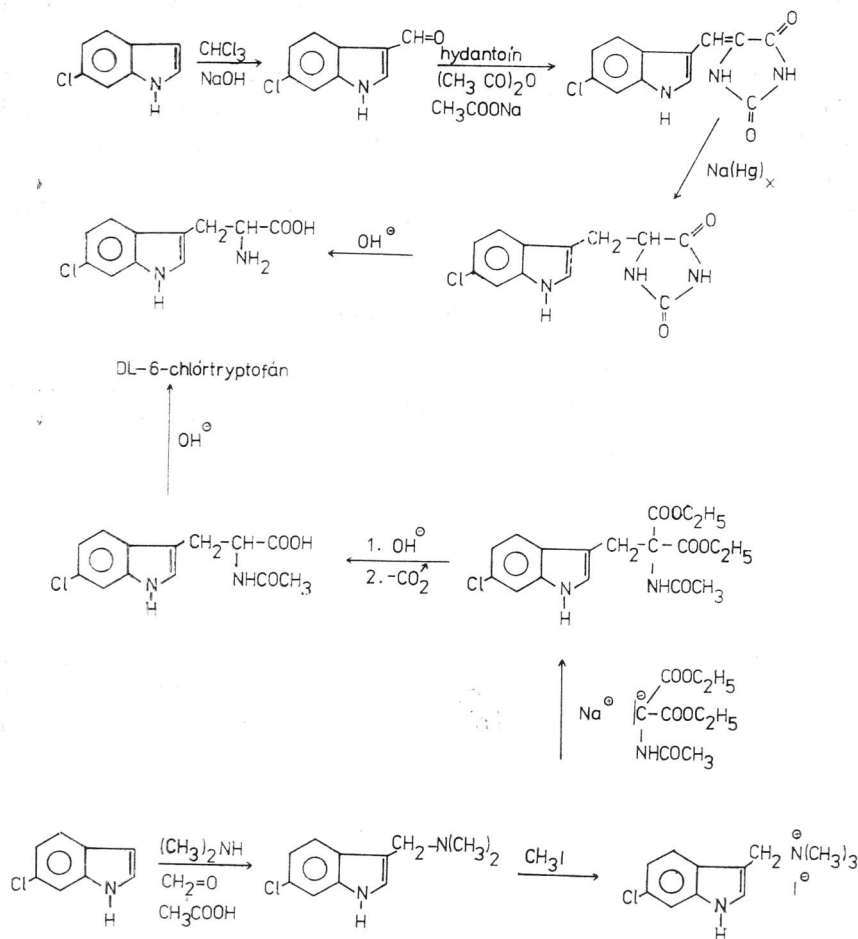


t. t. 129 °C

Je rozpustný v etanole a pripravuje sa zo 4-etoxybenzaldehydu⁹. Kvantitatívne testy na relatívnu sladkosť sa doposiaľ nerobili.

Deriváty tryptofánu

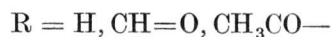
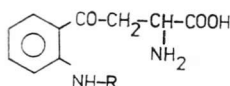
Tryptofán ako esenciálna aminokyselina je 25—50 × sladší ako sacharóza. V r. 1968 sa zistilo, že deriváty tryptofánu sú taktiež sladké, tak napr. DL-6-trifluórmetyltryptofán je intenzívne sladká látka¹⁰. Tento objav podnietil výskum a syntetizoval sa väčší počet látok s rôznymi substituentami v polohe 6. Na syntézu bola využitá Reimer-Tiemannova metóda a Mannichova reakcia. Východiskovými zlúčeninami boli príslušné deriváty indolu, napr.:



Okrem racemických zmesí boli opísané aj prípravy D-foriem a L-foriem. Zistilo sa, že D-6-chlorotryptofán je 1000—1300-krát sladší ako sacharóza bez vedľajších chutí; L-forma je bez chuti, ale má antidepresívne účinky. Na štiepenie racemickej zmesi sa použili enzýmy a alkalická hydrolýza.

Okrem spomínaných derivátov sa pripravili Br, F, CH₃O a (CH₃)₂CH deriváty. Ich použitie a výsledky toxikologických skúšok nie sú známe.

Literatúra opisuje ako sladké látky [11] aj *N*-formylkynurenín a *N*-acetylkynurenín. Kynurenín je metabolit tryptofánu:



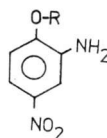
Syntézu kynurenínu samého a jeho *N*-formylderivátu z tryptofánu opísal Dalglish roku 1952 [12]. Ďalšia syntéza používa ako základnú látku *o*-chlór-anilín.

Štruktúra pripravených látok bola potvrdená ¹H NMR a UV-spektrami. Pripravené látky vyvolávajú pocit sladkej chuti okamžite pri kontakte látok s jazykom; *N*-formylderiváty a *N*-acetylderiváty sú približne 35-krát sladšie ako sacharóza.

Ich použitie v potravinách ani výsledky toxikologických testov nie sú známe.

Deriváty benzénu

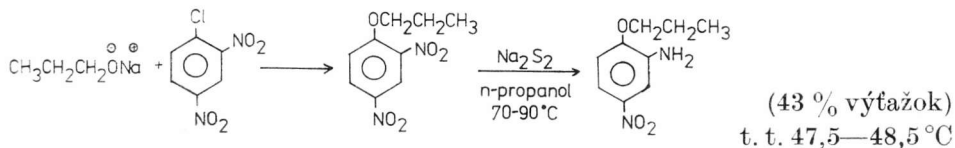
Počas druhej svetovej vojny došlo k veľkému rozšíreniu umelých sladidiel. Vyrábali sa mnohé nové zlúčeniny, ktorých životnosť bola však krátka. Medzi tieto patria deriváty *m*-nitranilínu:



kde R je metylskupina, etylskupina, propylskupina (*n*- a *izo*-) a butylskupina.

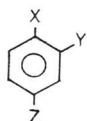
Najväčšiu sladkosť dosiahol 1-*n*-propoxyderivát (v literatúre označený aj P-4000 [13]) — je 4000-krát sladší ako sacharóza — ale pre svoju toxicitu praktické použitie nenašiel (tab. 1). Je zdravotne škodlivý, spôsobuje vyrážky a žalúdočné ťažkosti [3, 14].

Tieto látky sa pripravili Williamsonovou reakciou príslušného alkoholátu sodného s 2,4-dinitrochlórbenzénom a parciálnou redukciou pripraveného dinitroderivátu, napr. *n*-propoxyderivátu [15].



Duoxán (1-etoxy-2-amino-4-nitrobenzén) je žltá kryštalická látka rozpustná vo vode s t. t. 96 °C, 330-krát sladšia ako sacharóza (tab. 1). Všetky tieto deriváty sú vysoko toxické, pri termickom namáhaní málo stále, nemajú praktický význam [3].

Tabuľka 1. Relatívna sladkosť niektorých derivátov benzénu
Table 1. Relative sweetness of some benzene derivatives



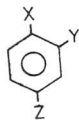
X	Y	Z	Relatívna sladkosť ¹	Literatúra ⁴
OH	NH ₂	NO ₂	100	[16]
OCH ₃	NH ₂	NO ₂	160	[3, 13]
OC ₂ H ₅	NH ₂	NO ₂	330	(Duoxan) [3, 13, 21]
OC ₃ H ₇ ⁿ	NH ₂	NO ₂	4000	[1, 3, 13, 15, 21, 22]
OC ₃ H ₇ ^{izo}	NH ₂	NO ₂	500—1000	[3, 13]
OC ₄ H ₉ ^{sek}	NH ₂	NO ₂	300—500	[3, 13]
CH ₃	NH ₂	NO ₂	300	[1, 16]
OC ₃ H ₇ ⁿ	NH ₂	CN	2500	[16, 23]
C ₂ H ₅	OH	NO ₂	sladký ²	[16]
Br	OH	NO ₂	sladký ²	[16]
Cl	OH	CF ₃	sladký ²	fenolová vôňa ⁵
				[16]
OC ₃ H ₇ ⁿ	NO ₂	NH ₂	bez chuti ³	[16]
Br	NH ₂	NO ₂	700	[16]
F, Cl, Br	NH ₂	CF ₃	sladký ²	štipľavá príchuť ⁶ [16]
CH ₂ OH	NH ₂	NO ₂	bez chuti ³	[16]
(CH ₂) ₃ COOH	NH ₂	NO ₂	bez chuti ³	[16]
O(CH ₂) ₂ CH ₃	OH	NO ₂	bez chuti ³	[16]

¹Vyjadrená oproti sacharóze ako štandardu.

Expressed with relation to sucrose as a standard.

²Relative sweetness; ³Sweet; ⁴References; ⁵Phenolic odour; ⁶Acrid flavour.

Z korelácie chemická štruktúra—sladkosť sa zistilo, že deriváty benzénu XYZ



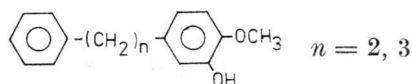
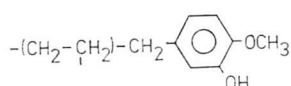
sú vtedy sladké, ak X, Y sú elektrodonorné skupiny a Z elektroakceptórne, napr.

X = NH₂, OH, alkyl, halogén a alkoxyl,

Y = NH₂, OH, CH₃,

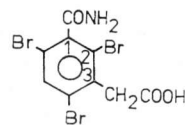
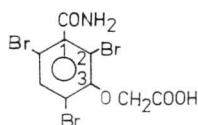
Z = NO₂, CN, CF₃.

Deriváty (napr. 3-amino, resp. 3-metyl) *p*-nitroanilínu nie sú sladké [16]. Okrem týchto jednoduchých molekúl sa zistilo, že aj zlúčeniny s veľkou hydrofóbnou skupinou, napr. dimérny a trimérny zvyšok, sú sladké (vo vode rozpustné polymérové sladidlá [16]).



Ako uvádza Settzer [17] vo vode rozpustné polymérové sladidlá patria medzi základné smery výskumu v oblasti nových umelých sladidiel.

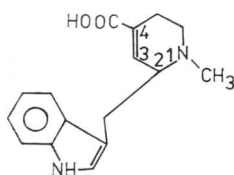
Roku 1983 autori [18] opísali ako intenzívne sladké látky 2,4,6-tribróm-3-karboxyalkylbenzamidy a 3-karboxyalkoxybenzamidy



Relatívna sladkosť týchto látok závisí od povahy substituenta v polohe 3, napr. derivát s $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ skupinou je 2400-krát a derivát s $-\text{OCH}_2\text{COOH}$ skupinou je 300-krát sladší ako sacharóza. Tieto zlúčeniny sa pripravujú z príslušných kyanoderivátov kyslou alebo alkalickou hydrolýzou [19]. Akútna toxicita je podobná sodnej soli sacharínu a cyklamátu [18]. Z hľadiska hygienicko-toxikologického posúdenia nie sú zatiaľ k dispozícii kompletne údaje.

Deriváty indolu

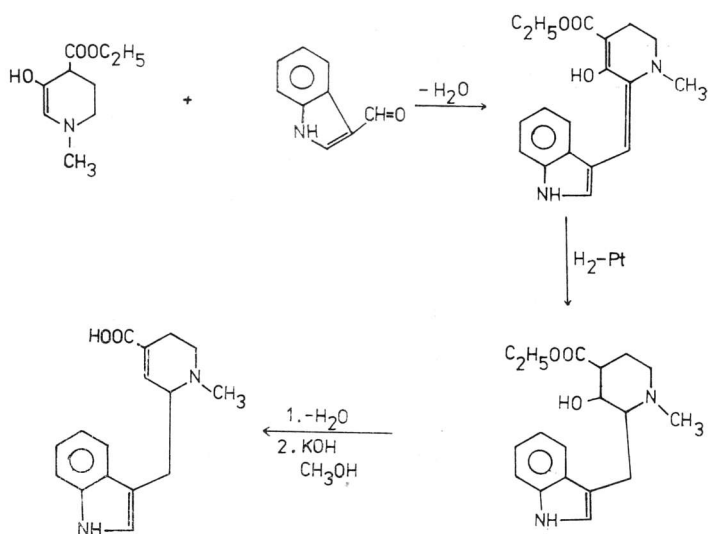
Pri syntéze kyseliny lysergovej bolo náhodne objavené nové sladidlo indolového typu



t. t. 215 °C

kyselina 3,4-dehydro-2-(3-indolylmetyl)-1-metypiperidín-4-karboxylová, ktorá je 500—1000-krát sladšia ako sacharóza [20].

Pripravuje sa kondenzáciou 3-indolkarbaldehydu s etylesterom kyseliny 3,4-dehydro-3-hydroxy-1-metypiperidínkarboxylovej, ďalej redukciou pripraveného derivátu (katalyticky vodíkom na Pt), dehydratáciou a hydrolýzou konečného esteru



Štruktúra tejto sladkej látky bola potvrdená ^1H NMR a UV-spektrami.

Patentovaná je aj príprava 3-hydroxyderivátu [10]. Hygienicko-toxikologické posúdenia nie sú dokončené.

Okrem týchto syntetických organických sladkých látok literatúra ešte uvádza:

sodná soľ kyseliny 2-(4-metoxycarbonyl)benzoovej (označované ako S 23/64; Süßhilfe); je 150-krát sladšia ako sacharóza, vo vode veľmi dobre rozpustná.

Pri väčšom množstve (nad 0,02 %) prechádza jej sladká chuť v horkú; zahriatím sa nerozkladá [14].

Uvádza sa, že je zdravotne neškodná, ale v ČSSR nie je povolená. Použitie a výsledky toxikologických testov nie sú známe. Glucín — sodná soľ zmesi disulfokyseliny a trisulfokyseliny triazínu. Je asi 300-krát sladšia ako sacharín; nad 250°C sa rozkladá.

Literatúra

1. BLÁHA, K. — GLANZOVÁ, J. — POSPÍŠEK, J., Chem. Listy, 73, 1979, s. 689.
2. FABIANI, P., Ann. Fals. Chim., 74, 1981, s. 281.
3. HRDLÍČKA, J., Výživa Lidu, 28, 1973, s. 9.
4. ROSIVAL, L. — SZOKOLAY, A. et al.: Cudzorodé látky v požívatinách. Martin, Osveta 1983, s. 449.
5. VEERABHADRA RAO, M. — KAPUR, O. P. — PRAKAS A SASTRY, G. S.: J. Food Sci. Technol., 21, 1984, s. 148.

6. Z. Lebensm.-Untersuch. Forsch., 179, 1984, s. 453.
7. PETERSEN, S. — MÜLLER, E., Chem. Ber., 81, 1948, s. 31.
8. MÖHLER, K.: Z. Lebensm.-Untersuch. Forsch., 90, 1950, s. 431.
9. NOYCE, W. K. — COLEMAN, CH. C. — BARR, J. T., J. Amer. Chem. Soc., 73, 1951, s. 1295.
10. CRAMMER, B. — IKAN, R., Chem. Soc. Revs, 6, 1977, s. 431.
11. FINLEY, J. W. — FRIEDMAN, M., Agric. Food Chem., 21, 1973, s. 33.
12. DALGLIESH, C. E., J. Chem. Soc., 1952, s. 137.
13. BLANKSMA, J. J. — van der WEYDEN, P. W. W., Rec. trav. Chim., 59, 1940, s. 629.
14. VITKOVIČOVÁ, Z.: Výrobná spotreba cukru a možnosti jej znižovania. Bratislava, Výskumný ústav potravinársky 1982, s. 64.
15. VERKADE, P. E. — van DIJK, C. P. — MEERBURG, W., Rec. trav. Chim., 55, 1946, s. 346.
16. BRAGG, R. W. — CHOW, Y. — DENNIS, L. — FERGUSON, L. N. — MORGAN, G. — OGINO, C. — PUGH, H. — WINTERS, M., J. Chem. Educ., 55, 1978, s. 281.
17. SETTZER, R. J., Chem. Eng. News, 1975, Aug. 25, s. 27.
18. GRIES, H. — MÜTZEL, W. — BELITZ, H. D. — WIESER, H. — KRAUSE, I. — STEMFL, W., Z. Lebensm.-Untersuch. Forsch., 176, 1983, s. 376.
19. Eur. pat. Appl. EP 55689 (1982); DE Appl. 3,048,918 (1982); Chem. Abstr., 98, 1983, 88993.
20. HOFMANN, A., Helv. Chim. Acta, 55, 1972, s. 2934.
21. BLANKSMA, J. J., Rec. trav. Chim., 65, 1946, s. 203.
22. BLANKSMA, J. J. — HOEGEN, D., Rec. trav. Chim., 65, 1946, s. 333.
23. BLANKSMA, J. J. — PETRI, E. M., Rec. trav. Chim., 66, 1947, s. 365.

Соединения, вызывающие сладкий вкус V. Синтетические органические вещества

Резюме

Краткий обзор приводит познания о синтетических органических сладких веществах, которые пока еще не применяются в качестве веществ, придающих сладкий вкус (производные мочевины, триптофана, бензола, индола и т. п.). Описаны их структура, синтез, свойства а так же их применение.

Compounds inducing sweet taste V. Synthetic organic substances

Summary

The article contains information on synthetic organic sweet substances that are recently not used as sweeteners (derivatives of urea, tryptophan, benzene, indole, etc.). Their structure, synthesis, properties or application are described.

Stanovenie karbonylových zlúčenín v údených mäsových výrobkoch

GABRIELA STRMISKOVÁ — ŠTEFAN HOLOTÍK — PETER ŠIMKO —
JOZEF DUBRAVICKÝ

Súhrn. Stanovil sa celkový obsah karbonylových zlúčenín v dvoch bežných druhoch údených mäsových výrobkov — liptovskej salámy a slovenskej salámy — spektrofotometrickou metódou po ich predchádzajúcej izolácii vydestilovaním vodnou parou do roztoku 2,4-dinitrofenylhydrazínu. Jednotlivé zložky karbonylovej frakcie sa identifikovali kombináciou plynovej chromatografie s hmotnostnou spektrometriou (GC/MS). Zistilo sa, že oba výrobky sa podstatne nelíšia, rozdiely sú v niektorých vyššie vriacich zložkách.

Špecifickou zvláštnosťou údených mäsových výrobkov je ostrá, ale príjemná chuť, svojrázna vôňa údenia, tmavočervená farba s višňovým odtieňom na reze, tmavočervená farba s hnedastým odtieňom a leskom na povrchu.

V zložkách dymu sa fenoly, aldehydy, ketóny a kyseliny významne zúčastňujú na vytváraní špecifických senzorických vlastností. Ďalej sa zistilo, že látky, ktoré tvoria vôňu údených výrobkov, obsahujú predovšetkým fenoly prechádzajúce s vodnou parou. Najväčší význam má frakcia fenolov so stredným bodom varu, predovšetkým gvajakol, metylgvajakol, eugenol a syringol. Popri fenoloch sa na aromatizačnom účinku významne zúčastňujú aj karbonylové zlúčeniny, nie však všetky rovnakou mierou. Alifatické nižšie vriace aldehydy a ketóny — acetaldehyd, acetón, metyletylketón, metylpropylketón a ďalšie — majú väčšinou ostrú prenikavú arómu, výnimku tvorí diacetyl. Veľmi príjemnú, podobnú vôni po údení, majú niektoré aromatické a cyklické karbonyly (cyklopetenóny, cyklopentadióny, homológy 2-butenolidov, laktóny). Fuji-maki a kol. [1] uvádzajú, že sladkastú, príjemne voňajúcu kvetinovú arómu majú fural, 5-metylfural, 2-acetylfurán a acetofenón, cyklopentadióny, laktóny, cyklopentenóny majú sladkú, karamelovú, dymovo spálenú, prípadne korenistú arómu a prispievajú k dymovej aróme výrobkov.

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

Ruiter [2] uvádza, že na tvorbe farebnosti údených potravín sa svojimi reakciami zúčastňujú predovšetkým formaldehyd, acetón, fural a diacetyl. Prebiehajú aj farebné reakcie bielkovín s karbonylmi a amínmi, pri ktorých vznikajú červeno zafarbené melanoidy. Pokiaľ ide o lesklosť povrchu údených výrobkov, predpokladá sa, že súvisí s tvorbou fenol-formaldehydových živíc na ňom i so vzájomným pôsobením aldehydov a fenolov s tukovou vrstvou na povrchu.

Látky nachádzajúce sa v dyme sa usadzujú na povrchu výrobkov a pomaly prenikajú do ich vnútra. Vzhľadom na to, že ide o простú difúziu, je prenikanie týchto látok pomalé. Po skončení údenia dochádza k ich pomalému vyrovnávaniu v jednotlivých vrstvách výrobku.

V práci sme sa zamerali na stanovenie celkových karbonylov v údených mäsových výrobkoch a na identifikáciu jednotlivých zložiek karbonylovej frakcie.

Materiál a metódy

Analyzovali sme dva bežné druhy údených mäsových výrobkov kúpených v predajni — lipťovskú salámu a slovenskú salámu. Výrobky sa údili teplým dymom v komorových udiarňach Atmos. V oboch výrobkoch sme stanovili celkové karbonyly vo vrchnej vrstve (asi do hĺbky 1,5 cm od povrchu), vnútornej vrstve, priemernej vzorky a v obale. Vzorky boli dôkladne zhomogenizované dvojnásobným premletím na mäsovom mlynčeku a premiešané. Obal sme analyzovali celý naraz, preto neuvádzame paralelné stanovenie.

Karbonylové zlúčeniny sme izolovali z mäsových výrobkov destiláciou vodnou parou do roztoku 2,4-dinitrofenylhydrazínu takto: 500 g homogénnej vzorky sme navážili do 2000 ml destilačnej banky a pridali 500 ml destilovanej vody. Zmes sme destilovali vodnou parou do zábrusovej banky s 50 ml 2 % 2,4-DNFH v 35 % HClO_4 . Za aparatúru sme zaradili premývačku s ďalšími 50 ml tohto roztoku a napojili na vodnú vývevu. Destilácia trvala približne 1,5 h (objem destilátu bol asi 300 ml). Získaný destilát sme zahriali do varu, uzavreli a nechali stáť asi 15 h. Vyzrážané hydrazóny sme prefiltrovali cez fritový filter S4, premyli HCl ($c = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$), potom destilovanou vodou až do vymiznutia kyslej reakcie. Hydrazóny sme rozpustili v 50 ml horúceho chlóroformu a $3 \times 10 \text{ ml}$ horúceho etanolu. Roztok sme zachytávali do skúmavky vlozenej do odsávačky, potom sme ho preliali do 100 ml odmerky a doplnili po značku etanolom. Tento roztok nám slúžil na stanovenie celkového obsahu karbonylov.

Celkové karbonyly sme stanovili metódou podľa Příbelu a kol. [3] meraním v UV-oblasti pri vlnovej dĺžke 390 nm.

Na identifikáciu karbonylov vo výrobkoch bolo potrebné previesť hydrazóny z chloroformovo-etanolového roztoku do pevného stavu. Rozpúšťadlá sme najprv odparili na minimálny objem na rotačnej vákuovej odparke, potom za zníženého tlaku v atmosfére dusíka. Na uvoľnenie karbonylov z ich hydrazónov sme použili kyselinu levulovú a pracovali metódou podľa Keeneya [4]. Jednotlivé zložky karbonylovej frakcie sme stanovili metódou plynovej chromatografie (GC) na náplňovej kolóne a identifikovali metódou GC/MS na prístroji MAT 111 (Varian).

Podmienky stanovenia GC na náplňovej kolóne: plynový Chromatograf CHROM 41 so sklenou kolónou $2,5 \times 0,003$ m, náplň 15 % Carbowax 20 M a 3 % kyseliny fosforečnej na Chromosorbe W (0,17—0,20 mm), nosný plyn dusík, tlak 100 kPa, teplotný program 50—200 °C s gradientom 2 °C.min⁻¹, plameňovoionizačný detektor (FID), teplota injekčného bloku 200 °C, prietok vodfka 0,03 l.min⁻¹, prietok vzduchu 0,3 l.min⁻¹, citlivosť 1 : 200, nástrek 5 µl vodného regenerátu vzorky.

Podmienky stanovenia GC/MS: prístroj MAT 111 (Varian) s 2 m dlhou ne-rezovou kolónou vnútorného priemeru 0,002 m, náplň 5 % Carbowax 20 M zakotvený na Chromosorbe W (HP) (0,2—0,25 mm). Teplota vstrekovacieho priestoru 220 °C, teplotný program 8 °C.min⁻¹ od 30 °C, teplota odlučovača nosného plynu 190 °C. V časti GC 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.

Karbonylové zlúčeniny identifikované GC/MS sa z vodných roztokov extrahovali do metylfenyléteru i do éteru, vysušili bezvodým síranom sodným, vysolili NaCl a nastrekli do prístroja.

Výsledky a diskusia

Výsledky experimentálneho štúdia celkového obsahu karbonylových zlúčenín v lipťovskej a slovenskej saláme uvádzajú tabuľky 1 a 2. Z výsledkov vidieť, že v oboch výrobkoch je najviac karbonylov v obale. Vo výrobkoch samých je vo vrchných vrstvách o niečo viac karbonylov ako vo vnútorných vrstvách. Pritom v lipťovskej saláme je rozdiel medzi vrstvami väčší, čo pravdepodobne súvisí s väčším priemerom tohto výrobku a pomalou difúziou karbonylov z dy-

Tabuľka 1. Obsah karbonylových zlúčenín v tradične údenej liptovskej saláme (ako hydrazóny furalu, $n = 4$)

Table 1. The content of carbonyl compounds in the traditionally smoked Liptauer sausage (as fural hydrazones, $n = 4$)

Vzorka ¹	Obsah karbonylov ⁵ [mg.kg ⁻¹]	\bar{x}_r	s_R	s	k [%]
vrchná vrstva ²	32,65 34,72 36,14 35,35	34,71	1,69	0,049	4,9
vnútorná vrstva ³	24,78 20,15 25,32 22,85	23,27	2,51	0,108	10,8
priemerná vzorka ⁴	28,91 29,40 28,33 25,14	27,97	2,12	0,730	7,3
obal ⁵	87,13				

\bar{x} — priemerná hodnota, s_R — smerodajná odchýlka, s_r — relatívna smerodajná odchýlka, k — chyba merania.

\bar{x} — average value, s_R — standard deviation, s_r — relative standard deviation, k — measurement error.

¹Sample; ²Upper layer; ³Inner layer; ⁴Average sample; ⁵Packing; ⁶Content of carbonyls.

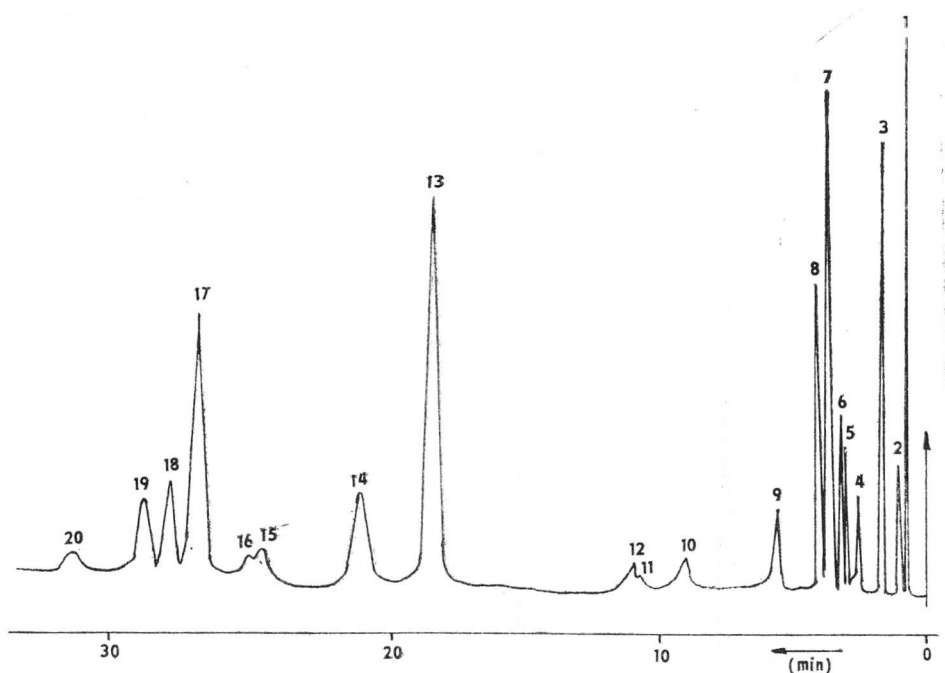
Tabuľka 2. Obsah karbonylových zlúčenín v tradične údenej slovenskej saláme (ako hydrazóny furalu, $n = 2$)

Table 2. The content of carbonyl compounds in the traditionally smoked Slovak sausage (as fural hydrazones, $n = 2$)

Vzorka ¹	Obsah karbonylov ⁶ [mg.kg ⁻¹]	\bar{x}	s_r	s_R	k [%]
vrchná vrstva ²	26,00 28,00	27,00	1,77	0,065	6,5
vnútorná vrstva ³	24,00 25,60	24,80	1,92	0,077	7,7
priemerná vzorka ⁴	25,40 26,40	25,90	0,88	0,034	3,4
obal ⁵	107,50				

For explanations see Table 1.

mu do vnútra výrobku. V slovenskej saláme sú rozdiely v obsahu karbonylov medzi vrstvami veľmi malé (priemer tohto výrobku je podstatne menší ako liptovskej salámy). Aj priemerné vzorky obidvoch výrobkov sa celkovým obsahom karbonylov líšia iba veľmi málo — liptovská saláma $28 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, slovenská saláma $26 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.



Obr. 1. Chromatografický záznam karbonylových zlúčenín v tradične údenej liptovskej saláme (priemerná vzorka).

Fig. 1. Chromatographic record of carbonyl compounds in the traditionally smoked Liptauer sausage (average sample).

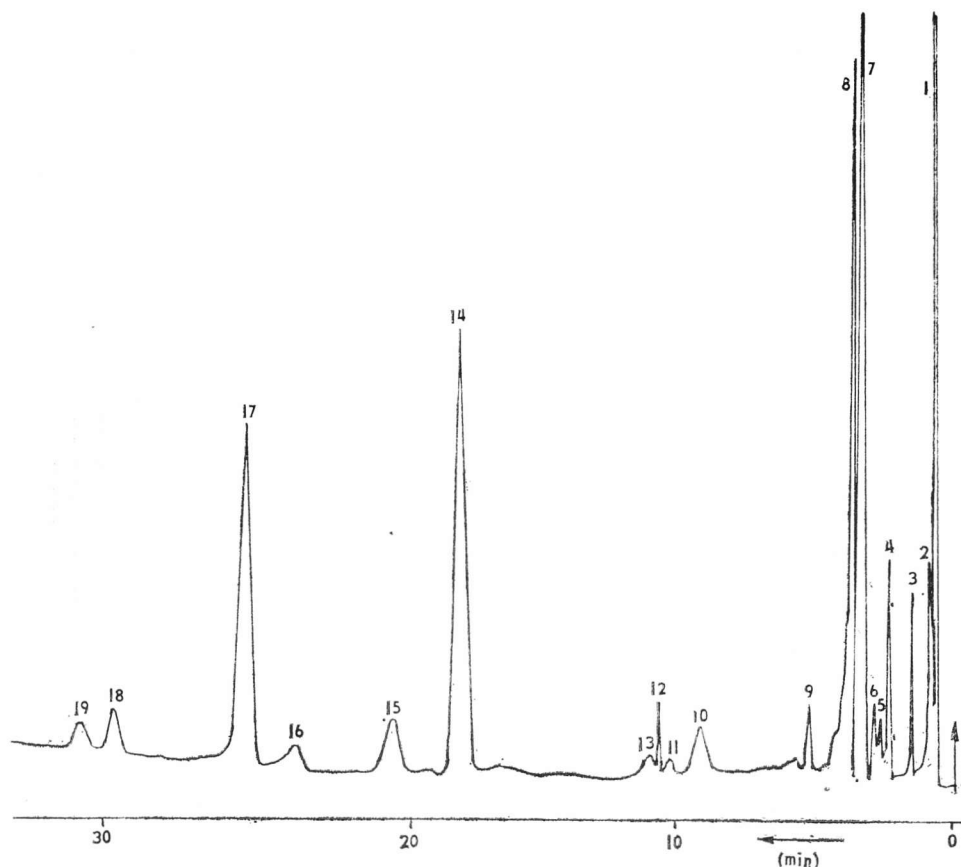
Chromatografické záznamy karbonylových frakcií priemerných vzoriek liptovskej a slovenskej salámy uvádzajú obrázky 1 a 2, identifikované zložky a hmotnostné údaje identifikovaných zložiek tabuľka 3.

V liptovskej saláme sme identifikovali 17 karbonylov, pričom najviac zastúpenými zložkami boli z prechavejších karbonylov diacetyl a acetaldehyd, z ďalších zložiek 2-acetylfurán a 2-hydroxy-3-metylcyklopentenón.

V slovenskej saláme sme identifikovali 16 karbonylov, pričom opäť viac zastúpené boli z prehavých zložiek diacetyl, acetaldehyd a metylpropylketón, z menej prehavých 2-acetylfurán a 2,4-dimetyl-1,3-cyklopentadión.

V oboch výrobkoch sme identifikovali i niektoré nekarbonylové zložky, vznikajúce pravdepodobne pri regenerácii karbonylov z ich hydrazónov (α -angelika

a β -angelika laktóny, levulan etylový), prípadne zložky strhávané do karbo-nylovej frakcie (gvajakol). Oba výrobky sa svojím zložením podstatne nelíšia, v oboch výrobkoch je väčší počet rovnakých zložiek, rozdiely sú v niektorých vyššie vriedich zložkách. V liptovskej saláme sme identifikovali i 5-metylfural,



Obr. 2. Chromatografický záznam karbonylových zlúčenín v tradične údenej slovenskej saláme (priemerná vzorka).

Fig. 2. Chromatographic record of carbonyl compounds in the traditionally smoked Slovak sausage (average sample).

2-acetyl-5-metylfurán, 2-hydroxy-3-metylcyklopentenón (cyklotén) a acetoín, ktoré sa v slovenskej salamáme nenachádzali, naproti tomu sme v slovenskej saláme identifikovali zasa butyraldehyd, 2,5-dimetylcyklopentenón, cyklohexanón a 1,3-cyklopentadión nenachádzajúce sa v liptovskej saláme.

Halvarson [5] pri identifikácii monokarbonylovej frakcie párkov popri ďalších zložkách zistil acetaldehyd, propiónaldehyd, acetón, izobutyraldehyd, butyraldehyd, metylpropylketón, valéraldehyd, hexanal, ktoré sme tiež identifikovali.

Tabuľka 3. Identifikované zložky karbonylových frakcií tradične údených mäsových výrobkov (priemerné vzorky) a údaje ich hmotnostných spektier
Table 3. Identified components of carbonyl fractions of the traditionally smoked meat products (average samples) and the data of their mass spectra

Identifikované zložky ¹	Liptov- ská salá- ma ²	Sloven- ská sa- láma ³	M	m/z
	(čísla elučných vln) ⁴			
acetaldehyd ⁵	1	1	44	29, 44, 43, 28, 42, 27
propionaldehyd ⁶	2	2	58	29, 28, 27, 58, 26, 57
acetón ⁷	3	3	58	43, 58, 42, 27, 26, 29
izobutyraldehyd ⁸	4	4	72	43, 41, 27, 72, 29, 39, 42, 28
butyraldehyd ⁹		5	72	44, 43, 72, 41, 27, 29, 57, 39
metyletylketón ¹⁰	5	6	72	43, 29, 28, 72, 42, 57
acetoín ¹¹	6		88	45, 43, 27, 29, 18, 88
diacetyl ¹²	7	7	86	43, 86, 15, 87, 69, 42, 14
metylpropylketón ¹³	8	8	86	43, 29, 27, 57, 86, 41, 71
valéraldehyd ¹⁴	9	9	86	44, 29, 41, 27, 58, 57, 43, 39
hexanal ¹⁵	10	10	100	41, 44, 29, 43, 27, 56, 57, 39
cyklopentanón ¹⁶	11		84	55, 38, 84, 41, 27, 56
2,5-dimetylcyklopentenón ¹⁷		11	110	67, 95, 39, 110, 41, 82, 53
cyklopentenál ¹⁸	12	12	96	67, 96, 39, 41, 65, 95, 66
cyklohexanón ¹⁹		13	98	55, 42, 69, 98, 41, 39, 70, 28
α -angelika laktón ²⁰	13	14	98	55, 98, 43, 27, 42, 39, 70
2-acetylfurán ²¹	14	15	110	95, 39, 110, 67, 43
5-metylfural ²²	15		110	110, 109, 53, 27, 28, 39, 43
2-acetyl-5-metylfural ²³	16		124	109, 124, 53, 43, 81
1,3-cyklopentadión ²⁴		16	98	98, 42, 56, 69, 55, 43, 70
levulan etylový ²⁵	17	17	144	43, 49, 74, 56, 41, 101, 116, 144
β -angelika laktón ²⁶	18		98	55, 43, 98, 27, 26, 84, 28
2-hydroxy-3-metylcyklopen- tenón ²⁷	19		112	112, 69, 55, 41, 83, 43
2,4-dimetyl-1,3-cyklopen- tadión ²⁸	20	18	126	126, 111, 56, 43, 83, 42
gvajakol ²⁹		19	124	109, 124, 81, 27, 39, 52

M — hmotnostné číslo molekulového iónu,

m/z — najintenzívnejšie píky hmotnostného spektra.

M — Mass number of molecule ion, m/z — the most intense peaks of mass spectrum.

¹Identified components; ²Liptauer sausage; ³Slovak sausage; ⁴Numbers of elution waves; ⁵Acetaldehyde; ⁶Propionaldehyde; ⁷Acetone; ⁸Isobutyraldehyde; ⁹Butyraldehyde; ¹⁰Methyl ethyl ketone; ¹¹Acetoín; ¹²Diacetyl; ¹³Methyl propyl ketone; ¹⁴Valeraldehyde; ¹⁵Hexanal; ¹⁶Cyclopentanone; ¹⁷2,5-dimethylcyclopentenone; ¹⁸Cyclopentenál; ¹⁹Cyclohexanone; ²⁰ α -Angelica lactone; ²¹Acetyl furane; ²²Metylfural; ²³2-Acetyl-5-metylfural; ²⁴1,3-Cyclopentadión; ²⁵Ethyl laevulinic acid; ²⁶ β -Angelica lactone; ²⁷2-Hydroxy-3-methylcyclopentenone; ²⁸2,4-Dimetyl-1,3-cyclopentadión; ²⁹Guaiacol.

vali v našich výrobkoch. 5-metylfural, 2-acetylfurán, 2-acetyl-5-metalfurán a cyklotén identifikovali zasa Min a kol. [6] a Peterson a kol. [7] v hovädzom varenom mäse, ostatné cyklické zložky boli identifikované ako zložky dymu.

Na základe dosiahnutých výsledkov môžeme konštatovať, že údené mäsové výrobky obsahujú pomerne malé množstvo karbonylových zlúčenín, ktoré sú jednak prirodzenou zložkou mäsa, jednak sa dostávajú do výrobkov i údením z dymu. Karbonyly z dymu sú viac zastúpené v povrchových vrstvách výrob-

kov, odkiaľ pomaly prenikajú difúziou do vnútra výrobku. Z výsledkov kvalitatívneho zloženia karbonylovej frakcie vyplynulo, že vzhľadom na aromatický účinok sú z identifikovaných zložiek najdôležitejšie cyklické zložky — 2-acetylfurán a jeho metylderivát, 5-metylfural, cyklopentenóny a cyklopentadióny, na tvorbu farby zasa, podľa údajov literatúry, z identifikovaných zložiek vplývajú diacetyl a acetón.

Literatúra

1. FUJIMAKI, M. — KIM, K. — KURATA, T., *Agric. Biol. Chem.*, **38**, 1974, s. 45.
2. RUITER, A., *Food Technol.*, **33**, 1979, č. 5, s. 54, 58.
3. PRÍBELA, A. a kol., *Vypracovanie objektívneho spôsobu hodnotenia koncentrátov aromatických látok jablk. Výskumná správa*. Bratislava, Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1981.
4. KEENEY, M., *Anal. Chem.*, **29**, 1957, s. 1489.
5. HALVARSON, H., *J. Chromatogr.*, **66**, 1972, s. 35.
6. MIN, D. B. S. — INA, K. — PETERSON, R. J. — CHANG, S. S., *J. Food Sci.*, **44**, 1979, s. 639.
7. PETERSON, R. J. — IZZO, H. J. — JUNGEMANN, E. — CHANG, S. S., *J. Food Sci.*, **40**, 1975, s. 948.

Определение карбонильных соединений в копченых мясных изделиях

Резюме

Определялось общее содержание карбонильных соединений в двух ходовых сортах копченых мясных изделий — липтовской колбасе и словацкой колбасе — спектрофотометрическим методом после их предшествующей изоляции с помощью дистилляции с водным паром в раствор 2,4-динитрофенилгидразина. Отдельные составляющие карбонильной фракции отождествлялись комбинацией газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХ/МС). Было установлено, что оба изделия коренным образом не отличаются, различия появляются в некоторых компонентах, кипящих при более высоких температурах.

Determination of carbonyl compounds in smoked meat products

Summary

The overall content of carbonyl compounds in two common sorts of smoked meat products — the Liptauer sausage and the Slovak sausage — was determined by spectrophotometric method after their preliminary isolation by distilling out with water vapour into 2,4-dinitrophenylhydrazine. The individual components of carbonyl fractions were identified by the combination of gas chromatography and mass spectrometry (GC/MS). No significant difference was found between both products, the differences were detected in some components with higher boiling point.