

Chutnosť mliečneho tuku. II. Štúdium charakteru arómy maslového tuku a jeho frakcií

M. CUPÁKOVÁ — V. PALO — M. COPLÁKOVÁ

Ako vyplýva z [1], charakteristickú chutnosť mliečneho tuku ovplyvňuje prítomnosť viacerých prchavých zlúčenín s rozdielnym bodom varu. Z týchto látok prevládajú najmä voľné mastné kyseliny, karbonylové zlúčeniny (aldehydy a ketóny) a laktóny. Nositeľom charakteristickej chuti a vône je lipidická časť masla. I napriek bohatým poznatkom o základnej štruktúre chutnosti masla treba konštatovať, že sa u nás doteraz tomuto problému prakticky nevenovala nijaká pozornosť. Sám charakter výroby masla zo sladkej smotany, ktorý je u nás rozšírený, ako aj úsilie rozšíriť netradičné spracovanie mliečneho tuku si vynútil, aby sa naše výskumné pracoviská zaoberali štúdiom chutnosti (arómy) masla vyrobeného zo sladkej smotany. V predloženej práci sú zhrnuté výsledky získané štúdiom charakteru arómy zo vzoriek masla, a to najmä použitím spektrofotometrických metód.

Experimentálna časť

Použitý materiál a metódy

Na štúdium sa použilo komerčné maslo vyrobené zo sladkej smotany, bez použitia smotanového zákvasu v mliekárenskom závode Milex, n. p. Bratislava. Odfiltrovaním bielkovinovej časti sa získal maslový tuk, ktorý bol základným materiálom pre experimenty a prípravu týchto frakcií:

S₂₅ — pevná frakcia pri teplote 25 °C,

L₂₅ — kvapalná frakcia pri 25 °C,

S₁₅ — pevná frakcia pri 15 °C,

L₁₅ — kvapalná frakcia pri 15 °C.

Tieto frakcie sa pripravili frakcionáciou roztopeného maslového tuku pri teplotách 25 a 15 °C [2].

Izolácia a senzorické hodnotenie aromatických látok

Destilát sa získal z maslového tuku vákuovou destiláciou s vodnou parou pri teplote 36–40 °C a tlaku 15–20. 10⁵ N m⁻², pričom sa ľahko prechavé látky vymrazovali. Z destilátu sa robili maskovacie reakcie a senzorické hodnotenie vône [3]. Ako maskovacie činidlá sa použili tieto roztoky:

1 % vodný roztok Na₂CO₃ — na maskovanie silných a slabých kyselín,

5 % vodný roztok NaHCO₃ — na maskovanie silných kyselín,

0,5 % roztok 2,4-DNPH v 1 N-H₂SO₄ — na maskovanie karbonylových zlúčenín,

3 % roztok KMnO₄ v (15 % H₃PO₄ + 5 % kyseliny šťavelovej) sa zmieša v pomere 1 : 1 — na maskovanie alkoholov.

Pri senzorickom hodnotení vône sa vzorky zoradili podľa klesajúcej intenzity. Vyhodnotenie testu sa urobilo bodovým systémom tak, že za každé prvé miesto dostala vzorka päť bodov, za druhé štyri atď.

Stanovenie čísla arómy

Číslo arómy jednotlivých vzoriek maslového tuku a jeho frakcií sa stanovilo titračne vo Widmarkovej banke [4]. Do kónickej nádoby sa napipetovalo 2 ml 1 % roztoku K₂Cr₂O₇ a do závesnej 0,5 ml skúmanej vzorky. Po 2-hodinovom temperovaní pri 60 °C a vychladnutí pri laboratórnej teplote sa dno závesnej nádoby opláchlo 25 ml destilovanej vody. Po ochladení v chladničke sa do banky pridal 1 ml 1 % roztoku KI. Uvoľnený jód sa stitroval 0,1 N roztokom Na₂S₂O₃ na škrobový maz ako indikátor.

Spektrofotometrické stanovenie karbonylových zlúčenín

Na stanovenie sa použili vzorky maslového tuku a jeho frakcií. K 1 ml vzorky sa pridal 9 ml metanolu bez karbonylových zlúčenín, 1 ml roztoku 2,4-dinitrofenylhydrazínu a kvapka koncentrovanej HCl. Skúmvky sa zahriali 30 min na vodnom kúpeli pri 50 °C. Po ochladení sa pridal 5 ml roztoku KOH. Súčasne sa robil slepý pokus. Na zhotovenie kalibračnej krivky sa ako štandard použili roztoky acetyldehydu 1–10⁻⁶ %. Meralo sa v kvetách hrúbky 1 cm pri vlnovej dĺžke 480 nm, na prístroji SPECOL (Zeiss, Jena, DDR) [5].

Delenie karbonylových zlúčenín chromatografiou na tenkých vrstvách

Karbonylové zlúčeniny sa izolovali destiláciou s vodnou parou pri teplote 31–38 °C a tlaku 10–15. 10⁵ N m⁻² vo forme derivátov 2,4-dinitrofenylhydrazónov [6], ktoré sa pripravili zachytávaním destilátu do roztoku 2,4-dinitrofenylhydrazínu v 2 N-HCl (g . l⁻¹) [7]. Tieto zložky sa potom extrahovali do chloroformu a chloroformový extrakt 2,4-dinitrofenylhydrazónov, aldehydov a ketónov sa nanášal na platne Silufol R²⁵⁴ v množstve 30 µl. Platne sa vyvíjali v sústave benzén : hexán (60 : 40) opakovane 4-krát po 40

minútach, pričom výška čela od štartu bola asi 17 cm [8]. Po postriekaní platní 4 % KOH v etanole vznikli farebné škvrny, pre ktoré sa vypočítali hodnoty R_f . Súčasne so vzorkami sa nanášali aj štandardy.

Výsledky a diskusia

Senzorickým hodnotením destilátu maslového tuku, aplikáciou maskovacích reakcií (tab. 1) sa zistilo, že skupinou, ktorá ovplyvňuje v maximálnej miere vôňu maslového tuku, sú karbonylové zlúčeniny. Ďalej sa pozornosť venovala predovšetkým týmto zložkám arómy.

Z hodnôt čísla arómy (tab. 2) vidieť, že najvyššie číslo mal maslový tuk, kým v jednotlivých frakciách boli čísla arómy nižšie a navzájom rozdielne. Kvapalná

Tabuľka 1. Aplikácia maskovacích reakcií, výsledky senzorického hodnotenia vône maslového tuku a bodové vyhodnotenie intenzity vône testovaných vzoriek maslového tuku

Hodnotiaci	Vákuová destilácia				
	Zoradenie vzoriek podľa klesajúcej intenzity vône				
1	V ₅	V ₄	V ₂	V ₁	V ₃
2	V ₅	V ₂	V ₁	V ₄	V ₃
3	V ₅	V ₁	V ₂	V ₄	V ₃
4	V ₅	V ₄	V ₂	V ₁	V ₃
5	V ₁	V ₅	V ₄	V ₂	V ₃
6	V ₅	V ₄	V ₂	V ₁	V ₃
7	V ₅	V ₁	V ₂	V ₄	V ₃
8	V ₁	V ₄	V ₂	V ₅	V ₃
9	V ₁	V ₂	V ₄	V ₅	V ₃
10	V ₅	V ₁	V ₂	V ₄	V ₃
Vzorka	V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	V ₅
Počet bodov	36	31	10	30	43

V₁ — maskované silné a slabé kyseliny, V₂ — maskované silné kyseliny, V₃ — maskované karbonylové zlúčeniny, V₄ — maskované alkoholy, V₅ — kontrola.

Tabuľka 2. Čísla arómy maslového tuku a jeho frakcií

Vzorka	Číslo arómy
MT	39,6
S ₂₅	11,5
L ₂₅	13,5
S ₁₅	2,1
L ₁₅	14,6

frakcia, ktorá bola senzorickým hodnotením označená za najvoňavejšiu, má tiež najvyššie číslo arómy zo všetkých frakcií.

Tabuľka 3 uvádza výsledky stanovenia karbonylových zlúčenín maslového tuku a jeho frakcií spektrofotometrickou metódou. Podľa týchto hodnôt je distribúcia množstva karbonylových zlúčenín v maslovom tuku a jeho frakciách pomerne rovnomerná.

V tabuľke 4 sú zaznamenané priemerné hodnoty R_f pre jednotlivé škvrny maslového tuku, ale aj jeho frakcií. Z výsledkov vidieť, že po kvalitatívnom zastúpení jednotlivých zložiek arómy neboli medzi vzorkami rozdiely. Niektoré zlúčeniny, ako napríklad formaldehyd, acetaldehyd a acetón, mali veľmi blízke hodnoty R_f , čo sťažovalo ich identifikáciu. Veľmi jednoznačné bolo určenie pri škvrne č. 3, kde išlo o diacetyl, a č. 9, ktorou bol metylamylketón. Z tabuľky vidieť, že niektoré škvrny označené y s indexom 1—5 neboli identifikované.

Tabuľka 3. Spektrofotometrické stanovenie karbonylových zlúčenín v maslovom tuku a jeho frakciách

Vzorka	Absorbancia		Obsah karbonylových zlúčenín (g · l ⁻¹)
	$x_{1,2}$	\bar{x}	
MT	0,34 0,35	0,345	6,9 · 10 ⁻¹
S ₂₅	0,42 0,43	0,425	8,5 · 10 ⁻¹
L ₂₅	0,35 0,37	0,360	7,4 · 10 ⁻¹
S ₁₅	0,41 0,38	0,395	7,9 · 10 ⁻¹
L ₁₅	0,40 0,40	0,400	8,0 · 10 ⁻¹

Tabuľka 4. Vyhodnotenie TLC analýzy 2,4-dinitrofenylhydrazónov karbonylových zlúčenín maslového tuku a jeho frakcií

Vzorka	Škvrna č.	R_f		Farba po detekcii s KOH	Zlúčenina
		vzorka	štandard		
Maslový tuk a jeho frakcie	1	0,03	—	fialová	y_1
	2	0,08	—	fialová	y_2
	3	0,15	0,15	červená	diacetyl
	4	0,25	—	červenohnedá	y_3
	5	0,35	—	červenohnedá	y_4
	6	0,39	—	červenohnedá	y_5
	7	0,45	0,45	červenohnedá	formaldehyd
			0,45	červenohnedá	acetaldehyd
			0,44	červenohnedá	acetón
	8	0,67	0,65	červenohnedá	<i>n</i> -butylaldehyd
			0,67	červenohnedá	izo-valeraldehyd
			0,67	červenohnedá	<i>n</i> -hexylaldehyd
	9	0,72	0,72	hnedá	metylamylketón

Škvرنy y_1 a y_2 dávali po detekcii s roztokom KOH fialovú farbu. Podľa [8] ide pravdepodobne o alifatické alebo aromatické dikarbonylové zlúčeniny. Škvرنa diacetylu sa prejavila intenzívne červeným zafarbením, kým ostatné monokarbonylové zlúčeniny mali škvرنy červenohnedej farby. Rozdiel bol iba v intenzite zafarbenia škvرن, čo svedčí o rozdielnom percentuálnom zastúpení jednotlivých zlúčenín vo vzorkách.

Výsledky ukázali, že aromatické látky sa koncentrujú vo väčšej miere do kvapalnej frakcie pri 15 °C, čo potvrdilo aj senzorické hodnotenie, ktorým bola táto frakcia označená za najvoňavejšiu. V tejto frakcii sa zistilo vyššie číslo arómy a zvýšené množstvo karbonylových zlúčenín pri spektrofotometrickom stanovení. Pri ostatných vzorkách sa zistila pomerne rovnomerná distribúcia karbonylových zlúčenín.

Súhrn

V práci sa sledovala distribúcia aromatických látok, najmä karbonylových zlúčenín v maslovom tuku a jeho frakciách. Tieto látky sa stanovili spektrofotometricky a ich delenie chromatografiou na tenkých vrstvách.

Literatúra

1. CUPÁKOVÁ, M. — PALO, V.: Chutnosť mliečneho tuku. I. Prehľad poznatkov o chuti a voni mliečneho tuku. Bull. VÚP, v tlači.
2. ŠIMKOVÁ, E.: Štúdium vlastností fracionovaného mliečneho tuku. Diplomová práca. SVŠT, Bratislava 1977.
3. PALO, V.: Aplikácia maskovacích reakcií pri štúdiu aromatických látok v mliečnych produktoch. Zborník prednášok z 1. sympózia o aromatických látkach v požívatínach. Smolenice 1971, s. 167.
4. PRÍBELA, A.: Rozbory potravín. I. SVŠT, Bratislava 1968.
5. LAPPIN, R. G. — CLARK, C. L.: Anal. Chem., 23, 1951.
6. SIEK, T. J. — LINDSAY, R. C.: J. Dairy Sci., 51, 1968, s. 1887.
7. HARVEY, R. J. — WALKER, J. R. L.: J. Dairy Res., 27, 1972, s. 335.
8. KOZMA-KOVÁCS, E.: Acta Alim., 5, 1976, s. 3.

Вкусность молочного жира II.

Исследование характера аромата маслового жира и его фракций

Резюме

Целью работы было исследование дистрибуции ароматических свойств, особенно карбонильных соединений в масловом жире и его фракций. Определение этих фракций было сделано спектрографическим методом и их деление хроматографическим методом на тонких слоях.

The flavour of milk fat. II.
The study of flavour character of butter fat and its fractions

Summary

The aim of this work was the distribution of aromatic substances, mostly carbonyl components in butter fat and its fractions. These substances were determined spectrophotometrically and their division with thin-layer chromatography.