

## Štúdium zloženia kyselinovej frakcie údiacich preparátov

ZUZANA BARTEKOVÁ — EVA SŮROVÁ — VLADIMÍR SMIRNOV — JOZEF  
DUBRAVICKÝ — KORNÉLIA MICHALOVÁ

**Súhrn.** Práca sa zaoberá problematikou zastúpenia jednotlivých kyselín vo vzorkách niektorých zahraničných údiacich preparátov a našich vzoriek vydestilovaných z upraveného sedimentovaného drevného dechtu. Vo všetkých vzorkách sa zistila prítomnosť kyseliny mravčej, octovej, propiónovej, izomaslovej a maslovej, pričom izolované kyselinové frakcie mali najvyšší obsah kyseliny octovej.

Drevný dym a údiace kvapaliny obsahujú značné množstvo zlúčenín, ktoré môžeme rozdeliť najmä na skupinu fenolových látok, karbonylov, kyselín, alkoholov a polycyklických aromatických uhľovodíkov. V rámci nášho výskumu sa zaoberáme štúdiom analytického stanovenia týchto látok a na tomto mieste sa budeme venovať zastúpeniu kyselín v údiacich preparátoch.

Karboxylové organické kyseliny sa zúčastňujú na dotváraní príjemného vzhľadu údených výrobkov tým, že urýchľujú reakcie prispievajúce k ružovému vyfarbeniu údených výrobkov, zúčastňujú sa aj na denaturácii bielkovín pri povrchu mäsových výrobkov a podporujú tak tvorbu jemnej kôrky. Na vyfarbovanie mäsových výrobkov má vplyv aj hodnota pH prostredia. Pri vyššej hodnote pH nastáva tmavšie zafarbenie výrobkov a naopak, napr. okyslenie dymového roztoku octom malo za následok zníženie intenzity hnedého zafarbenia [1].

Viaceri autori študovali zastúpenie alifatických karboxylových kyselín v dyme. V dyme z dreva jelše bolo identifikovaných 11 kyselín. Išlo o kyselinu octovú, propiónovú, izomaslovú, maslovú, izovalérovú, izokrotónovú, valérovú, krotónovú, heptánovú, kaprylovú a nonanovú. Dym z jedľového dreva obsahoval iba 8 druhov kyselín, pričom kyseliny s viac ako piatimi uhlíkmi neboli prítomné [2]. Dym z hikorového dreva obsahoval kyselinu octovú, propiónovú,

---

Ing. Zuzana Barteková, RNDr, Eva Sůrová, Ing. Vladimír Smirnov, CSc., doc.  
Ing. Jozef Dubravický, CSc., Ing. Kornélia Michalová, Katedra chémie a technológie  
sacharidov a potravín, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Jánska 1, 812 37 Bratislava.

maslovú, izovalérovú, valérovú, izokaprónovú a kaprónovú [3, 4]. Všeobecne v dyme uvádza Borys a spol. [5] výskyt kyseliny octovej, propiónovej, maslovej, valérovej a kaprónovej. V roztoku kvapalného dymu Fiddler a spol. [6] stanovili kyselinu octovú, propiónovú, maslovú, valérovú a levulovú.

## Experimentálna časť

### Materiál

Analyzovali sme niektoré druhy zahraničných údiacich preparátov a naše vzorky izolované z drevného dechtu destiláciou vodnou parou [7]. Išlo o tieto vzorky:

1. Natural smoke flavour UT 6364 (šarža 65593), PFW, Holandsko (tekutý koncentrát).
2. Rauch Aroma W. L. UT 6364 (šarža 70590), PFW, Holandsko (tekutý koncentrát).
3. Natural smoke flavour UT 6364 (šarža 70650), PFW, Holandsko (tekutý koncentrát).
4. Natural smoke flav-o-lok 630055/H (šarža 65593), PFW, Holandsko (práškovitý preparát).
5. Natural smoke flav-o-lok 630055/H (šarža 70650), PFW, Holandsko (práškovitý preparát).

Všetky študované vzorky sa pripravovali úpravou sedimentovaného dechtu z bukového dreva, ktorý nám dodali Slovenské lučobné závody, n. p., Hnúšťa. Upravený decht sme podrobili destilácii vodnou parou. Označenie vzoriek A4 znamená štvrtú vzorku dechtu A, číslo za pomlčkou poradie izolácie údivej arómy a číslo za bodkou vyjadruje poradie vydestilovanej vzorky. Číslo 345 znamená spojenie izolátov 3—5 [7].

### Metódy

Hodnotu pH sme stanovili na pH-metri Precision, typ OP-205, po nastavení prístroja na štandardný tlmivý roztok. Vzorky vydestilované z dechtu sme merali priamo, kým vzorky zahraničných údiacich preparátov ako jednopercentné vodné roztoky, ktoré sme pred meraním miešali asi 30 min na elektromagnetickej miešačke [7].

Celkové titrovateľné kyseliny sme stanovili potenciometrickou titráciou na uvedenom prístroji, pričom sme zaznamenávali spotrebu roztoku NaOH

(koncentrácia  $\text{NaOH} = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ ) v ml a zodpovedajúce hodnoty potenciálu  $E$  v mV. Spotrebu titračného činidla sme stanovili grafickou metódou, kde na os  $x$  sme nanášali spotrebu  $\text{NaOH}$  v ml ( $v$ ) a na os  $y$  pomer  $\Delta E/\Delta v$  [7, 8].

Na stanovenie obsahu kyseliny mravčej sme si zvolili destilačnú metódu, pri ktorej sa kyselina mravčia vydestiluje vodnou parou, zneutralizuje, odparí do sucha a oxiduje brómom. Po oxidácii sa pridá jodid draselný a uvoľnený jód sa titruje tiosíranom sodným [8].

Kvalitatívne a kvantitatívne zastúpenie ostatných kyselín v študovaných vzorkách sme robili upravenou metódou podľa Hruzu a spol. [4] takto:

Vzorku údiaceho preparátu sme upravili  $\text{NaHCO}_3$  na hodnotu pH 7,8 a ne-kyselinové zložky odstránili trojnásobnou extrakciou dietyléterom. Vodnú vrstvu sme upravili koncentrovanou  $\text{HCl}$  na hodnotu pH 1,0, nasýtili  $\text{NaCl}$  a trikrát extrahovali dietyléterom. Spojené éterové extrakty sme vysušili bezvodým síranom sodným, filtrovali a zahustili na vákuovej odparke na objem asi 20 ml. Konečné zahustenie sme robili na destilačnej aparátúre pod dusíkom. Získanú frakciu kyselín sme analyzovali na plynovom chromatografe Chrom 41 s plameňovým ionizačným detektorom.

### Podmienky:

sklenená kolona 2,5 m dlhá o vnútornom priemere 0,003 m  
náplň — 15 % Carbowax 20 M + 3 % kyseliny fosforečnej na nosiči Chromosorb WAW zrnitosti 0,2—0,25 mm;

nosný plyn	dusík, tlak 50 kPa;
teplotný program	70—180 °C;
gradient	2 °C.min <sup>-1</sup> ;
teplota injekčného bloku	220 °C;
prietok vodíka	0,025 l.min <sup>-1</sup> ;
prietok vzduchu	0,25 l.min <sup>-1</sup> ;
citlivosť	1 : 500;
nástrek vzorky riedenej v éteri	2 µl;
zapisovač	TZ 4 100;
posun papiera	0,1 mm.s <sup>-1</sup> .

### Výsledky a diskusia

Výsledky experimentálneho štúdia stanovenia kyselín dosiahnuté vo vzorkách charakterizovaných v časti Materiál uvádzame v tabuľkách 1—5. Tabuľky usporadúvame v súlade s opisom metódy, pričom nasleduje najprv tabuľka

1 s výsledkami štúdia potenciometrickej titrácie stanovenia celkových titrovateľných kyselín vo vodnom roztoku údiacej frakcie a vo vzorke údiaceho preparátu Natural smoke flavour UT 6364, PFW Holandsko so štatistickým vyhodnotením. Stanovenie sme robili šesťkrát, vypočítali sme priemernú hodnotu ( $\bar{x}$ ), smerodajnú odchýlku ( $s_R$ ) a relatívnu smerodajnú odchýlku ( $s_r$ ) zo vzťahov:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i,$$

$$s_R = k_n R,$$

$$s_r = \frac{s_R}{\bar{x}},$$

kde  $k_n$  je 0,3946 pre  $n = 6$  (Eckschlager a spol. [9]) a  $R = x_{\max} - x_{\min}$ .

Z výsledkov tabuľky 1 vyplýva, že metóda je vhodná na bežné stanovenie obsahu celkových titrovateľných kyselín vo vzorkách údiacich preparátov, je nenáročná na chemikálie a dá sa dobre použiť aj vo farebných roztokoch.

Na overenie presnosti výsledkov stanovenia kyseliny mravčej sme si pripravili jej štandard, ktorý sme podrobili podmienkam zvolenej destilačnej metódy. Výsledky týchto stanovení uvádza tabuľka 2.

Obsah kyseliny mravčej vo vzorkách sme potom vypočítali na základe známej výťažnosti a výsledky v tabuľkách zodpovedajú už prepočítaným hodnotám.

Stanovené hodnoty pH, obsah celkových titrovateľných kyselín, kyseliny mravčej a jej percentuálneho zastúpenia z celkových kyselín uvádzame v študovaných vzorkách v tabuľkách 3 a 4.

Z výsledkov v tabuľke 3 vyplýva, že tekuté koncentráty Rauch Aroma a Natural smoke flavour majú podstatne vyšší obsah celkových titrovateľných kyselín (110–114 g.kg<sup>-1</sup> pri hodnote pH 2,85–3,19) v porovnaní s práškovitými preparátmi Natural smoke flav-o-lok (34,4, resp. 38 g.kg<sup>-1</sup> pri hodnote pH 3,69, resp. 3,14). Percentuálne zastúpenie kyseliny mravčej je priaznivejšie v tekutých koncentrátoch (7,3, resp. 7,9 %) oproti práškovitému preparátu, ktorý mal takmer dvojnásobný obsah tejto kyseliny (14,6 %).

Vzorky vydestilované z drevného dechtu mali podstatne nižší obsah celkových kyselín, ktorý sa pohyboval od 3,16 (A4 — 1.1) do 7,06 g.kg<sup>-1</sup> (A4 — 345.3). Percentuálne zastúpenie kyseliny mravčej bolo o niečo nižšie alebo sa pohybovalo v okolí hodnôt pre tekuté zahraničné koncentráty, pričom ani v jednom prípade neprekročilo hodnotu 10 % (tab. 4).

Ďalšiu sériu výsledkov tvorí kvalitatívne a kvantitatívne vyhodnotenie zastúpenia jednotlivých kyselín v jednej vzorke zahraničného údiaceho preparátu Rauch Aroma W. L. UT 6364, PFW Holandsko a v piatich vzorkách vydesti-

Tabuľka 1. Výsledky štúdia obsahu celkových titrovateľných kyselín a ich štatistické vyhodnotenie [g.kg<sup>-1</sup> kyseliny octovej]  
 Table 1. Results of studying the content of total titratable acids and their statistical evaluation [g kg<sup>-1</sup> acetic acid]

Stanovenie <sup>1</sup>	Vodný roztok údiacej frakcie A4 — 2.1 <sup>2</sup>	Natural smoke flavour UT 6364 <sup>3</sup>
1	5,29	110,4
2	5,22	112,0
3	5,34	110,3
4	5,29	112,6
5	5,34	114,7
6	5,21	114,9
$\bar{x}$	5,28	112,5
$s_R$	0,051	1,815
$s_r$	0,01	0,016

<sup>1</sup>Test; <sup>2</sup>Smoke fraction A4 — 2.1 in water solution; <sup>3</sup>Natural smoke flavour UT 6364.

Tabuľka 2. Stanovenie výťažnosti kyseliny mravčej destilačnou metódou [8]  
 Table 2. Determination of formic acid yield using distillation method [8]

Koncentrácia kyseliny mravčej <sup>1</sup> [g.kg <sup>-1</sup> ]	Stanovený obsah kyseliny mravčej po destilácii <sup>2</sup> [g.kg <sup>-1</sup> ]	Výťažnosť <sup>3</sup> [%]
10,17	9,28	91,2
	9,26	91,1
	9,20	90,5
$\bar{x}$	9,25	91,0

<sup>1</sup>Concentration of formic acid, <sup>2</sup>Determined content of formic acid after distillation; <sup>3</sup>Yield.

Tabuľka 3. Zastúpenie kyselinovej frakcie zahraničných údiacich preparátov (názvy sú uvedené v časti Materiál)

Table 3. The share of acidic fraction in foreign smoking substances (names of which are given in section „Material“)

Vzorka <sup>1</sup>	Hodnota pH <sup>2</sup>	Celkové titr. kyseliny [g.kg <sup>-1</sup> kyseliny octovej] <sup>3</sup>	Kyselina mravčia <sup>4</sup> [g.kg <sup>-1</sup> ]	Zastúpenie kyseliny mravčej <sup>5</sup> [%]
1	3,19	110		
2	2,87	113	8,22	7,3
3	2,85	114	9,0	7,9
4	3,69	34,4		
5	3,14	38,0	5,55	14,6

<sup>1</sup>Sample; <sup>2</sup>pH value; <sup>3</sup>Total titratable acids [g kg<sup>-1</sup> acetic acid]; <sup>4</sup>Formic acid; <sup>5</sup>Share of formic acid.

Tabuľka 4. Zastúpenie kyselinovej frakcie vo vzorkách vydestilovaných z drevného dechtu  
Table 4. The share of acidic fraction in samples distilled from wood tar

Vzorka <sup>1</sup>	Hodnota pH <sup>2</sup>	Celkové titr. kyseliny [g.kg <sup>-1</sup> kyseliny octovej] <sup>3</sup>	Kyselina mravčia <sup>4</sup> [g.kg <sup>-1</sup> ]	Zastúpenie kyseliny mravčej <sup>5</sup> [%]
A4 — 1.1	3,05	3,16	0,23	7,3
A4 — 1.2	2,95	3,59	0,19	5,3
A4 — 1.3	2,95	5,10	0,23	4,5
A4 — 2.1	2,75	5,25	0,45	8,6
A4 — 2.2	2,89	5,20	0,35	6,7
A4 — 2.3	2,90	4,98	0,32	6,4
A4 — 345.1	3,05	6,31	0,59	9,4
A4 — 345.2	3,00	6,73	0,63	9,3
A4 — 345.3	2,90	7,06	0,66	9,3

<sup>1</sup>Sample; <sup>2</sup>pH value; <sup>3</sup>Total titratable acids [g kg<sup>-1</sup> acetic acid]; <sup>4</sup>Formic acid; <sup>5</sup>Share of formic acid.

lovaných z drevného dechtu metódou podľa Hruzu a spol. [4] použitím plynovej chromatografie. Jednotlivé kyseliny vo vzorkách sme identifikovali:

- metódou prídavku štandardov kyselín;
- porovnaním elučných časov kyselín, resp. ich pomeru k elučnému času kyseliny octovej vo vzorkách a štandardoch.

V práci uvádzame iba niektoré chromatografické záznamy stanovenia kyselín (obr. 1—3), výsledky stanovení ostatných vzoriek sú v tabuľke 5.

Chromatografický záznam štandardov kyselín uvádzame na obrázku 1, pričom čísla elučných vln na všetkých chromatogramoch znamenajú: 1 — kyselina octová, 2 — kyselina propiónová, 3 — kyselina izomaslová, 4 — kyselina maslová, 5 — kyselina izovalérová, 6 — kyselina valérová, 7 — kyselina kaprónová, 8 — kyselina kaprylová.

Vyhodnotenie chromatografických záznamov, t. zn. zastúpenie jednotlivých kyselín vo vzorkách údiacich preparátov uvádza tabuľka 5. V tejto tabuľke uvádzame zároveň aj percentuálne zastúpenie vzhľadom na celkové titrovateľné kyseliny. Do hodnoty 100 % je započítaný obsah kyseliny mravčej stanovený destilačnou metódou, ktorej hodnoty sú v tabuľkách 3 a 4. Získané výsledky znázorňujeme pre lepšiu prehľadnosť aj formou diagramu na obrázku 4.

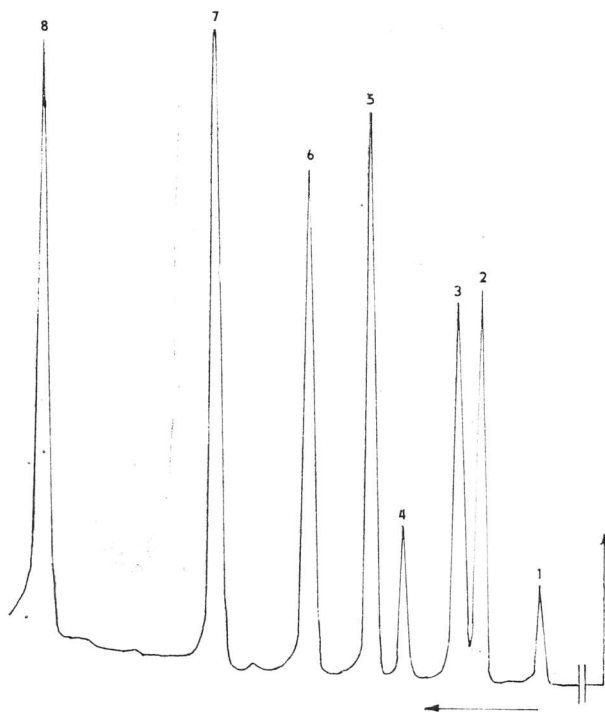
Z hodnôt obsahu kyselín uvedených v tabuľke 5 a na obr. 4 vyplýva, že vzorka Rauch Aroma obsahuje najviac kyseliny octovej (71 %), a ďalšie 3 stanovené kyseliny (propiónová, izomaslová, maslová) majú 6—9 % zastúpenie.

Prvá vzorka údiaceho preparátu A4 — 1.1 obsahuje najmä kyselinu octovú a propiónovú skoro na rovnakej úrovni koncentrácie, a to 40,8, resp. 36,7 %, a

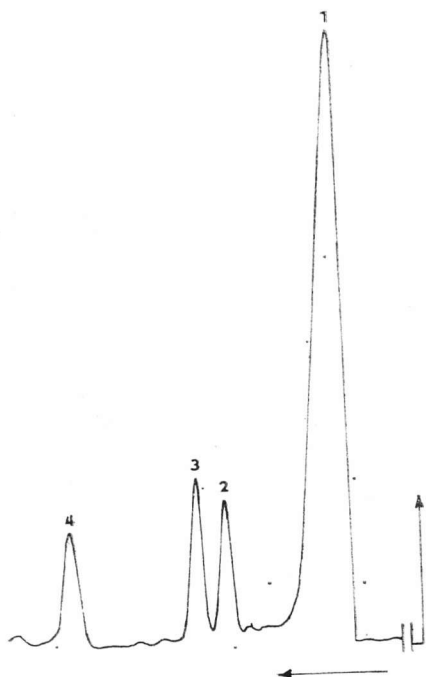
Tabuľka 5. Zastúpenie jednotlivých kyselín vo vzorkách údiacich preparátov  
Table 5. The share of the individual acids in samples from smoking substances

Vzorka <sup>1</sup>	Kyselina <sup>2</sup>				
	octová <sup>3</sup>		propiónová <sup>4</sup>	izomaslová <sup>5</sup>	maslová <sup>6</sup>
Rauch Aroma	[g.kg <sup>-1</sup> ]	80,3	6,6	10,3	7,6
	[%]	71,1	5,8	9,1	6,7
A4 — 1.1	[g.kg <sup>-1</sup> ]	1,29	1,16	0,34	0,14
	[%]	40,8	36,7	10,8	4,4
A4 — 1.2	[g.kg <sup>-1</sup> ]	1,76	1,07	0,42	0,15
	[%]	49,0	29,8	11,8	4,1
A4 — 345.1	[g.kg <sup>-1</sup> ]	3,14	1,24	0,99	0,35
	[%]	49,8	19,6	15,8	5,5
A4 — 345.2	[g.kg <sup>-1</sup> ]	4,48	0,25	1,05	0,32
	[%]	66,6	3,7	15,7	4,7
A4 — 345.3	[g.kg <sup>-1</sup> ]	4,45	0,52	1,14	0,29
	[%]	63,0	7,3	16,2	4,1

<sup>1</sup>Sample; <sup>2</sup>Acid; <sup>3</sup>acetic; <sup>4</sup>propionic; <sup>5</sup>isobutyric; <sup>6</sup>butyric.

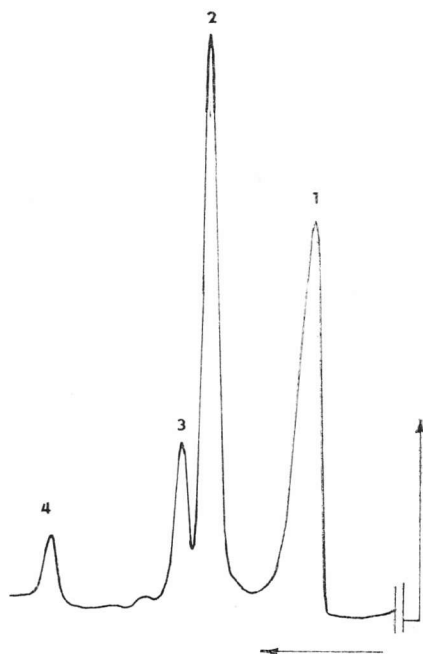


Obr. 1. Chromatografický záznam štandardov kyselín.  
Fig. 1. A chromatographic recording of acid standards.



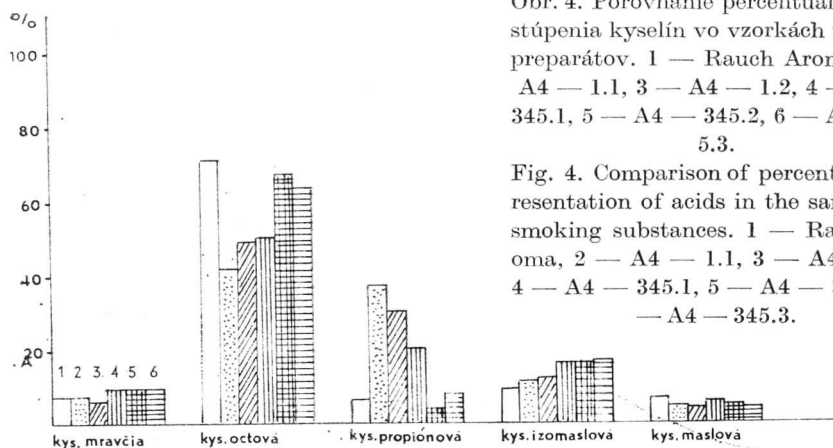
Obr. 2. Chromatografický záznam kyselín izolovaných zo vzorky Rauch Aroma W. L. UT 6364, PFW, Holandsko.

Fig. 2. A chromatographic recording of acids separated from a sample of Rauch Aroma W. L. UT 6364, PFW, the Netherlands.



Obr. 3. Chromatografický záznam kyselín vzorky A4 — 1.1 izolovanej z drevného dechtu.

Fig. 3. A chromatographic recording of acids separated from the sample A4 — 1.1 that was isolated from wood tar.



Obr. 4. Porovnanie percentuálneho zastúpenia kyselín vo vzorkách údiacich preparátov. 1 — Rauch Aroma, 2 — A4 — 1.1, 3 — A4 — 1.2, 4 — A4 — 345.1, 5 — A4 — 345.2, 6 — A4 — 345.3.

Fig. 4. Comparison of percentage representation of acids in the samples of smoking substances. 1 — Rauch Aroma, 2 — A4 — 1.1, 3 — A4 — 1.2, 4 — A4 — 345.1, 5 — A4 — 345.2, 6 — A4 — 345.3.



nižšia hladina bola zaznamenaná v prípade kyseliny izomaslovej (10,8 %). Obsah kyseliny maslovej bol najnižší (4,4 %). V prípade druhej vzorky A4 — 1.2 došlo k zvýšeniu obsahu kyseliny octovej (49 %) a k zníženiu obsahu kyseliny propiónovej (29,8 %). Hladina koncentrácie kyseliny izomaslovej a maslovej sa zmenila nepatrne.

Zo série vzoriek A4 — 345 mala druhá vzorka najvyšší obsah kyseliny octovej (66,6 %), najnižší prvá vzorka (49,8 %). Tretia vzorka tejto série mala iba o 3,6 % nižší obsah kyseliny octovej ako vzorka druhá. Zastúpenie kyseliny propiónovej bolo najvyššie v prvej vzorke (19,6 %), najnižšie v druhej vzorke (3,7 %). Obsah kyseliny izomaslovej bol vo všetkých troch vzorkách prakticky rovnaký a pohyboval sa v rozmedzí 15,7—16,2 %. Obsah kyseliny maslovej sa pohyboval v rozmedzí 4,1—5,5 %.

### Literatúra

1. HOLLENBECK, C. M.: Pure appl. Chem., 49, 1977, s. 1687.
2. KLOSSOWSKA, B. M.: Acta Alim. pol., 5 (29), 1979, č. 3, s. 301.
3. HAMID, H. A. — SAFFLE, R. L.: J. Food Sci., 30, 1965, č. 4, s. 697.
4. HRUZA, D. E. — PRAAG, M. — HEINSOHN, H.: J. agric. Food Chem., 22, 1974, č. 1, s. 123.
5. BORYS, A. — KLOSSOWSKA, B. — OBIEDZIŃSKI, M. — OLKIEWICZ, M.: Acta Alim. pol., 3 (27), 1977, č. 3, s. 335.
6. FIDDLER, W. — DOERR, R. C. — WASSERMAN, A. E.: J. agric. Food Chem., 18, 1970, č. 2, s. 310.
7. DUBRAVICKÝ, J. — SMIRNOV, V. — STRMISKOVÁ, G. a kol.: Údiace preparáty II, S 11-529-110/07E 01. Záverečná správa. Bratislava, Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1983.
8. PRÍBELA, A. — ŠORMAN, L. — SMIRNOV, V.: Návod na laboratórne cvičenia z analýzy potravín. Bratislava, ES SVŠT 1979. 288 s.
9. ECKSCHLAGER, K. — HORSÁG, I. — KODEJŠ, Z.: Vyhodnocování výsledků a metod. Praha, SNTL 1980, 224 s.

### Изучение состава кислотной фракции препаратов для копчения

#### Резюме

В работе рассматривается проблематика присутствия отдельных кислот в образцах некоторых зарубежных препаратов для копчения и наших образцов, полученных путем дистилляции из обработанного седиментированного древесного дегтя. Во всех образцах было обнаружено присутствие кислот: муравьиной, уксусной, пропионовой, изомасляной. При этом изолированные кислотные фракции содержали больше всего уксусной кислоты.

## Study of the composition of the acidic fraction of smoking substances

### Summary

The study treats the problems concerning percentage share of individual acids in the samples of some foreign smoking substances and in our samples obtained through distillation from a sedimentary wood tar. Formic acid, acetic acid, propionic acid, isobutyric and butyric acid were found in all samples, whereas the content of acetic acid was highest in all the separated acidic fractions.