

## Stanovenie fenolov v extraktoch a koncentrátoch údivej arómy

VLADIMÍR SMIRNOV — EVA SŮROVÁ — JÁN KRUPČÍK

**Súhrn.** Plynovou chromatografiou sa stanovilo zastúpenie fenolov v extraktoch a koncentrátoch údivej arómy. V práci sa opisuje extrakčná príprava vzoriek pomocou hexánu a zmesi hexán—octan etylový v extraktore vlastnej konštrukcie. Hlavnými zložkami fenolovej frakcie v extraktoch a koncentrátoch údivej arómy získanej izoláciou z rafinovaného drevného dechtu sú gvajakol a jeho deriváty, syringol a jeho deriváty, fenol a izoméry krezolu. Identifikovaných bolo 16 fenolových zlúčenín.

V štúdiu o fenolových látkach v destilátoch údivej arómy [1] sme uviedli, že sú vhodné na schutňovanie mäsových výrobkov, čo potvrdilo aj senzorické hodnotenie [2]. Ekonomické nevýhody, ktoré sú spojené so skladovaním a distribúciou vodných roztokov s relatívne nízkou koncentráciou účinných látok, nás viedli k hľadaniu cesty, ktorou by sa dal získať koncentrát údivej arómy.

Vypracovali sme metódu získavania extraktov z upraveného dechtu extrakčným činidlom hexanom a zmesou hexan—octan etylový [3]. Skoncentrovaním extraktov sme získali koncentrát údivej arómy.

Vo vzorkách extraktov a koncentrátov údivej arómy i v extraktoch destilačných zvyškov sme sledovali celkový obsah fenolových látok a zloženie fenolovej frakcie, na základe čoho sme posudzovali ich vhodnosť na použitie v mäsovom priemysle.

---

Ing. Vladimír Smirnov, CSc., RNDr. Eva Sůrová, Katedra chémie a technológie sacharidov a potravín, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Jánska 1, 812 37 Bratislava.

Doc. Ing. Ján Krupčík, CSc., Katedra analytickej chémie, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Jánska 1, 812 37 Bratislava.

## Materiál a metódy

Použili sme surový drevný decht, ktorého charakteristiku uvádza štúdia o destilátoch drevného dechtu [1], upraveného uvedenou metódou.

Na extrakciu sme zostrojili extraktor s minimálnym podielom ručnej práce tak, aby vyhovoval základnému princípu extrakcie kvapalina—kvapalina. Sám extraktor tvorí oddelovací lievik s obsahom 1000 ml, na ktorý boli natené dve hrdlá so zábrusmi. Na výtokovú trubicu sme natavili trojcestný kohút, pomocou ktorého sa pripúšťalo extrahovadlo, vyprázdňoval alebo naplňal extraktor. Cez stredné hrdlo sme pomocou ložiska s prechodovým zábrusom vsunuli upravené točené miešadlo poháňané Bovdenovým prevodom elektromotora s regulovateľným počtom otáčok.

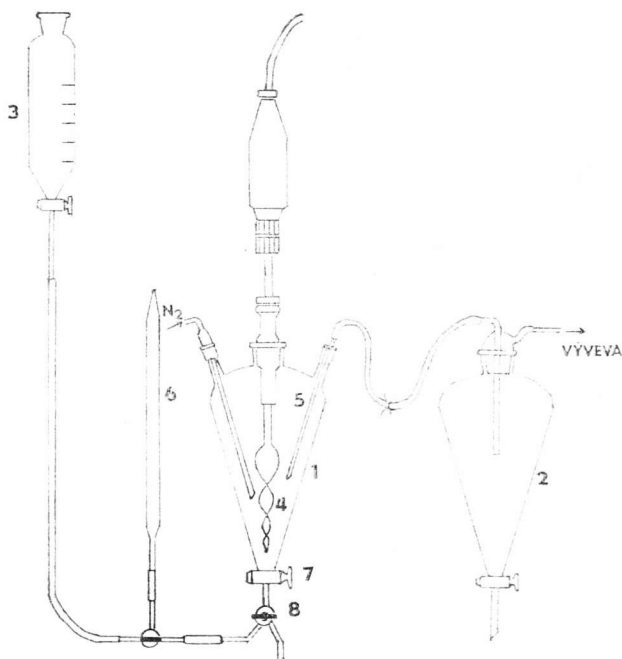
Ďalšími súčasťami extraktora sú zásobník s extrahovadlom, vyrovnávacía trubica — barometrický stĺpec, zásobník na rafinát, prírodná hadička s kapilárrou na zavádzanie dusíka a pipeta na odsávanie extraktu do usadzovacieho lievika (obr. 1).

Extrahovali sme za miernych otáčok miešadla určený čas, ktorý závisel od druhu overovacieho pokusu. Po uplynutí určeného času sme zastavili prívod dusíka, vypli chod miešadla a nechali oddeliť fázy, kým nevzniklo ostré fázové rozhranie. Cez iné hrdlo extraktora sa pomocou pipety a vývevy opatrne oddelila organická fáza a extrakcia sa opakovala s ďalším čerstvým extrahovadlom toľkokrát, aby sa získal čo najvyšší výťažok.

Na extrakciu sme použili hexán a zmes hexán—octan etylový. Čistotu rozpúšťadiel sme kontrolovali stanovením odparku po oddestilovaní 1 l rozpúšťadla do sucha a kvalitatívne zloženie odparku sme zisťovali plynovou chromatografiou. Zvyšok neobsahoval vysokovriace látky.

Získané extrakty sme prefiltrovali, vysušili bezvodým síranom sodným a odparili na vákuovej rotačnej odparke na objem asi 50 ml. Zvyšok rozpúšťadla sme odstránili za zvýšeného tlaku v prúde dusíka. Takto sme získali koncentrát údivej arómy. Pripravili sme tieto vzorky: 1 — hexánový extrakt, 2 — zvyšok po hexánovom extrakte, 3 — koncentrát extrahovaný hexánom, 4 — koncentrát extrahovaný hexánom, 5 — koncentrát destilačného zvyšku extrahovaného hexánom, 6 — koncentrát upraveného dechtu extrahovaný zmesou hexán—octan etylový, 7 — koncentrát zvyšku po extrakcii hexánom, extrahovaný zmesou hexán—octan etylový.

Zo vzoriek sme fenolové látky izolovali extrakciou dietyléterom [4, 5], identifikáciu sme robili metódou GLC-MS (6, 7), pomerné zastúpenie jednotlivých fenolových látok plynovou chromatografiou na kapilárnej kolóne, za uvedených podmienok: použili sme prístroj CHROM 41 so sklenou kolónou rozmerov 20 m × 0,25 mm, zmočenou stacionárnou fázou Carbowax 20 M + 3 %



Obr. 1. Laboratórny extraktor. 1 — extraktor, 2 — oddeľovací lievnik 1000 ml NZ 29/32 na konečné oddeľovanie fáz, 3 — zásobník extrahovadla, 4 — závitnicové miešadlo, 5 — rúrka na odsávanie vrchnej oddelenej fázy, 6 — barometrický stĺpec, 7 — hlavný kohút, 8 — trojcestný kohút.

Fig. 1. Laboratory extractor. 1 — extractor, 2 — separating funnel 1000 ml NZ 29/32 for final separation of phases, 3 — separating substance container, 4 — rotating screw stirrer, 5 — pipe for sucking off the upper separated phase, 6 — barometric column, 7 — the main cock, 8 — three-way cock.

$\text{H}_3\text{PO}_4$ , nosný plyn dusík, tlak 100 kPa, izotermickú teplotu 150 °C, teplotu injekčného bloku tlaku 250 °C, plameňovoionizačný detektor (FID), rýchlosť posunu papiera zapisovača 0,1 mm/s.

### Výsledky a diskusia

Výťažok fenolových látok rozhodujúcich o organoleptických vlastnostiach extraktov závisí od voľby rozpúšťadla a od podmienok extrakcie. Voľba rozpúšťadla v našom prípade bola limitovaná požiadavkou nepoužiť dietyléter a rozpúšťadlá nevhodné na výrobu potravín z hľadiska hygienických predpisov. Voľba hexánu pre jeho fyzikálne a chemické vlastnosti sa ukázala byť

správna. Aplikáciou nášho laboratórneho extraktora, ktorý umožňuje pohodlnú viacnásobnú extrakciu v dobrých podmienkach a v prostredí inertného plynu, sme dosiahli pri extrakcii hexánom rozdeľovací pomer 7,5 a výťažok fenolových látok okolo 80 %. Podobný extrakčný účinok sme dosiahli použitím zmesi hexán—octan etylový.

Tabuľka 1. Celkový obsah fenolov  
Table 1. The total content of phenols

Vzorka <sup>1</sup>	Obsah fenolov <sup>2</sup> $x$ [g.kg <sup>-1</sup> ]	$s$
1	15,36	0,58
2	276,49	3,37
3	474,21	5,40
4	607,15	2,70
5	403,52	4,24
6	443,43	6,26
7	407,20	5,30

$s$  — smerodajná odchýlka ( $n = 2$ ).

$s$  — Standard deviation ( $n = 2$ ).

<sup>1</sup>Sample; <sup>2</sup>Content of phenols.

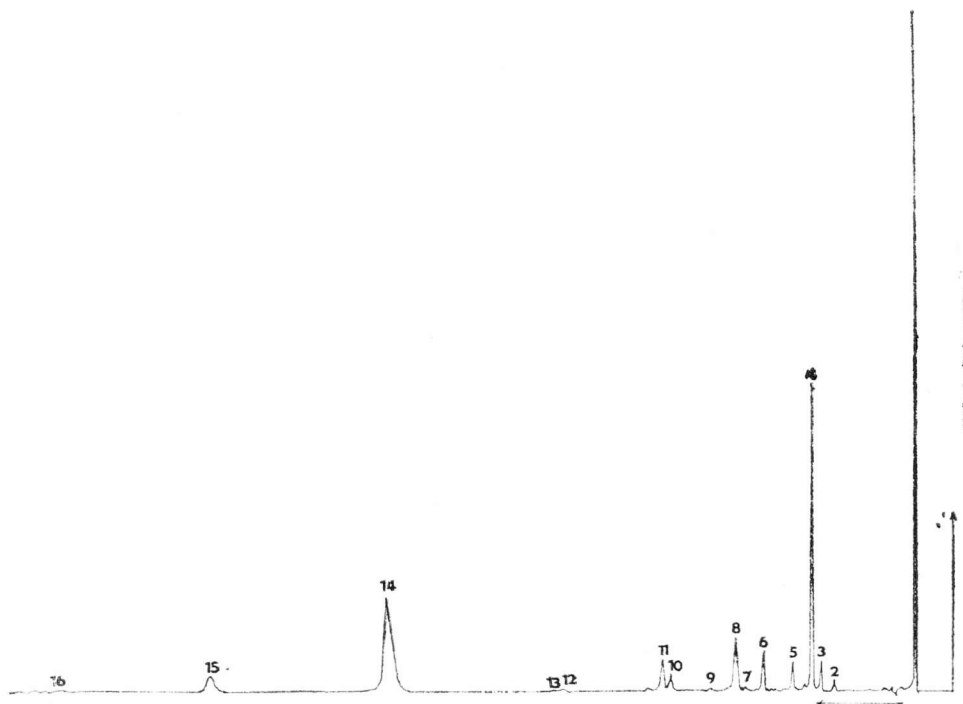
Tabuľka 2. Poradie identifikovaných zložiek vo fenolových frakciách  
Table 2. Sequence of constituents identified in phenol fractions

Číslo elučnej vlny <sup>1</sup>	Identifikovaná látka <sup>2</sup>
1	zmesné spektrum <sup>3</sup>
2	2,4-dimetyl 1-1,3-cyklopentadión <sup>4</sup>
3	2-hydroxy-3-metylecyklopentén-1-ón <sup>5</sup>
4	gvajakol <sup>6</sup>
5	izomér dimetylecyklopentadiónu <sup>7</sup>
6	4-metylgvajakol <sup>8</sup>
7	o-krezol <sup>9</sup>
8	fenol <sup>10</sup>
9	4-etylgvajakol <sup>11</sup>
10	2,3-dimetylfenol <sup>12</sup>
11	p-krezol <sup>13</sup>
12	3,4-dimetylfenol <sup>14</sup>
13	2,4-dimetylfenol <sup>15</sup>
14	syringol <sup>16</sup>
15	4-metylsyringol <sup>17</sup>
16	4-etylsyringol <sup>18</sup>

<sup>1</sup>Elution wave No.; <sup>2</sup>Identified substance; <sup>3</sup>Mixture spectrum; <sup>4</sup>2,4-dimethyl-1,3-cyclopentadienone; <sup>5</sup>2-Hydroxy-3-methylecyclopentane-1-one; <sup>6</sup>Guaiacol; <sup>7</sup>Isomer of dimethylecyclopentadienone; <sup>8</sup>4-methylguaiacol; <sup>9</sup>o-Cresol; <sup>10</sup>Phenol; <sup>11</sup>4-Ethylguaiacol; <sup>12</sup>2,3-Dimethylphenol; <sup>13</sup>p-Cresol; <sup>14</sup>3,4-Dimethylphenol; <sup>15</sup>2,4-Dimethylphenol; <sup>16</sup>Syringol; <sup>17</sup>4-Methylsyringol; <sup>18</sup>4-Ethylsyringol.

V prehľade celkového obsahu fenolov v tabuľke 1 uvádzame vzorky extraktov izolátov získaných rafináciou drevného dechtu a ich koncentráty. Rafinát získaný po extrakcii hexánom (vz. 1) obsahoval  $15,36 \text{ g.kg}^{-1}$  fenolov, z ktorých sme identifikovali 16 zložiek (tab. 2). V hexánovom extrakte hlavný podiel fenolov tvoril gvajakol, *o*-krezol, fenol a 4-metylgvajakol. V menšom množstve sa vyskytoval V *p*-krezol, 2-hydroxy-3-metylcyklopentén-1-ón, syringol, 2,3-dimetylfenol a ostatné deriváty fenolu. Z tabuľky 3 vidieť pomerné zastúpenie jednotlivých zložiek fenolových frakcií. Gvajakol, *o*-krezol, fenol a 4-metylgvajakol tvorili vo vzorke 1-hexánový extrakt 70,82 % podiel, z čoho podiel gvajakolu je 23 %.

Pretože zvyšok po primárnej extrakcii hexánom mal ešte výraznú príjemnú údivú arómu, pristúpili sme k druhej extrakcii zvyšku. Analýzou zvyšku po primárnej extrakcii sme zistili (obr. 2 vz. 2), že obsahuje  $276,49 \text{ g.kg}^{-1}$  celkových fenolov, z ktorých hlavnou zložkou je syringol 35,39 % a gvajakol 28,06 %. Z ostatných fenolových zlúčenín, okrem fenolu, neprevyšuje 5 % pomerného zastúpenia (tab. 3).



Obr. 2. Chromatografický záznam vzorky 2 (zvyšok po hexánovom extrakte — fenolová frakcia).

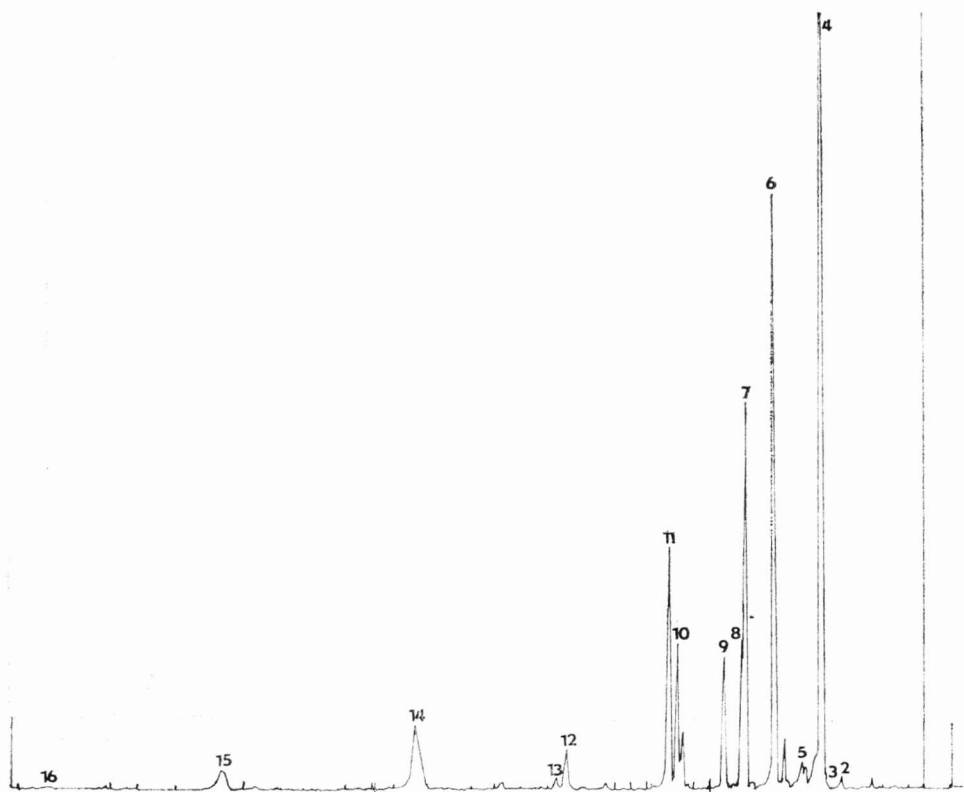
Fig. 2. Chromatographic recording of Sample 2 (residue after hexane extraction — phenol fraction)

Tabuľka 3. Pomerné zastúpenie jednotlivých zložiek vo fenolových frakciách [%]

Table 3. Proportion of the individual constituents in phenol fractions [in %]

Vzorka <sup>1</sup>	Číslo elučnej vlny <sup>2</sup>																
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	N
1	-	1,19	4,36	22,99	2,15	11,59	20,88	15,36	2,22	3,84	8,24	0,74	0,30	4,00	0,30	st.	1,93
2	-	0,81	3,03	28,06	3,18	4,33	1,81	8,67	1,44	1,81	4,97	st.	st.	35,39	6,50	st.	-
3	0,07	0,13	0,27	21,28	1,31	16,56	4,21	2,99	10,42	3,61	3,14	1,07	0,20	12,34	8,82	5,61	7,97

Celkový obsah fenolov v koncentrátoch získaných zahustením hexánových extraktov, resp. extraktov hexán—octan etylový, pohybuje sa v rozmedzí 403—607 g.kg<sup>-1</sup> (tab. 1). Aj v koncentrátoch primárnych extraktov (obr. 3, vz. 3,4) tvoril hlavný podiel fenolových zlúčenín gvajakol, 4-metylgvajakol, *o*-krezol, 4-etlygvajakol a syringol a jeho deriváty (tab. 3).

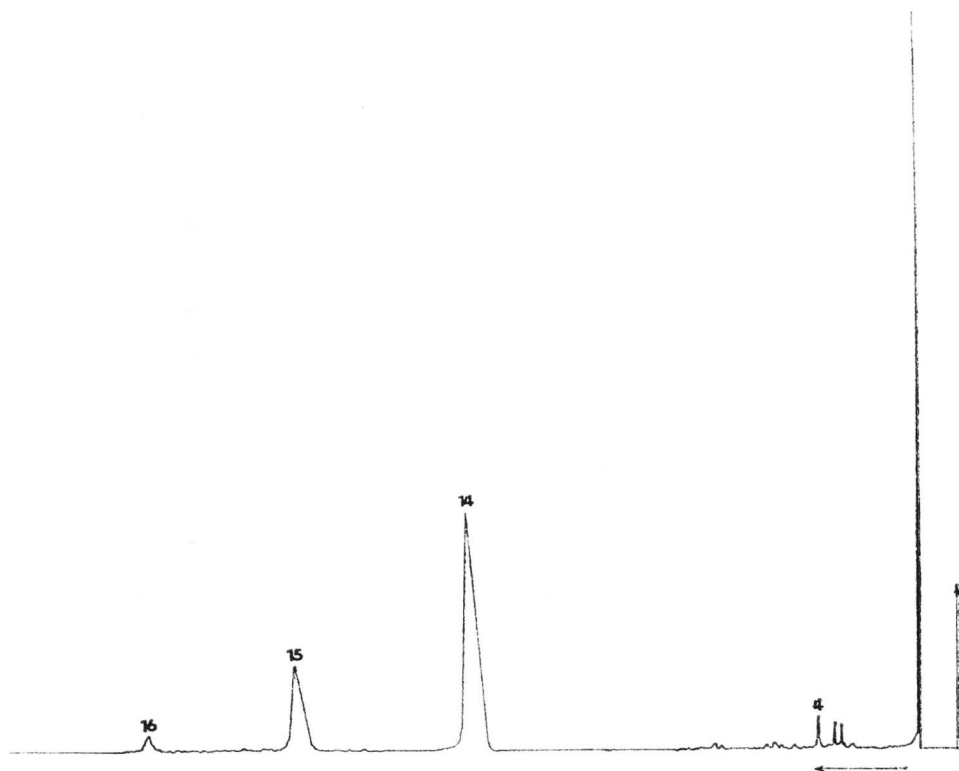


Obr. 3. Chromatografický záznam vzorky 3 (koncentrát extrahovaný hexánom — fenolová frakcia).

Fig. 3. Chromatographic recording of Sample 3 (concentrate extracted by hexane — phenol fraction).

Zvláštne postavenie medzi koncentrátmi hexánových extraktov majú po extrakcii v laboratórnom extraktore koncentráty hexánových zvyškov (obr. 4, vz. 5, 7). Líšia sa jednak pomerným zastúpením jednotlivých zložiek fenolovej frakcie, jednak absenciou niektorých zložiek. Obsah gvajakolu v oboch vzorkách neprevyšuje 4 %, oproti tomu obsah syringolu prevyšuje 67 % (tab. 3)

a značný podiel tvoria deriváty syringolu 4-metylsyringol a 4-etylsyringol. Z tohto poznatku možno dedukovať, že pri príprave preparátov údivnej arómy bude možné na základe analýzy fenolovej frakcie extraktov získaných z rafinovaného drevného dechtu upraviť optimálny pomer obsahu gvajakolu a syringolu, prípadne ho podľa potreby meniť.



Obr. 4. Chromatografický záznam vzorky 7 (koncentrát zvyšku po extrakcii hexánom, extrahovaný zmesou hexán—octan etylový — fenolová frakcia).

Fig. 4. Chromatographic recording od Sample 7 (concentrate of the hexane extraction residue, extracted by the mixture hexane—ethyl acetate — phenol fraction).

Koncentrát získaný zahustením extraktu zmesou hexán—octan etylový tvorí akýsi kompromis medzi pomerným zastúpením jednotlivých fenolových zlúčenín vo fenolových frakciách vzoriek koncentrátov hexánových extraktov (vz. 3, 4) a fenolových frakciách vzoriek koncentrátov hexánových zvyškov (vz. 5, 7). Zvýšením polárnosti extrakčného činidla zvýšil sa obsah fenolu, 4-etyl gvajakolu, 2,3—dimetyl fenolu a *p*-krezolu, ale v porovnaní so vzorkou 4 aj obsah syringolu a jeho izomérov.



## Literatúra

1. SŮROVÁ, E. — SMIRNOV, V. — KRUPČÍK, J. — DUBRAVICKÝ, J.: Bull. PV, XXIII, 1984 č. 4, s. 28.
2. BARTEKOVÁ, Z. — OZSWALD, Š.: Senzorická analýza údiacich preparátov. Diplomová práca. Bratislava, Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1984.
3. SMIRNOV, V. — MINÁR, V.: Izolácia látok na prípravu údiaceho preparátu. Diplomová práca. Bratislava, Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1984.
4. SUMAROKOV, V. P.: Chimija i tehnologija pererabotki drevesnych smol. Moskva, Goslesbumizdat 1953.
5. SŮROVÁ, E. — LEŠKO, J. — UHLÁROVÁ, H.: Bull. PV, XXIII, 1984, č. 1, s. 63.
6. LUSTRE, A. O. — ISSENBERG, Ph.: J. Agric. Food Chem., 6, 1969, s. 1387.
7. SŮROVÁ, E. — LEŠKO, J. — DUBRAVICKÝ, J. — SMIRNOV, V.: Bull. PV, XXIII, 1984, č. 1, s. 71.

## Определение фенолов в экстрактах и концентратах коптящего аромата

### Резюме

Методом газовой хроматографии определялась доля фенолов в экстрактах и концентратах коптящего аромата. В работе описана подготовка образцов экстракцией при помощи гексана и смеси гексана с этилацетатом в экстракторе собственной конструкции. Основными компонентами фенольной фракции в экстрактах и концентратах коптящего аромата, полученного путем изоляции из рафинированного древесного дегтя, являются гваякол и его производные, сирингол и его производные, фенол, изомеры крезола. Всего было идентифицировано 16 соединений фенола.

## Identification of phenols in extracts and concentrates of smoke flavour

### Summary

Proportion of individual phenols in extracts and concentrates of smoke flavour was determined by means of gas-liquid chromatography. The authors describe the extraction preparation of samples by hexane and a mixture of hexane with ethyl acetate in an extractor of own production. Guaiacol with its derivatives and syringol with its derivatives, as well as phenol and cresol isomers are the essential constituents of the phenol fraction in extracts and concentrates of smoke flavour isolated from refined wood tar. Altogether 16 phenol compounds were isolated.