

Identifikácia karbonylových zlúčenín v destilátoch drevného dechtu

GABRIELA STRMISKOVÁ — EVA SŮROVÁ — ŠTEFAN HOLOTÍK — JOZEF DUBRAVICKÝ — VLADIMÍR SMIRNOV

Súhrn. Z frakcií izolátu drevného dechtu A sa vyzrážaním 2,4-dinitrofenylhydrazínom izolovali karbonylové zlúčeniny, ktoré sa po regenerácii kyselinou levulovou identifikovali metódou GLC-MS. Zistilo sa, že karbonylová frakcia obsahuje okrem alifatických zložiek i niektoré cyklické zlúčeniny, dôležité z hľadiska aromatizačného účinku údiacich kvapalín, zjemňujúce silnú údivú arómu fenolov. Výsledky analýzy karbonylovej frakcie skúmaného izolátu predpokladajú možnosť použiť ich v mäsovom priemysle na aromatizáciu výrobkov, ak budú vhodné ostatné základné zložky.

Snaha nahradiť zdĺhavé a prácne údenie potravín racionálnejším spôsobom vedie potravinárskych chemikov a technologov k úsiliu hľadať nové prostriedky, ktoré by umožnili získať produkty s rovnakým alebo iba málo odlišným charakterom, ako poskytujú výrobky údené tradične. V mnohých štátoch sa preto pristúpilo k vývoju a výrobe údiacich preparátov, ktoré majú buď úplne, buď čiastočne nahradiť klasické údenie „bez dymovým údením“. Údiace preparáty musia pritom mať vyššiu alebo aspoň rovnakú zdravotnú bezchybnosť ako látky alebo procesy, ktoré nahrádzajú. Samozrejme, okrem toho musia spĺňať špecifické požiadavky na zmyslové vlastnosti výrobkov, pri výrobe ktorých sú aplikované.

Najčastejšou surovinou na výrobu údiacich preparátov je drevo a produkty jeho pyrolýzy, kondenzačné produkty vzniknuté horením dreva za obmedzeného prístupu vzduchu. Údiace preparáty sa môžu získavať jednak z kondenzátov dymu, drevných dechtov alebo drevného octu (získaného pri výrobe drevného uhlia), jednak zmiešaním zložiek — syntetických alebo izolovaných z prírodze-

Ing. Gabriela Strmisková, CSc., RNDr. Eva Sůrová, Ing. Štefan Holotík, CSc., doc. Ing. Jozef Dubravický, CSc., Ing. Vladimír Smirnov, CSc., Katedra chémie a technológie sacharidov a potravín, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Jánska 1, 812 37 Bratislava.

ných materiálov. Surový kondenzát pyrolytických splodín má nevhodné aromatizačné vlastnosti, preto sa musí zložitými procesmi čistiť a zušľachťovať. Najčastejšie používané metódy čistenia kondenzátov sú extrakčné a destilačné metódy. Cieľom týchto metód je odstrániť škodlivé a nevhodné zložky a zachovať iba tie, ktoré majú vyhovujúci aromatizačný účinok, antioxidačné a baktericídne vlastnosti [1].

Aromatizačný účinok údiaceho preparátu sa sleduje na vône a chuti, ktorých zabezpečenie je pri výrobe prvoradé. Charakteristická chuť a vôňa po údení sa donedávna pripisovala výlučne fenolickým zlúčeninám. Fenolový index sa dokonca používal ako meradlo intenzity údenia. Túto predstavu však vyvrátilo senzorické hodnotenie čistej frakcie fenolov. Dnes je známe, že na vytváraní špecifickej chuti a vône po údení sa zúčastňujú okrem fenolov i ďalšie zložky.

Objasnením aromatizačného účinku jednotlivých zložiek údiacich preparátov sa zaoberali zvlášť podrobne Fujimaki a kol. [2]. Zistili, že na aromatizačnom účinku sa okrem fenolov zúčastňujú najmä karbonyly a laktóny s vyšším bodom varu. Alifatické aldehydy a ketóny — acetaldehyd, butyraldehyd, acetón, metyletylketón a ďalšie — majú výraznú ostrú vôňu. Výnimku tvorí diacetyl. Veľmi príjemnú vôňu, na určitom stupni približujúcu sa vône po údení majú však niektorí predstavitelia aromatických a cyklických karbonylov, ako sú furfural a jeho homológy, vanilín, metylcyklopentenón a ďalšie. Fujimaki a kol. [2] uvádzajú, že furfural, 5-metylfurfural, 2-acetylfurán a acetofenón majú sladkastú, príjemne voňajúcu kvetinovú arómu a zjemňujú silnú údivú arómu fenolov. Niektoré alkylsubstituované 1,2-cyklopentadióny a homológy 2-butenolidov majú sladkastú, pripálenú alebo karamelovú arómu a sú prijateľné pre arómu dymu. 2-cyklopentanóny spôsobujú mierne horkastú chuť a majú pach po tráve, ale cyklopentenóny majú sladko trpkastú arómu, vhodnú ako zložku arómy údiacich kvapalín.

V našej práci sme sa zamerali na identifikáciu jednotlivých zložiek karbonylových zlúčenín vo frakciách izolátov drevného dechtu s cieľom zistiť ako ich možno využiť ako aromatizačný údiaci preparát, pričom sme použili plynovú chromatografiu a hmotnostnú spektrometriu.

Materiál a metódy

Analyzovali sme 6 frakcií izolátu drevného dechtu A, ktorý nám dodali Slovenské lučobné závody, n. p., Hnúšťa. Tu sa drevný decht získava zahrievaním bukového dreva bez prístupu vzduchu v Lambiotovej retorte pri teplote 400—450 °C. Vzniká drevné uhlie a plyny, ktoré kondenzujú. Kondenzát, obsahu-

júci surový drewný decht, drewný lieh a kyselinu octovú, sa v sedimentačných nádržiac rozdelí na dve vrstvy, pričom spodná vrstva obsahuje decht A, ktorý bol našou základnou surovinou. Decht A sa po úprave destiluje vodnou parou za zníženého tlaku, pričom sa odoberajú viaceré frakcie. Izoláciu dymových látok z dechtu uvádzajú Dubravický a kol. [3].

Karbonylové zlúčeniny sme izolovali ich vyzrážaním 2,4-dinitrofenylhydrazínom (2 % roztok 2,4-DNFH v 35 % HClO_4). Vyzrážané hydrazóny sme po 15 h stáli prefiltrovali cez Büchnerov lievik za zníženého tlaku. Zrazeninu sme premyli HCl ($c = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$), potom redestilovanou vodou do vymiznutia kyslej reakcie. Získané hydrazóny sme vysušili v sušiaci pri 60°C [3].

Hydrazóny sme regenerovali na voľné karbonyly metódou podľa Keeneya [4] kyselinou levulovou v špeciálnej aparatuře z varného skla [3]. Do destilačnej banky s hydrazónmi (menej ako 0,2 g) sme pridali 50-násobné množstvo zmesi kyseliny levulovej a H_2SO_4 ($c(\text{H}_2\text{SO}_4)/2 = 5 \text{ mol.l}^{-1}$) v objemovom pomere 10 : 1. Zmes sme pomaly zahrievali na glycerínovom kúpeli do 160°C s výdržou 10 min. Uvoľnené karbonyly sme oddestilovali vodnou parou, skondenzovali a zachytili v malej skúmavke, intenzívne chladenej zmesou CO_2 a acetónu; potom sme ich analyzovali plynovou chromatografiou (GLC) na náplňovej kolóne so stacionárnou fázou Carbowax 20 M, zakotvenou na Chromosorbe W za použitia dostupných štandardov karbonylov a kombináciou plynovej chromatografie a hmotnostnej spektrometrie (GLC-MS).

Podmienky stanovenia plynovou chromatografiou (GLC):

prístroj	Chrom 41
kolóna	sklená, 2,5 m dlhá, vnútorný priemer 3 mm, náplň 20 % Carbowax 20 M, 3 % H_3PO_4 na nosiči Chromosorb W (0,20—0,17 mm)
teplota vstrekovacieho priestoru	200°C
teplotný program	začiatková izoterma 2 min, 70°C , teplotný gradient 2°C.min^{-1} , konečná izoterma 200°C , 10 min
detektor	plameňovoionizačný (FID), prietok vodíka 30 ml.min^{-1} , prietok vzduchu $0,3 \text{ l.min}^{-1}$, tlak dusíka 100 kPa
zapisovač	Line Recorder TZ 4100, rýchlosť posunu papiera $0,1 \text{ mm.s}^{-1}$
citlivosť	1 : 500
nástrek	10 μl

Podmienky stanovenia kombináciou plynovej chromatografie a hmotnostnou spektrometriou (GLC-MS):

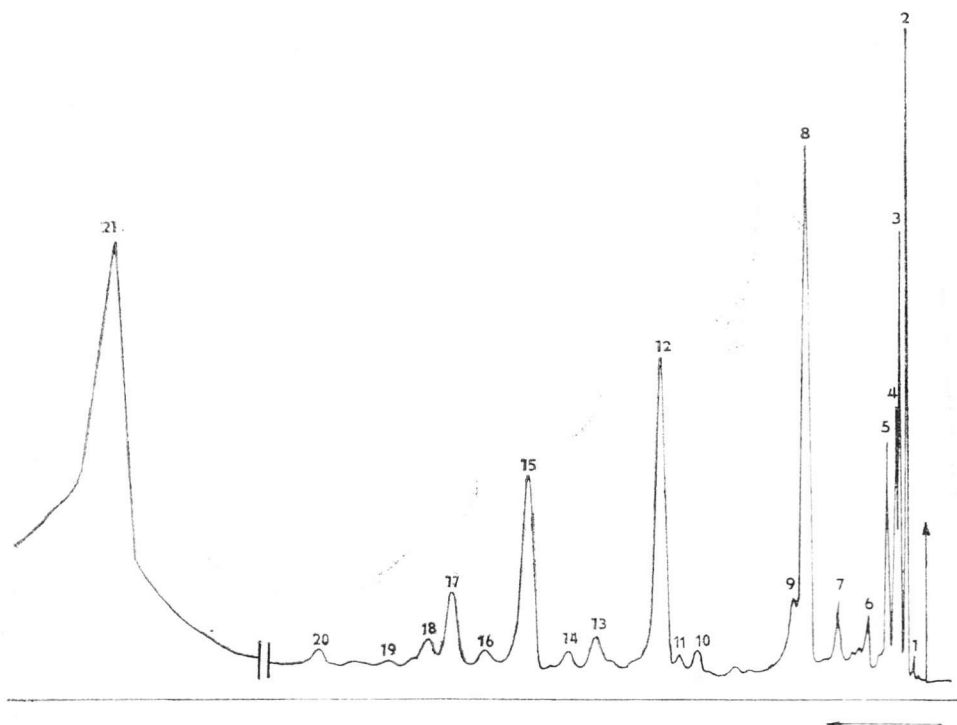
prístroj	MAT 111 (Varian)
kolóna	nerezová, 2 m × 2 mm, náplň 5 % Carbowax 20 M, Chromosorb W (HP) (0,2—0,25 mm)
teplota vstrekovacieho priestoru	220 °C
detektor	elektrónovoionizačný (20 eV)
teplotný program	od 100 °C do 220 °C, gradient 8 °C · min ⁻¹
teplota iónového zdroja	200 °C
teplota odlučovača hélia	200 °C
ionizačný prúd	270 μA
energia ionizujúcich detektorov pri snímaní hmotnostných spektier	80 eV
nástrek vzorky	5 μl

Karbonylové zlúčeniny identifikované GLC-MS sme z vodných roztokov vyextrahovali do fenylmetyléteru (anizolu) a do éteru, vysušili bezvodým síranom sodným a vysolili NaCl. Hmotnostné spektrá sme snímali vo vrcholoch chromatografických vln oscilografickým zapisovačom na fotografický papier, ktorý je citlivý na ultrafialové svetlo.

Výsledky a diskusia

Chromatografický záznam karbonylových zlúčenín izolovaných z jednej frakcie destilátu drevného dechtu A opísanou metódou uvádzame na obrázku 1. Zlúčeniny identifikované v tejto frakcii destilátu kombinovanou metódou plynovej chromatografie s hmotnostnou spektrometriou (GLC-MS) uvádza tabuľka 1 a hmotnostné údaje týchto zlúčenín tabuľka 2. V ostatných piatich frakciách sme identifikovali tie isté zložky, iba ich kvantitatívne zastúpenie sa menilo. Z obrázku 1 vidieť, že vo frakcii sme identifikovali 21 elučných vln, pričom niektoré vlny obsahujú viac zložiek. Všetky zložky nie sú karbonyly. Vo väčšom množstve sa tu nachádza kyselina levulová (vlna 21), ďalej jej rozkladné produkty — levulan etylnatý (vlna 17) a β-angelika laktón (vlna 18), vznikajúce pri regenerácii karbonylov z ich hydrazónov. Gvajakol (vlna 19), fenol a krezol (vlna 20) prešli za daných podmienok do karbonylovej frakcie. Vo všetkých frakciách sme identifikovali aj kyselinu octovú (vlna 13), ktorá je dominantnou kyselinou vo všetkých izolátoch drevného dechtu.

Bohato zastúpenou karbonylovou zložkou je cyklopentanón (vlna 8), ktorý dokázali v dyme i Fujimaki a kol. [2]. Títo autori uvádzajú, že cyklopentanón


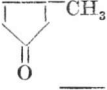
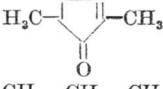
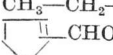
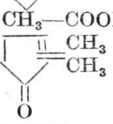
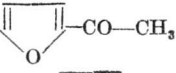
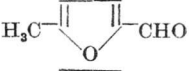
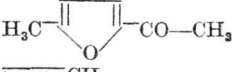
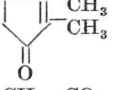
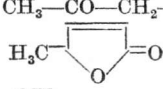
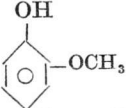

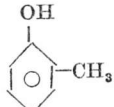


Obr. 1. Chromatografický záznam karbonylovej frakcie izolovanej z destilátu drevného dechtu A.

Fig. 1. Chromatographic recording of the carbonyl fraction separated from wood tar A distillate.

a jeho deriváty majú mierne horkastú chuť. Najdôležitejšími zložkami našej karbonylovej frakcie, pokiaľ ide o ich aromatizačný účinok, sú predstavitelia cyklických karbonylov — 5-metylfural (ktorý bol dokázaný i vo fenolovej frakcii nášho destilátu drevného dechtu), dimetylcyklopentenóny (vlny 10, 14, 16), ako aj furánové zložky — 2-acetyl-5-metylfurán (vlna 16) a 2-acetylfurán (vlna 15), ktorý je najviac zastúpenou zložkou karbonylovej frakcie vo všetkých vzorkách. Podľa mienky viacerých autorov, — Fujimaki a kol. [2], Polie [5], Kim a kol. [6], — zjemňujú tieto zložky silnú údivú arómu fenolov, preto sú vítanými zložkami údiacich kvapalín. V údiacich kvapalinách ich dokázali aj Fiddler a kol. [7], Hruza a kol. [8], Radecki a kol. [9], Baltés a Söchtig [10] a ďalší. V destiláte sme ďalej identifikovali niekoľko alifatických zložiek — acetaldehyd, acetón, metyletylketón, diacetyl, acetoín, metylpropylketón, metylizopropylketón, metylpropenylketón — o ktorých sa uvádza, že majú, s výnimkou diacetylu, ostrú, výraznú arómu. V našej frakcii prevládajú ketóny nad aldehydmi.

Tabuľka 1. Identifikované látky v destiláte z drevného dechtu A (karbonylová frakcia)
Table 1. Substances identified in wood tar A distillate (carbonyl fraction)

Číslo chromatogr. vlny ¹	Identifikovaná látka ²	Štruktúry vzorec ²⁸	M
1	acetaldehyd ³	$\text{CH}_3\text{—CHO}$	44
2	acetón ⁴	$\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$	58
3	metyletylketón ⁵	$\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_3$	72
4	diacetyl ⁶	$\text{CH}_3\text{—CO—CO—CH}_3$	86
	acetoín ⁷	$\text{CH}_3\text{—CHOH—CO—CH}_3$	88
5	metylizopropylketón ⁸	$\text{CH}_3\text{—CO—CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{—CH}_3$	86
6	metylpropylketón ⁹	$\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	86
7	metylpropenylketón ¹⁰	$\text{CH}_3\text{—CO—CH=CH—CH}_3$	84
8	cyklopentanón ¹¹		84
9	3-metylcyklopentanón ¹²		98
10	2,5-dimetylcyklopentenón ¹³		110
11	pentenal ¹⁴	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH=CH—CHO}$	84
12	cyklopental (formyleyklopentén) ¹⁵		96
13	kyselina octová ¹⁶	$\text{CH}_3\text{—COOH}$	60
14	dimetylcyklopentenón ¹⁷		110
15	2-acetylfurán (furfurylmetylketón) ¹⁸		110
16	5-metylfural ¹⁹		110
	2-acetyl-5-metylfurán ²⁰		124
	2,3-dimetylcyklopentenón ²¹		110
17	levulan etylnatý ²²	$\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOC}_2\text{H}_5$	144
18	γ-laktón 4-metylbuténovej kyseliny (β-angelika laktón) ²³		98
19	gvajakol ²⁴		124
20	fenol ²⁵		94
	o-krezol ²⁶		108
21	kyselina levulová ²⁷	$\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$	116

Tabuľka 2. Hmotnostné údaje identifikovaných látok
Table 2. Mass of the identified substances

Číslo chroma- togr. vlny ¹	Identifikovaná látka ²	m/z
1	acetaldehyd ³	29, 44, 43, 28, 42, 27
2	acetón ⁴	43, 58, 42, 27, 26, 29
3	metyletylketón ⁵	43, 29, 28, 72, 42, 57
4	diacetyl ⁶	43, 15, 14, 42, 86
	acetoin ⁷	45, 44, 27, 29, 18, 88
5	metylizopropylketón ⁸	43, 41, 27, 86, 39, 42
6	metylpropylketón ⁹	43, 29, 27, 57, 86, 41, 71, 39
7	metylpropenylketón ¹⁰	41, 43, 69, 39, 84, 32
8	cyklopentanón ¹¹	55, 28, 84, 41, 27, 56
9	3-metylcyklopentanón ¹²	69, 55, 98, 56, 42, 41, 26, 39
10	2,5-dimetylcyklopentanón ¹³	67, 95, 39, 110, 41, 82, 53, 42
11	pentenal ¹⁴	55, 41, 56, 29, 39, 27, 83, 84
12	cyklopentenal ¹⁵	67, 96, 39, 41, 65, 95, 66, 53
13	kyselina octová ¹⁶	43, 45, 29, 60, 42, 28, 44
14	dimetylcyklopentanón ¹⁷	95, 67, 110, 41, 39, 82
15	2-acetylfurán ¹⁸	95, 39, 110, 67, 43
16	5-metylfural ¹⁹	110, 109, 53, 27, 51, 28, 29
	2-acetyl-5-metylfurán ²⁰	109, 124, 53, 43, 110, 81
	2,3-dimetylcyklopentanón ²¹	67, 110, 39, 95, 83, 41
17	levulan etylnatý ²²	43, 99, 74, 56, 41, 101, 116, 143
18	γ-laktón 4-metylbuténovej kyseliny ²³	55, 43, 98, 27, 26, 84, 28, 54
19	gvajakol ²⁴	109, 124, 81, 27, 39, 52, 51
20	fenol ²⁵	94, 39, 66, 65, 40
	o-krezol ²⁶	108, 107, 79, 77, 39
21	kyselina levulová ²⁷	43, 56, 55, 45, 27, 29, 74, 116

m/z — najintenzívnejšie piky hmotnostného spektra.

m/z — the most intense peaks of the mass spectrum.

For 1—27 see Table 1.

Skúmaný destilát z drevného dechtu A sa zo senzorickej stránky javil ako vyhovujúci požiadavkám kladeným na údiacu kvapalinu. Pokiaľ ide o zloženie karbonylovej frakcie je vyhovujúce a dá sa porovnať so zložením zahraničných údiacich preparátov používaných na aromatizáciu mäsových výrobkov.

M — hmotnostné číslo molekulového iónu.

M — mass number of molecule ion.

¹Chromatographic wave No.; ²Identified substance; ³Acetaldehyde; ⁴Acetone; ⁵Methylethyl ketone; ⁶Diacetyl; ⁷Acetoin; ⁸Methylisopropylketone; ⁹Methylpropylketone; ¹⁰Methylpropenyl ketone; ¹¹Cyclopentanone; ¹²3-Methyleyclopentanone; ¹³2,5-Dimethyleyclopentanone; ¹⁴Pentenal; ¹⁵Cyclopentenal (formyleyclopentene); ¹⁶Acetic acid; ¹⁷Dimethyleyclopentanone; ¹⁸2-Acetylfurane (furfurylmethyl ketone); ¹⁹5-Methylyfural; ²⁰2-Acetyl-5-methylyfural; ²¹2,3-Dimethyleyclopentanone; ²²Ethyl levulanate; ²³γ-lactone of 4-methylbutenoic acid (β-Angelica lactone); ²⁴Guaiaicol; ²⁵Phenol; ²⁶Cresol; ²⁷Levulic acid.

Literatúra

1. DUBRAVICKÝ, J. a kol.: Štúdium výskytu a eliminácie zdraviu škodlivých látok kondenzátu dymu. Vývoj tuzemského údiaceho preparátu. Výskumná správa. Bratislava, Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1984.
2. FUJIMAKI, M. — KIM, K. — KURATA, T.: *Agric. Biol. Chem.*, **38**, 1974, s. 45.
3. DUBRAVICKÝ, J. a kol.: Štúdium zloženia a vlastností zahraničných údiacich preparátov. Výskumná správa. Bratislava, Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1983.
4. KEENEY, M.: *Anal. Chem.*, **29**, 1957, s. 1489.
5. POLIC, M.: *Tehol. Mesa*, **17**, 1976, s. 345.
6. KIM, K. — KURATA, T. — FUJIMAKI, M.: *Agric. Biol. Chem.*, **38**, 1974, s. 53.
7. FIDDLER, W. — DOERR, R. — WASSERMANN, A.: *J. Agric. Food Chem.*, **18**, 1970, s. 310.
8. HRUZA, D. E. — PRAAG, M. — HEINSOHN, H.: *J. Agric. Food Chem.*, **22**, 1974, s. 123.
9. RADECKI, A. — GRZYBOWSKI, J. — HALKIEWICZ, J. — LAMPARCZYK, H.: *Acta aliment. pol.*, **27**, 1977, s. 203.
10. BALTES, W. — SÖCHTIG, I.: *Z. Lebensm.-Untersuch. u.-Forsch.*, **169**, 1979, s. 16.

Идентификация карбонильных соединений в дистиллятах древесного дегтя

Резюме

Из фракций изолята древесного дегтя А путем осаждения с 2,4-динитрофенилгидразином были изолированы карбонильные соединения, которые после восстановления левулиновой кислотой идентифицировались методом GLS-MS. Было выявлено, что карбонильная фракция содержит, кроме алифатических составляющих, и некоторые циклические соединения, важные с точки зрения ароматического воздействия коптящих жидкостей, придающие тонкость сильному дымовому аромату фенолов. Результаты анализа карбонильной фракции изучаемого изолята служат предпосылкой возможности использования их в мясной промышленности для ароматизации изделий, если окажутся удовлетворительными остальные основные компоненты.

Identification of carbonyl compounds in wood tar distillates

Summary

The carbonyl compounds were separated by distillation with 2,4-dinitrophenylhydrazine from fractions isolated from wood tar A, these were later, after regeneration by levulinic acid, identified using the gas-liquid chromatography—mass spectrometry. Consequently it was found that the carbonyl fraction contained, besides the aliphatic constituents, also some cyclic compounds which are important as to the aromatizing effect of smoke-flavour liquid substances and which reduce the strong smoke flavour of phenols. Results of the analysis of the above carbonyl fraction suggest its possible utilization in aromatizing meat products, provided that the other essential constituents are also suitable.