

Těkavé karbonylové sloučeniny izolované ze sladu

JIŘÍ HRDLIČKA a JOSEF DYR, Katedra chemie a zkoušení potravin a katedra kvasné chemie a technologie, Vysoká škola chemicko-technologická, Praha

663.439.1

V dnešní době se dostává do popředí i v pivovarství problém, zabývající se zkoumáním organoleptických vlastností piva a možnostmi zachovat jejich přirozený charakter. Aromatické látky jsou tedy jednou z podstatných složek, které zvláště určují a vytvářejí specifickou vůni a chuť, nejen v pivovarských surovinách, ale spolupůsobí i na chuť a vůni piva.

Sladu jako suroviny s vlivem na aroma piva byla v poslední době věnována značná pozornost, zvláště fyzikálně-chemickým změnám zrna při klíčení ječmene, které jsou nutné pro další zpracování. Veškeré tyto změny, vyvolané klíčením a následujícím hvozděním, se uplatňují při zpracování sladu přímo nebo nepřímo charakteristickými chuťovými a aromatickými látkami [1–4].

Úkolem naší studie bylo sledovat těkavé karbonylové sloučeniny ve sladu, neboť o těchto sloučeninách je dnes ještě velmi málo známo [5].

Část experimentální

Chemikálie

Veškeré použité chemikálie byly čistoty pro analýsu, výrobek firmy Lachema n. p. Brno.

Použité suroviny

Byl analyzován slad plzeňského typu, odebraný ze závodu Braník. Ječmen byl ze sklizně 1966. Před vlastním zpracováním byl jemně rozemlet a upraven přidáním vody do vhodného poměru pro následující vakuovou destilaci.

Analytické metody

Izolace těkavých karbonylových sloučenin

Těkavé karbonylové sloučeniny byly izolovány z jemně rozemletého sladu (2 kg) vakuovou destilací při teplotě mezi 30 až 40 °C ve formě 2,4-dinitrofenylhydrazonů. Při destilaci se těkavé karbonylové sloučeniny jímaly do 50 ml nasyceného roz-

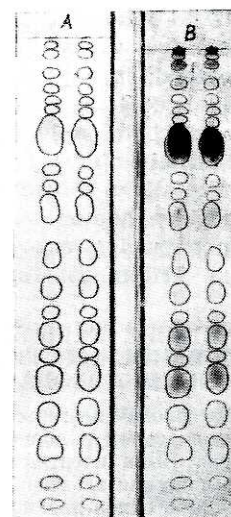
toku 2,4-dinitrofenylhydrazinu v 2 N HCl. Destilace trvala 120 minut, neboť po delší destilační době nebyl již zaznamenán žádný přírůstek množství těkavých karbonylových sloučenin. Získaný destilát byl potom vytřepán do chloridu uhličitého. Přebytké množství chloridu uhličitého se oddestilovalo, vzorek zahuštěn na malý objem a připraven tak pro chromatografické dělení.

Chromatografické rozdělení těkavých karbonylových sloučenin

Pro oddělení jednotlivých těkavých karbonylových sloučenin ve formě 2,4-dinitrofenylhydrazonů se použilo metody, při které se papír Whatman 1 impregnuje 30% roztokem N'N-dimetylformanidu v éteru a vyvíjí se hexanem, nasyceným N'N-dimetylformamidem jako v předcházejících sděleních [6]. Doba vyvíjení je 6 hodin při teplotě 20 až 23 °C.

Identifikace těkavých karbonylových sloučenin

Těkavé karbonylové sloučeniny ve formě jejich 2,4-dinitrofenylhydrazonů se identifikovaly porovnáním R_f



Obr. 1. Chromatogram těkavých karbonylových sloučenin izolovaných ze sladu

A — před vyvoláním;
B — po vyvolání v alkoholovém KOH

Tabulka 1

Těkavé karbonylové sloučeniny izolované ze sladu

Skvrna	Sloučenina	Absorpční maximum nm	Rf množství	Zbarvení s etanolovým KOH
1	neidentifikováno	380	0,05 +	fialové
2	metylglyoxal	365	0,08 +	fialově šedé
3	furfural	390	0,14 ++	hnědé
4	neidentifikováno	—	0,15 +	hnědomodré
5	formaldehyd	357	0,16 +	hnědé
6	methional	360	0,23 +	hnědé
7	acetaldehyd	359	0,32 + + + +	hnědé
8	propenal	370	0,36 +	hnědé
9	butenal	370	0,39 +	hnědé
10	propanal + aceton	360, 364	0,50 + +	hnědočervené
11	hexenal	371	0,58 +	hnědé
12	butanal	361	0,67 + +	hnědé
13	izobutanal	361	0,73 +	hnědé
14	pentanal	360	0,79 + +	hnědé
15	izopentanal	361	0,82 +	hnědé
16	hexanal	361	0,84 + + +	hnědé
17	metylbutylketon	364	0,85 + +	červené
18	heptanal	360	0,86 + +	hnědé
19	metylamylketon	365	0,88 +	červené
20	oktanal	360	0,90 +	hnědé

hodnot hledaných látek s Rf hodnotami standardů, určením změny barvy skvrn v 2,5 % etanolovém roztoku hydroxidu draselného a dále spektrálně fotometrickým proměřením. K tomuto spektrofotometrickému stanovení se skvrny vystříhly a eluovaly z chromatografického papíru 10 minut 5 ml metanolu. Výluh se zfiltroval a poloha absorpčního maxima se zjišťovala proměřením optické propustnosti na spektrofotometru mezi 320 až 420 nm.

Výsledky

Těkavé karbonylové sloučeniny, obsažené ve sladovém aromatu nejsou jistě bezvýznamné a zvláště u karamelových sladů jsou některé z nich nositeli hořké až připálené chuti. Ve sladu se zjistila přítomnost 21 složek (obr. 1, tabulka 1), z toho identifikovalo 19 sloučenin. Skvrna č. 10 je přítom složena ze dvou sloučenin propanalu a acetonu. Ponevadž jde o světlý slad pšenišského typu, byl z těkavých karbonylových sloučenin přítomen v největším množství acetaldehyd. Z jeho dalších homologů, vyskytujících se rovněž v dosti velkém množství, je zajímavá přítomnost butanal, pentanal a zvláště hexanal, jehož koncentrace je po acetaldehydu největší. Tento může mít svojí charakteristickou vůni již podstatný vliv na celkové aroma sladu. Z ostatních vyšších aldehydů jsou zastoupeny heptanal a oktanal v poměrně nižších koncentracích, a to opět odpovídá světlejším sladům. Přítomnost furfuralu ukazuje již na reakce

typu Maillardovy reakce, probíhající při hvozdění zeleného sladu. Z aldehydů s dvojnou vazbou byl identifikován propenal, butenal a hexenal, vyznačující se charakteristickým aromatem.

Z ketonů byl zjištěn kromě acetonu metylbutylketon a metylamylketon, ovšem v malém množství.

Souhrn

Ze sladu pšenišského typu byly izolovány těkavé karbonylové sloučeniny. Jejich zvýšený obsah a rovnoměrné zastoupení je charakteristické pro uvedený typ sladu. Z nejvíce zastoupených těkavých karbonylových sloučenin byl zjištěn acetaldehyd a z ostatních alifatických aldehydů butanal, izobutanal, pentanal, izopentanal, hexanal, heptanal a oktanal, ovšem již v nižších koncentracích. Z nenasyčených aldehydů je zajímavá přítomnost propenal, butenal a hexenal, ketony jsou zastoupeny acetonem, metylbutylketonem a metylamylketonem.

Literatura

- [1] Dyr, J. - Hauzar, I.: Chemie a technologie sladu piva. Díl. 1., SNTL, Praha 1961.
- [2] DeClerck, J.: Lehrbuch der Brauerei, Berlin 1950.
- [3] Lüers, H.: Die wissenschaftlichen Grundlagen von Mälzerei u. Brauerei, Nürnberg 1950.
- [4] Hopkins, R. H. - Krause, B.: Biochemistry applied to Malting and Brewing, London 1947.
- [5] Damm, S. - Kringstad, H.: „J. Inst. Brew.“, 70, 1964: 38.
- [6] Hrdlička, J. - Janíček, G.: Sborník VŠCHT, Potravinářská technologie 7, část 1, 257 (1963).

Došlo do redakce 6. 12. 1967.

ЛЕТУЧИЕ КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ИЗОЛИРОВАННЫЕ ИЗ СОЛОДА

Из солода пильзеньского типа были изолированы карбонильные соединения. Были идентифицированы алифатические альдегиды C₁—C₈, альдегиды с одной двойной связью и метиловые кетоны.

FLÜCHTIGE, AUS MALZ ISOLIERTE KARBONYLVERBINDUNGEN

Aus Malz des Pilsener Typs wurden die flüchtigen Karbonylverbindungen isoliert. Es wurden die alifatischen Aldehyde C₁—C₈, Aldehyde mit einer Doppelbindung und Methylketone identifiziert.

VOLATILE CARBONYL COMPOUNDS ISOLATED FROM MALT

Carbonyl compounds isolated from the Pilsener type of malt have been analysed and the following compounds identified: aliphatic aldehydes C₁—C₈, aldehydes with one double bond and methyl ketones.