

Vapour-gas condensate from a dry wood distillation retort as a precursor to smoking fluid. Characteristics and properties

Kondensat parogazu z retorty suchej destylacji drewna jako prekursor płynu wędzarniczego. Charakterystyka i właściwości

DOI: 10.15199/62.2023.12

The aq. layer of the vapour-gas condensate obtained from the dry wood distillation retort during charcoal production was analyzed for antioxidant and reducing properties by DPPH, FRAP and ABTS methods, and total polyphenol content by FCR. The total organic carbon (TOC) content was detd. and the components of the formulation were identified by GC-MS. The condensate showed significant antioxidant and reducing potential. The content of phenolic compds. in the condensate was in the range of 800–900 mg/L, and the total organic carbon content was 40 g/L.

Keywords: vapour-gas, dry wood distillation, charcoal production, smoking fluid

Prezentowano charakterystykę warstwy wodnej kondensatu parogazu pochodzącego z retorty suchej destylacji drewna podczas produkcji węgla drzewnego. Właściwości antyoksydacyjne i redukujące oznaczono metodami DPPH, FRAP i ABTS, a całkowitą zawartość polifenoli metodą FCR. Aromat preparatu oceniono organoleptycznie, zawartość całkowitego węgla organicznego (OWO) określono na podstawie wyników analiz TOC-LCSH/CSN, a zidentyfikowane składniki preparatu oznaczono za pomocą GC-MS. Badania metodami DPPH, FRAP i ABTS wykazały, że kondensat cechuje znaczny potencjał antyoksydacyjny i redukcyjny. Zawartość związków fenolowych w kondensacie mieści się w zakresie 800–900 mg/dm³, a zawartość całkowitego węgla organicznego wynosi 40 g/dm³. Zapach określono jako przyjemny, charakterystyczny dla wyrobów wędzonych.

Słowa kluczowe: parogaz, sucha destylacja drewna, produkcja węgla drzewnego, płyn wędzarniczy

Przez tysiące lat dym drzewny wykorzystywano do konserwowania i aromatyzowania żywności. Ze względu na właściwości antyoksydacyjne i działanie bakteriostatyczne w przeszłości dym drzewny umożliwiał przedłużenie okresu przydatności do spożycia łatwo ulegającej psuciu żywności, a w szczególności mięsa. Najczęściej odbywało się to w wyniku wystawienia żywności na działanie dymu pochodzącego z płonących lub tłących się materiałów roślinnych, zazwyczaj z różnych gatunków twardego drewna (dąb, olcha, klon oraz drzewa owocowe, takie jak wiśnia i jabłoń)^{1, 2)}.

Dym drzewny jest aerozolem powstałym w wyniku pirolizy drewna zachodzącej w podwyższonej temperaturze oraz

przy zmniejszonej ilości tlenu. W skład dymu drzewnego wchodzić związki występujące w fazie gazowej, cząsteczki ciekłych kropeł oraz cząstki ciał stałych. Po skondensovaniu i osadzeniu się spolimeryzowanych składników dymu uzyskuje się frakcję płynną zwaną dymem płynnym. Dotychczas w dymie płynnym zidentyfikowano ponad 400 związków, w tym 131 karbonyli, 75 fenoli, 46 furanów, 40 kwasów, 22 alkohole, 22 estry oraz 16 laktonów³⁾.

Skład dymu drzewnego zmienia się w zależności od gatunku i wilgotności drewna, a także od metody i warunków prowadzenia pirolizy (temperatury, udziału czynników utleniających, takich jak tlen oraz od obecności pary wodnej). Wymienione czynniki wpływają na zawartość skład-



Mgr inż. Paweł BILEWICZ w 2016 ukończył studia na Wydziale Elektrycznym Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Ukończył także studia podyplomowe z zakresu zarządzania produkcją i BHP, a obecnie jest w trakcie studiów MBA na Uniwersytecie Szczecińskim. Od 2019 r. jest dyrektorem Zakładu Produkcyjnego Dancoal Sp. z o.o. Do jego głównych zadań należy utrzymanie ruchu, prowadzenie kluczowych inwestycji oraz koordynacja prac badawczo-rozwojowych.



Inż. Marcin WOŹNIAK w 2014 skończył studia na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Od 2021 r. jest zastępcą dyrektora Zakładu Produkcyjnego Dancoal Sp. z o.o. Do jego głównych zadań należy budżetowanie, controlling produkcyjny oraz współpraca przy rozliczaniu prac badawczo-rozwojowych.

ników znajdujących się w uzyskanym preparacie dymu drzewnego, który wykorzystuje się w przemyśle mięsny, głównie w celu nadania produktowi finalnemu typowego smaku wędzenia i pożądanej barwy. Preparaty pozyskane z dymu drzewnego, znane również jako „płynny dym”, są szeroko stosowane jako naturalne aromaty dymu w wielu produktach spożywczych⁴⁾.

W pracy określono skład chemiczny metodą GC-MS oraz przeprowadzono ocenę organoleptyczną warstwy wodnej kondensatu parogazu pochodzącego z retorty suchej destylacji drewna. Określono właściwości antyoksydacyjne i redukcyjne otrzymanego kondensatu metodami DPPH, FRAP i ABTS, ogólną zawartość polifenoli metodą FCR oraz całkowitą zawartość węgla organicznego (OWO).

Część doświadczalna

Surowce i odczynniki

Preparat dymu wędzarniczego stanowiącego wodną warstwę kondensatu parogazu pozyskano przez kondensowanie części parogazu z retorty pirolizy drewna podczas produkcji węgla drzewnego w firmie Dancoal. Surowcem wykorzystywanym podczas produkcji węgla drzewnego było mieszane drewno liściaste, głównie buk. W celu usunięcia substancji nierozpuszczalnych zawartych w uzyskanym preparacie dymu wędzarniczego przeprowadzono jego kondycjonowanie przez 48 h, a następnie pozbawiony substancji smolistych kondensat poddano badaniom fizykochemicznym.

Do charakterystyki i oceny właściwości otrzymanego preparatu dymu wędzarniczego wykorzystano następujące związki: 2,2-difenylo-1-pikrylohydrazyd (DPPH), 2,2'-azo-bis(kwas 3-etylobenzotiazolino-6-sulfonowy) (ABTS), 2,4,6-tripirydylo-*S*-triazynę (TPTZ) prod. Sigma Aldrich (Saint Louis, USA), kwas galusowy, odczynnik Folina i Ciocâlteu, chlorek żelaza(III) i siarczan(VI) żelaza(II) prod. Merck (Darmstadt, Niemcy); oraz nadsiarczan sodu, węglan sodu i alkohol etylowy prod. Chempur (Piekary Śląskie, Polska). Wszystkie odczynniki były klasy analitycznej.

Metodyka badań i aparatura

Właściwości antyoksydacyjne i redukcyjne zbadano następującymi metodami: (i) metodą redukcji wolnego rodnika DPPH, która opiera się na rejestrowanej spektrofotometrycznie zmianie zabarwienia etanolowego roztworu rodnika DPPH; reakcja rodnika z antyoksydantem zachodzi

na jednym z atomów azotu obecnych w cząsteczce DPPH (na tzw. mostku azotowym); w momencie przekazania rodnikowi atomu wodoru występującego przy grupie hydroksylowej antyoksydanta, ciemnofioletowa barwa etanolowego roztworu DPPH zmienia się na kolor jasnożółty lub roztwór całkowicie się odbarwia, tym samym obniża się absorbancja badanego roztworu⁵⁾, (ii) metodą FRAP (*ferric reducing antioxidant parameter*) polegającą na oznaczaniu zdolności redukcji jonów Fe(III); zasada działania tej metody opiera się na spektrofotometrycznym pomiarze redukcji związku TPTZ (kompleks żelazowo-2,4,6-tripirydylo-*S*-triazyny) pod wpływem działania przeciwutleniacza⁵⁾, (iii) metodą ABTS, która opiera się na spektrofotometrycznym oznaczeniu zdolności przeciwutleniaczy do neutralizacji niebieskiego kationorodnika generowanego z ABTS (2,2'-azobis(3-etylobenzotiazolino-6-sulfonianu)) oraz zachodzącego pod wpływem nadsiarczanu sodu, przejawiającej się obniżeniem absorbancji badanego roztworu⁵⁾ i (iv) metodą FCR (*Folin-Ciocalteu reagent*) polegającą na spektrofotometrycznym oznaczaniu całkowitej zawartości antyoksydantów zawierających tzw. aktywną grupę hydroksylową⁵⁾.

Analizy spektrofotometryczne przeprowadzono z wykorzystaniem spektrometru ThermoScientific Genesys 50 przy długościach fali λ : 517 nm w przypadku metody z DPPH, 734 nm w przypadku metody ABTS, 593 nm w przypadku metody FRAP oraz 765 nm w przypadku oznaczania zawartości polifenoli z odczynnikiem FCR.

Wyniki będące efektem zastosowania metod z DPPH i ABTS przedstawiono jako potencjał antyoksydacyjny, tzn. zawartość zmiataczy wolnych rodników w 1 L płynu i określono wg wzoru (1):

$$AOX = \frac{(C_0 - C) \cdot V_D}{V} \quad (1)$$

w którym C_0 , C oznaczają stężenie początkowe i końcowe roztworu DPPH, ABTS, mmol/L, V_D odpowiednio objętość roztworu DPPH, ABTS lub $FeCl_3$, L, a V objętość próbki preparatu użytej do pomiaru, L.

W przypadku metody FRAP określono potencjał redukcji jonów żelaza Fe^{3+} , który wyrażono jako liczbę moli reduktorów zawartych w 1 L płynu i opisano wzorem (2):

$$AOX_{Fe} = \frac{C_{Fe} \cdot V_D}{V} \quad (2)$$

w którym C_{Fe} oznacza stężenie powstałych jonów Fe^{2+} , mmol/L.



Dr inż. Edyta KUCHARSKA (ORCID: 0000-0002-6380-5848) w roku 2010 ukończyła jednolite studia magisterskie na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, a w 2016 r. uzyskała stopień doktora nauk technicznych na tym samym wydziale. Obecnie jest adiunktem w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych ZUT. Specjalność – technologia chemiczna organiczna.



Dr inż. Łukasz KUCHARSKI (ORCID: 0000-0003-3295-5023) w roku 2011 ukończył jednolite studia magisterskie na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej (obecnie ZUT w Szczecinie). W 2017 r. uzyskał stopień doktora nauk medycznych na Pomorskim Uniwersytecie Medycznym w Szczecinie. Obecnie jest adiunktem w Katedrze i Zakładzie Chemii Kosmetycznej i Farmaceutycznej na tym samym wydziale. Specjalność – nauki o zdrowiu.

Zawartość polifenoli z odczynnikiem FCR określono w następujący sposób: w kolbie miarowej o pojemności 5 mL umieszczono 2 mL odczynnika FCR, 2 mL nasyconego roztworu Na_2CO_3 oraz 0,1 mL 25-krotnie rozcieńczonej próbki kondensatu dymu i uzupełniono wodą destylowaną do kreski. Po 10 min kondycjonowania próbki w temp. 40°C przeprowadzono pomiar przy odpowiedniej długości fali. Stężenie polifenoli w próbce analitycznej odczytano z krzywej wzorcowej sporządzonej dla kwasu galusowego, względem którego określono całkowitą zawartość polifenoli w kondensacie wg zależności (3):

$$C_{pf} = \frac{C_{zm} \cdot 5}{0,1} \cdot 25 \quad (3)$$

w której C_{pf} i C_{zm} oznaczają odpowiednio stężenie polifenoli w kondensacie i odczytane z krzywej wzorcowej, mmol/L.

Identyfikację związków zawartych w kondensacie parogazu przeprowadzono metodą GC-MS. Analizy chromatograficzne wykonano za pomocą aparatu Trace GC Series z detektorem masowym Voyager, stosując kolumnę kapilarną DB5.

Do oznaczeń całkowitego węgla organicznego (OWO) w analizowanych próbkach kondensatu wykorzystano analizator całkowitego węgla organicznego TOC-LCSH/CSN, firmy Shimadzu Corp.

Wyniki badań i ich omówienie

Wartości potencjału antyoksydacyjnego i redukcyjnego oraz całkowitą zawartość polifenoli uzyskane na podstawie badań metodami DPPH, ABTS, FRAP i FCR przedstawiono w tabeli.

W badaniach poddano ocenie aktywność antyoksydacyjną i redukcyjną preparatu dymu wędzarniczego. Na podstawie wyników badań uzyskanych metodami DPPH, ABTS i FRAP (tabela) stwierdzono, że badany kondensat charakteryzował się zdolnością do reagowania z wolnymi rodnikami. Wartości aktywności antyoksydacyjnej określone metodami DPPH i ABTS wynosiły odpowiednio 20 i 30 mmol/L, a wartość potencjału redukcyjnego określona metodą FRAP wynosiła 3900 mmol/L (tabela). Wysokie wartości aktywności antyoksydacyjnej i redukcyjnej badanego preparatu dymu wędzarniczego wynikały z tworzących się w trakcie pirolizy lignin zawartych w drewnie, pochodnych alkilowych w pozycji 4 fenolu, gwajakolu i syringolu. Na rys. 1 przedstawiono struktury wymienionych pochodnych alkilowych, które najczęściej występują w kondensacie dymu.

Table. Values of antioxidant and reducing potential and total polyphenol content in the tested preparation

Tabela. Wartości potencjału antyoksydacyjnego i redukcyjnego oraz całkowita zawartość polifenoli w badanym preparacie

Wartość potencjału antyoksydacyjnego, mmol/L			Całkowita zawartość polifenoli mg/L
DPPH	ABTS	FRAP	FCR
20	30	3900	890

Całkowita zawartość polifenoli oznaczona metodą z wykorzystaniem odczynnika Folina i Ciocâlteu (FCR) wynosiła 890 mg/L w przeliczeniu na kwas galusowy, którego strukturę chemiczną przedstawiono na rys. 2 (tabela).

W preparacie dymu wędzarniczego poza obecnością wymienionych pochodnych alkilowych występowały również związki fenolowe w pełni podstawione, takie jak trimetoksybenzen, trimetoksytoluen oraz trimetok-

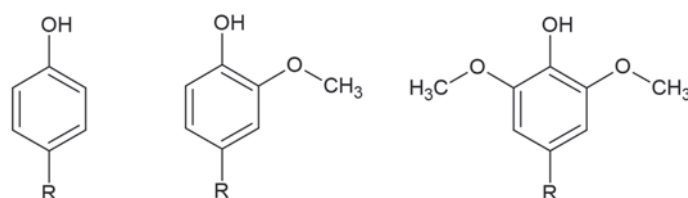


Fig. 1. Chemical structures of phenol derivatives; R = methyl, ethyl, propyl, propenylene, isopropenylene group, respectively

Rys. 1. Struktury chemiczne pochodnych fenolu; R to odpowiednio grupa metylowa, etylowa, propylowa, propenylenowa lub izopropenylenowa

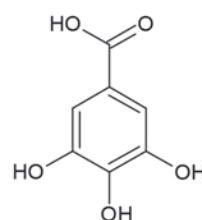


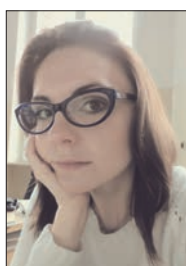
Fig. 2. Chemical structure of gallic acid

Rys. 2. Struktura chemiczna kwasu galusowego

sypochodna kwasu galusowego. Związki te należące do związków fitochemicznych są odpowiedzialne za charakterystyczny aromat dymu wędzarniczego⁶⁾. Jednak najbardziej zróżnicowaną grupą związków występujących w preparatach pozyskanych z dymu drzewnego są związki karbonylowe, w tym laktony, ketony, alde-

hydy i diketony⁷⁾. Na rys. 3 przedstawiono chromatogram preparatu dymu wędzarniczego.

Badania przeprowadzone analizatorem TOC wykazały, że analizowany preparat charakteryzuje się zawartością OWO wynoszącą 40 g/L, a jego głównymi składnikami są:



Dr inż. Marlena MUSIK (ORCID: 0000-0001-5521-2893) w roku 2009 ukończyła studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. W 2019 r. uzyskała stopień doktora nauk technicznych w dyscyplinie technologia chemiczna. Obecnie jest adiunktem w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych. Specjalność – technologia chemiczna organiczna.



Mgr inż. Martyna JURKIEWICZ (ORCID: 0000-0002-8807-6151) w roku 2020 ukończyła studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Od 2020 r. jest doktorantką w Szkole Doktorskiej ZUT. Pełni funkcję prezesa Doktoranckiego Koła Naukowego „Zielona Chemia”. Specjalność – technologia leków i pestycydów.

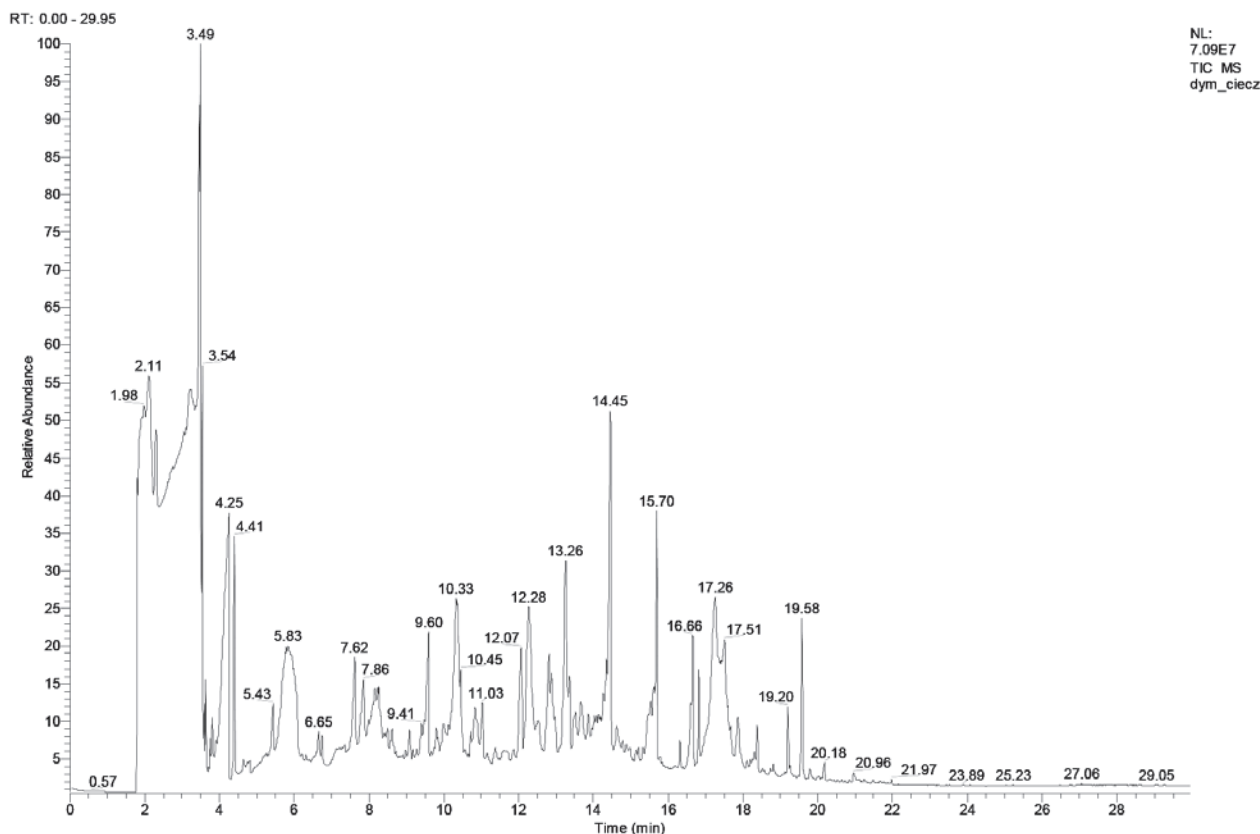


Fig. 3. Chromatogram of the aqueous layer of the vapour-gas condensate

Rys. 3. Chromatogram warstwy wodnej kondensatu parogazu

kwasy octowy, kwas mrówkowy, aldehyd glikolowy, furfural i jego pochodne oraz pochodne hydroksycyklopentanu (3-metylo-1,2-cyklopentadiol, formaldehyd, gliksal, acetal i lewoglukoza) (rys. 3). Wymienione główne składniki kondensatu zidentyfikowano przez porównanie uzyskanych widm masowych z widmami znajdującymi się w bazie NIST. Pomiary pH wykazały, że warstwa wodna kondensatu parogazu miała odczyn obojętny.

Przyjmuje się, że za właściwości przeciwoxidacyjne związane z wychwytem wolnych rodników odpowiadają głównie związki fenolowe. Związki te w reakcji z reaktywnymi rodnikami, np. bardzo reaktywnym rodnikiem hydroksylowym, tworzą rodniki mniej reaktywne, które to ulegają dalszym reakcjom znacznie trudniej. Wysokie wartości zdolności redukcji jonów żelaza(III) związane są z obecnością związków o charakterze reduktorów, takich jak np. kwas mrówkowy. Potencjał redukcji pary Fe^{3+}/Fe^{2+} wynosi +0,77V i jest wystarczający do utleniania słabych reduktorów, takich jak np. kwasy karboksylowe, alkohole i aldehydy, które charakteryzują się słabymi

właściami zmiatania wolnych rodników i nie są wskazywane przez test DPPH i ABTS. Ponadto wynik metody FRAP nie wskazuje bezpośrednio ilości utlenionych cząsteczek, a ekwiwalent redukcji jonów Fe^{3+} (np. 1 mol kwasu askorbinowego wykazuje potencjał FRAP 2, a bilirubiny 4)⁸⁾.

Z doniesień literaturowych wynika, że występujące w badanym kondensacie polifenole charakteryzują się działaniem antyoksydacyjnym, które może być pomocne w zapobieganiu niepożądanym zmianom powstającym podczas przechowywania produktów wędzonych oraz wykazują aktywność antybakteryjną⁹⁾. Zastosowanie preparatów dymu wędzarniczego wraz z mieszankami przyprawowymi o charakterystycznej nucie smakowej zapewnia uzyskanie produktów o tradycyjnym smaku i aromacie oraz, co najważniejsze dla konsumenta, wysokim bezpieczeństwie zdrowotnym. Ponadto stosowanie preparatów dymu wędzarniczego ogranicza możliwość tworzenia *N*-nitroamin w wędzonych produktach, w wyniku eliminacji tlenków azotu mogących tworzyć się w trakcie termicznego rozkładu drewna¹⁰⁻¹²⁾. Co więcej, odseparowanie z kondensatu substancji smolistych powoduje usunięcie związków z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), które wykazują wiele niekorzystnych właściwości, takich jak kancerogenność. Z tego względu konserwacja żywności metodą klasycznego wędzenia budzi wiele kontrowersji. Ze względu na znikomą rozpuszczalność WWA w wodzie przechodzą one całkowi-

Dr hab. inż. Robert PEŁECH, prof. ZUT (ORCID: 0000-0002-8461-7707) – notkę biograficzną i fotografię Autora drukujemy w bieżącym numerze na str. 54.

* Adres do korespondencji:

Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, tel.: (91) 449-41-48e-mail: robert.pelech@zut.edu.pl



Fig. 4. Presentation of the obtained preparation also known as "liquid smoke"

Rys. 4. Wygląd uzyskanego preparatu, znanego również jako „płynny dym”

cie do fazy smół, gdzie pozostają po odseparowaniu fazy wodnej. Przedstawiona w pracy analiza chromatograficzna kondensatu stanowiącego fazę wodną (rys. 3) oraz analiza chromatograficzna jej ekstraktów toluenowych nie wykazały obecności tego typu związków. Potwierdzają to również badania opisane przez Ratnani i współpr.⁷⁾, którzy stwierdzają brak obecności WWA, a zwłaszcza benzo(a)pirenu w warstwie wodnej kondensatu.

Preparat charakteryzuje się typowym zapachem produktów wędzonych i ma charakterystyczny brunatny kolor (rys. 4).

Podsumowanie

Otrzymany z retorty pirolizy drewna kondensat parogazu powstającego podczas produkcji węgla drzewnego w firmie Dancoal wyróżnia się charakterystycznymi właściwościami zapachowymi. Wykazuje bardzo duży potencjał antyoksy-

dacyjny i redukcyjny. Charakteryzuje się dużą zawartością polifenoli (890 mg/L) oraz ogólnego węgla organicznego (40 g/L). Dlatego też ma dobre właściwości konserwujące, a także może stanowić atrakcyjną bazę do produkcji preparatów wędzarniczych wykorzystywanych w przetwórstwie mięsa, ryb i serów oraz w gotowych daniach typu *fast-food*, w daniach wegetariańskich oraz w żywności wygodnej.

Otrzymano: 22-12-2022

LITERATURA

- [1] E.P. Emmerson, *Processed Meats* 2011, 527.
- [2] B. Zhou, J. Luo, W. Quan, A. Lou, Q. Shen, *Foods* 2022, **11**, nr 2, 236.
- [3] R.T. Toledo, [w:] *International smoked seafood conference proceedings* (red. D.E. Kramer, L. Brown), Sea Grant Alaska, 2008.
- [4] <https://www.spozywczeznologie.pl/miesne-technologie/wedzenie/234/dym-wedzarniczy-w-plynie-czy-to-chemia>, dostęp 22.12.2022 r.
- [5] I. Koss-Mikotajczyk, M. Baranowska, J. Namieśnik, A. Bartoszek, *Postępy Hig. Med. Dośw.* 2017, **71**, nr 71, 602.
- [6] H.A. Oramahi, E.R.P. Wardoyo, *Sci. Technol. Indones.* 2022, **7**, nr 2, 257.
- [7] R.D. Ratnani, H. Widiyanto, M.A. Adhi, *J. Pendiik. IPA Indones.* 2022, **11**, nr 2, 208.
- [8] D. Huang, B. Ou, R. Prior, *J. Agric. Food Chem.* 2005, **53**, 1841.
- [9] A. Günther, E. Makuch, A. Nowak, W. Duchnik, Ł. Kucharski, R. Pełech, A. Klimowicz, *Molecules* 2021, **26**, 3435.
- [10] M.H. Meilina, M. Faisal, *GEOMATE J.* 2022, **23**, nr 95, 89.
- [11] Ł. Kucharski, K. Cybulska, E. Kucharska, A. Nowak, R. Pełech, A. Klimowicz, *Molecules* 2022, **27**, nr 17, 5486.
- [12] E. Kołakowski, *Technologia wędzenia żywności*, Powszechne Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 2012.

Konferencja

📅 15.02.2023 – 16.02.2023

📍 Gdansk, Poland

Zastosowanie sprzężonych metod analizy termicznej w badaniach materiałów



NETZSCH
Proven Excellence.



WYDZIAŁ
CHEMICZNY