

Egyes édesipari készítmények és nyersanyagaik mono- és oligoszaharidjainak papírkromatográfiás vizsgálata

FŐZY ISTVÁNNÉ—BONCSÓ ANNA

Budapesti Műszaki Egyetem Élelmiszerkémiái Tanszék

Érkezett: 1960. augusztus 2.

Nugátok, nugátos készítmények olajosmag tartalmát jelenleg mikroszkópos vizsgálattal állapítják meg, ez azonban csak minőségi felvilágosítást nyújt az egyes alkotórészekkel kapcsolatban. Kísérleteink során célunk volt, hogy korszerű analitikai módszerrel határozzuk meg az olajosmagvak arányát és mennyiségét egyes édesipari készítményekben.

A csokoládé és más cukrászipari termékek vizsgálatára Gardner (1) a papírkromatográfia alkalmazását ajánlotta. Thaler (2, 3) ennek alapján vizsgált csokoládét, majd néhány olajosmagvat. Täufer és Reiss (4) mézfajták cukorkomponenseit határozta meg kromatográfiás módszerrel.

Munkánkban mandula, barackmag,ogyoró, napraforgómag, valamint a belőlük készített jellegzetes termékek: marcipán, perzipán, nugát és nugátserű anyag, valamint méz- és mézes tészták cukorösszetevőit vizsgáltuk.

A kísérletekhez használt magvakat hántolt állapotban finomra őröltük, majd elkészítettük zsirmentes, vizes kivonatukat. Thaler módszere, — vagyis 60–70°-os melegvizes extrakció, s az azt követő zsirkifagyasztás és a vizes oldat centrifugálása — számunkra nem volt célravezető. Ismételt kifagyasztás, centrifugálás és szűrés sem adott tiszta oldatot, mindig maradt kevés nyersrost és finom diszperzióban zsírcseppecskék. Ezért mi a magörleményből, ill. a kérdéses készítményből először Soxhlet-készülékben 6–8 óras petroléteres extrakcióval kivontuk a zsírt. Ezután a maradékot 45°-os vízzel egy óráig rázattuk, hogy a cukrok a lehető legkedvezőbb mértékben kioldódjanak. Szűrés után teljesen tiszta, átlátszó volt az oldat.

A vizsgált mézet hideg vízben oldottuk.

Az ilymódon előkészített oldatok cukorkomponenseit leszálló papírkromatográfiás módszerrel határoztuk meg.

A futtatást a felszálló kromatográfiához használatos hengerben végeztük. A hengert jól illeszkedő üveglappal fedtük be, a lap közepén levő 2×10 cm-es nyílásra állítottuk az oldószerrel telt csónakot. A csónakba helyeztük el a 9 cm széles papírcsikot, melyen 3 cm-es sávokon futott 3 különféle cukorelegy. A sávok vége ék-alakú volt, s hosszuk a felseppentés helyétől számítva 35 cm. Az oldószeres csónakot üvegbúra fedte, a hézagokat viasszal szigeteltük el.

Kétfázisú oldószer esetében a vizesfázisból, egyfázisú futtatószer esetében pedig az oldószerből egy keveset a henger aljára öntöttünk, ezáltal biztosítottuk a rendszer állandó gőzterét.

Modelloldatok összeállításánál a már említett irodalmi adatokból indultunk ki. Glükóz, fruktóz, maltóz és raffinóz 1%-os oldataival állapítottuk meg, hogy milyen papírt, oldószeret és előhívót használjunk, a kérdéses anyagból mennyit vigyünk fel a papírra, valamint azt is, hogy mennyi ideig futtassunk.

Az egyes oldatokból olyan elegyet készítettünk, mely minden cukorfeleségből 1%-os mennyiséget tartalmaz. Az elegyet azután az egyes cukorolatokkal párhuzamosan futtatva megállapítottuk, a komponensek egymás után elfoglalt helyét a kromatogramon. Így a felseppentés helyétől

számítva legtávolabb mutatkozott a fruktóz, majd — az R_f -értékek sorrendjében — a glükóz, szaharóz, maltóz és a raffinóz.

A Macherey — Nagel 216 és a Schleicher — Schüll 2043/b, a szénhidrát kromatográfiánál leggyakrabban használt adsorbensek közül, az utóbbi papír mutatkozott alkalmasabbnak; nagyobb R_f -értékeket adott, és a foltok is jól elkülönülve élesen jelentek meg.

Az oldószerek közül az egyfázisú etilacetát — ecetsav — víz, 6 : 3 : 2 arányú elegyet találtuk megfelelőnek; a 4 : 1 : 5 arányú n-butanol-ecetsav-víz elegy használata esetén ugyanis az 5 komponens teljes szétválasztásához 96 órás túlepegező futtatásra volt szükség, míg az etilacetátos oldószerben már 48 órás futtatás is jó elválasztást eredményezett.

Az irodalomban ajánlott előhívók közül megpróbáltuk a p-anizidint és difenilamint-tartalmazó oldatot, ezzel azonban a glükóz és a maltóz csak hosszús melegítés után is nagyon gyengén adott színreakciót.

Jobb eredményt kaptunk a következő összetételű hívóval :

5 tf. rész	4%-os anilinos alkohol
5 tf rész	4%-os difenilamint tartalmazó alkohol
1 tf. rész	konc. o-foszforsav

Az egyes oldatok külön-külön eltarthatók. Az elegyünkkel bepermetezett kromatogrammot 100°-on 5 percig szárítottuk, s a száradás folyamán a különböző cukrok a papíron különböző színekkel jelentek meg. A kapott kromatogram azonban nem állandó, gyorsan megkéült, majd a foltok színe is megváltozott.

Az 1%-os cukoroldatból 2—5 μ l-t cseppentettünk fel mikropipettával.

Mandula vizsgálata

25 g aprított magot (melyet előzetesen héjától megtisztítottunk) a petroléteres extrakció után 75 ml vízzel összeráztunk. Az így kapott oldatból részletekben 10 μ l-t vittünk fel a papírra. Párhuzamosan futott ezzel a cseppel a már ismertetett modelloldatokból készített oldat.

A kifejlesztett és előhívott kromatogramm foltjai a következők voltak R_f -érték és színintenzitás alapján :

1. fruktóz, mely a modelloldat fruktázfoltjával megegyezett folt-nagyságban és színintenzitásban.

2. A glükóz nagyobb színereőségű foltot mutatott a kontrollfolttal szemben, R_f -értékben azonban kissé lejjebb került.

3. A szaharóz halvány foltja kis mennyiség jelenlétére utalt.

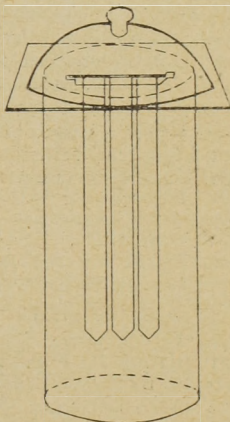
4. A modellelegy maltóz és raffinóz foltja között szürkészöld foltot találtunk. A helyzetéből arra lehet következtetni, hogy a folt diszaharidtól ered. Glükózzhoz viszonyított R_f -értékben az ismeretlen folt galaktóznak bizonyult. Az azonosításhoz a cukrot hidrolizáltuk: a mandula vizes kivonatóból egymás mellett futtatott 3 csíkból csak egyet hívtunk elő, a másik kettőt a diszaharidnak megfelelő tartományt kivágva, azt 4 órán át 4 : 1 arányú ecetsav-sósavgőzben tartottuk. A hidrolízis után a papírt új csikra varrtuk, a felcseppentésnek megfelelő helyen (5) s az összehasonlító eleggyel párhuzamosan újból futtattuk. A kromatogramon két új foltot kaptunk, az egyik a glükózzal azonos helyen volt, a másik pedig a glükóz és a szaharóz között helyezkedett el. Tekintettel arra, hogy a glükóhoz viszonyított R_f -érték alapján az ismeretlen foltot galaktóznak tételeztük fel, az összehasonlító oldatunkhoz ezután még laktózt adtunk, s a hidrolízis után kapott ismeretlen folt színben megegyezett a laktóz foltjával, R_f -értékben azonban kissé lemaradt. Ezt valószínűleg a nagymennyiségű glükóz okozta.

5. A modellelegy raffinóz foltja felett szürkésbarna, a szaharóz és raffinóz színével egyező folt jelent meg. A színből arra lehet következtetni, hogy glükóz- és fruktóztartalmú oligoszaharid helye szerint trimér vagy tetramér. A laktóz azonosításánál használt hidrolízist elvégezve 3 foltot: glükózt, fruktózt és maltózt kaptunk eredményül.

Barackmag vizsgálata

A mandulához hasonló módon készítettünk a magőrleményből 25%-os, zsírmentes, tiszta szűrletet. 10 μ l-t vettünk fel egy-egy futtatáshoz.

A fruktóz, de főleg a glükóz, a modelloldat foltjainál sokkal erősebben jelent meg. A maltóz és raffinóz között nagyon halvány foltot találtunk. Laktóztartalmú eleggyel megismételve a futtatást, a kérdéses folt színben és viszonylagos R_f -értékben is megegyezett a laktóz foltjával.



Marcipán és perzipán vizsgálata

A 25%-os tiszta szűrletből 5 μ l-t kromatografáltunk. A kromatogramon a szaharóz olyan nagy mennyiségben mutatkozott, hogy a többi cukor foltját teljesen elnyomta.

Ezt próbáltuk kiküszöbölni az alábbi eljárásokkal:

1. Különböző oldási próbákat készítettünk, azaz az őrlött anyagot a zsír kivonása után hidegvízben oldottuk, s a szűrletet kromatografáltuk. (a) A maradék 10 g-ját 30 ml 60°-os vízben oldottuk, s szűrletét kromatografáltuk. (b) Végül készítettünk híg-savas oldást is., (c)

A kapott eredmények :

a) A hidegvizes oldat esetében nagymennyiségű szaharóz mellett glükóz és fruktóz foltokat találtunk.

b) A melegvizes oldat szaharóz és glükóz foltja nem annyira erős színnel jelentkezett, a fruktóz viszont intenzívebbnek mutatkozott a hidegvizes extrakt kromatogramjával szemben. Ezeken kívül találtunk még maltózt, s a maltóz színével egyező oligoszaharidoktól származó foltokat.

c) Híg-savas oldásnál kismennyiségű szaharózt és fruktózt, valamivel több glükózt, maltózt és glükóz-polimert kaptunk.

2. A másik módszer szerint az eredeti anyagból számított 25%-os oldatból különböző hígításokat, 12,5% és 6,2%-os koncentrációjú oldatokat készítettünk, s ezeket futtattuk. A 6,2%-os hígítással kaptuk a legjobb eredményt. Ezzel végeztünk futtatást azután hosszabb, 50 cm-s papírcsíkon. A szaharóz erős, elnyúlt foltja mellett nagymennyiségű glükóz mutatkozott. A fruktóz halványan, de még érzékelhetően jelent meg. Ezekon kívül még 3 foltot találtunk, egyiket mint glükózt azonosítottuk, másik kettő színe a maltózzal megegyezett, R_f -értéke azonban kisebb volt a raffinózénál. Mindez arra utalt, hogy glükóz polimerekről van szó, melyek valószínűleg a gyártás során hozzáadott keményítőszörpéből kerültek a termékbe.

A marcipán és perzipán kromatogramján a maltóz felett még 2, jól kivehető folt látszott, ezek közül egyik, a nagyobb R_f értékű, valószínűleg maltotrióz, a másik pedig színe, és a kisebb R_f érték alapján ítélve maltotetroz.

A két különböző oldási módszer ugyanazt az eredményt adta; a marcipán és perzipán kromatogramján ugyanazok a foltok jelentek meg. A hosszú futtatás miatt alakjuk kissé elnyúlt, s a nagy szaharóztartalom következtében az összehasonlító elegy komponenseihez képest lemaradtak. Egyik oldási próbával és az oldat-koncentráció változtatásával sem sikerült a mandulában jelenlevő másik két cukrot kimutatni. Valószínűleg azért, mert töményebb oldatban a szaharóz foltja minden más foltot elnyomott, hígabb oldat esetén pedig az amúgy is kis mennyiségben jelenlevő cukrok nem adtak érzékelhető foltot.

Mogyoró és nugát vizsgálata

A mandulánál ismertetett módszer szerint előállított vizes kivonatból 15 μ l-t cseppentettünk a kromatografáló papírra. Előhívás után nagymennyiségű glükózt és fruktózt, kevés raffinózt találtunk, valamint a raffinóz felett vele színben megegyező, éles folt is megjelent. A mandulánál ismertetett hidrolízist elvégezve, az ott kapott foltokkal (glükóz, fruktóz, maltóz) azonos eredményt kaptunk.

Mogyorót tartalmazó, nugátból készített, a kiindulási anyagra számított 25%-os kivonatból 5 μ l-nyi mennyiséget kromatografáltunk. Az előhívás után kismennyiségű glükóz és fruktóz, nagymennyiségben szaharóz jelentkezett. A szaharóz-tartalom itt már nem hatott olyan zavaróan, mint a marcipán esetében, a foltok jól elkülönülve jelentek meg, de a kontroll-elegy foltjaihoz képest kicsit elmaradtak, valószínűleg a nagy szaharóztartalom miatt. A maltóz és raffinóz között a laktóz színével, s a laktóznak a két folt közötti arányos helyzetével teljesen egyező foltot kaptunk, s hogy valóban laktóz van jelen, azt laktózt-tartalmazó kontroll-elegyet futtatva sikerült bebizonyítani. A laktóz feletti folt megegyezett a mogyoró hasonló helyzetű foltjával.

Napraforgó és nugát-szerű anyag vizsgálata

A 25%-os, zsírtalanított vizes kivonatból 15 μ l-t cseppentettünk fel a kromatografáló papírra. A fruktóz és a glükóz nagy foltot adott a kromatogramon. Kismennyiségű raffinózt valamint a raffinóz és a maltóz között laktózt kaptunk, amint azt laktóz-tartalmú modelleleggyel sikerült azonosítanunk. A laktóz feletti foltból hidrolízis és az azt követő futtatás után, mint a mandula és a mogyoró esetében is glükózt, fruktózt és maltózt kaptunk.

A napraforgómagból készült nugátszerű anyag kromatogramja nagymennyiségű szaharóz mellett a mag kromatogramjával megegyező foltokat mutatott.

Méz- és mézestészták vizsgálata

50% mézet tartalmazó vizes oldatot próbáltunk először futtatni, de ez a koncentráció nem volt megfelelő, a glükóz és a fruktóz hatalmas, egybeolvadt foltot adott. Ezt az oldatot kétszeres, majd négyszeres mennyiségű vízzel hígítottuk. Végül is a 6,2%-os oldat adott megfelelő eredményt. A nagymennyiségű glükóz és fruktóz foltja szétvált, rajtuk kívül megjelent egy, a maltóznak megfelelő folt. A maltóz és szaharóz között előtűnő halvány folt valószínűleg a glükóz és fruktóz által késleltetett szaharóztól származott.

A méz helyett invertált répacukor szörpöt tartalmazó tészta, a „mű-mézes” kromatogramja erős glükóz és fruktóz foltot mutatott. Ezenkívül maltózt és még két oligoszaharidot találtunk, melyek R_f -értékben teljesen megegyeztek a laktóz és a raffinóz foltjával, színük azonban ezektől erősen eltért. Feltételezhetően a foltok a répacukor-szörp hidrolízise során keletkezett reverziós termékektől származnak.

A mézescsók kromatogramján majdnem egyenlő nagyságúak voltak a glükóz, fruktóz és szaharóz foltok. Ezenkívül találtunk még maltózt és két oligoszaharidot, melyből egyik a raffinóz helyén, a másik pedig kisebb R_f -értékkel rendelkezett. Ezek valószínűleg a méz cukorkomponensei voltak.

Tekintettel arra, hogy a mézescsókot nem az általunk vizsgált mézzel készítették, némely folt, mely a mézescsók kromatogramján előtűnt, a mi mézkromatogramunkon nem mutatkozott.

A kapott eredmények összefoglalása (lásd. táblázat)

Kísérleteink célja volt annak eldöntése, hogy édesipari készítmények papírkromatográfiai vizsgálatával megállapítható-e az, hogy a termékek milyen nyersanyagból készültek. Ezért olyan hasonló összetételű és ízű készítményeket vizsgáltunk, melyek jellemző nyersanyagukban különböztek egymástól.

7. táblázat

Vizsgált anyagok	fruktóz	glükóz	szaharóz	maltóz	laktóz	raffinóz
Mandula I.	++	+++	+		+	
Barackmag I.	++	+++			+	
Mogyoró I.	+	++				+
Napraforgómag	+	+			+	
Marcipán II.	+	++	+++++	++		
Perzipán II.	+	++	+++++	++		
Nugát I.	+	+	++++		+++	
Nugátszerű anyag I.	+	+	++++		+	+
Méz III.	+++	+++++		+		
Műmézes IV.	+++	++++		++		
Mézescsók IV.	++	++	+++	++		

Megjegyzés

1) A mandula, barackmag, mogyoró, napraforgómag, nugát, nugátszerű-anyagnál valószínű még egy oligoszaharid (hidrolízis termékei: glükóz, fruktóz, maltóz).

II) Marcipán és perzipán kromatogramján még glükóz polimerek feltja is jelentkezett.

III) Szaharóz vagy turanóz jelenléte valószínű még.

IV) Még két oligoszaharid is jelentkezett.

A marcipán és perzipán kromatogramja semmiféle különbséget nem mutatott, ezért a két terméket cukorkomponensei kromatografálásával megkülönböztetni nem lehetett. Ezzel szemben jól észlelhető különbséget adott a mogyoró és napraforgómag kromatogramja, a mandula és barackmag kromatogramjával szemben. Nem azonosak a napraforgómag és a mogyoró cukorkomponensei sem, ezért kromatogram alapján kimutatható, hogy a cukrát tartalmaz-e napraforgómagot. Kromatográfia segítségével az is kimutatható volt, hogy a termékbe a feldolgozás során tettek-e keményítőszörpöt.

Különbséget mutatott a „műmézes” és a mézes kromatogramja is, tehát kimutatható, hogy invertált répacukorszörpöből vagy mézből készült-e a termék.

Munkánkat dr. Telegdy Kováts László irányításával végeztük, kinek tanácsaiért ezúton is hálás köszönetet mondunk.

I R O D A L O M

- (1) Gardner, K. J.: Int. Fach. Schok. Ind., 9, 33, 1956.
- (2) Thaler, H.: Int. Fach. Schok. Ind., 13, 51, 1958.
- (3) Thaler, H.: ZUL, 105, 198, 197.
- (4) Täufel, C. — Reis, R.: ZUL, 94, 1, 1952.
- (5) Vetsch, U. — Lüthi, H.: Mitt. Lebensmitt. u. Hyg., 49, 29, 1958.

БУМАЖНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ МОНО- И ОЛИГОСАХАРИДОВ В ОТДЕЛЬНЫХ КОНДИТЕРСКИХ ИЗДЕЛИЯХ И В ИХ СЫРЬЕ

И. Фюзи А. Бончо

Авторы исследовали состав моно- и олигосахаридов в отдельных кондитерских изделиях методом бумажнохроматографии. Целью исследований было решить, можно ли на основе бумажнохроматографических исследований определить вид сырья. В отдельных случаях (при хроматограммах лесного ореха и подсолнечных семян, миндаля и абрикосовой косточки, или кондитерских изделий с медом и искусственным медом) получили положительные результаты, а хроматограммы марципана и перzipана не показывали никакой разницу.

PAPIERCHROMATOGRAPHISCHE PRÜFUNG DER MONO- UND OLIGOSACCHARIDE EINZELNER PRODUKTE DER SÜSSWAREN-INDUSTRIE UND DEREN ROHSTOFFE

I. Főzy und A. Boncsó

Die Verfasser untersuchen vermittels papierchromatographischer Methode die Mono- und Oligosaccharide einzelner süßwarenindustrieller Produkte und deren Rohstoffe. Durch diese Versuche gedachten sie zu entscheiden, ob man auf Grund von papierchromatographischen Untersuchungen auf die Rohstoffe der Produkte schliessen kann. In einigen Fällen, z. B. in Chromatogrammen von Haselnuss, Sonnenblumensamen, verglichen mit denjenigen von Mandeln und Aprikosenkernen, sowie bei

mit Honig und Kunsthonig verfertigtem Gebäck erzielten sie günstige Ergebnisse, das Chromatogramm von Marzipan und Persipan hingegen wies keine Unterschiede auf.

INVESTIGATION BY PAPER CHROMATOGRAPHY OF THE MONO- AND POLYSACCHARIDES OF SOME CONFECTIONARY PRODUCTS AND OF THEIR RAW MATERIALS

I. Fözy and A. Boncsó

The mono- and polysaccharides of some confectionary products and of their raw materials were investigated by the authors with the use of paper chromatography. The object of these investigations was to decide whether it is possible to determine by paper chromatography the raw materials applied in the manufacture of the product. In certain cases (as hazelnut, sunflowerseed, almonds and apricot, or cakes prepared with honey and artificial honey) the chromatograms gave favourable results, while no differences were perceptible in the chromatograms of marzipan and perzipan:

EXAMEN PAR LA CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER DES MONO- ET OLIGO SACCHARIDES DE QUELQUES PRODUITS DE CONFISERIE ET DE LEURS MATIERES BOUTES

I. Fözy et A. Boncsó

Les auteurs ont étudié par la chromatographie sur papier les mono- et oligosaccharides de quelques produits de confiserie et de leurs matières boutes. Par leurs essais elles ont voulu résoudre la question si l'on peut tirer des conclusions concernant les matières boutes des produits en partant de l'analyse chromatographique sur papier. Dans certains cas (p. ex. noisette contre grain de tournesol, amande contre amande d'abricot ou gâteau préparé avec du miel ou du miel artificiel) elles ont obtenu des résultats favorables; il n'y avait pas de différence entre les chromatogrammes du massepain et du parsipan.