

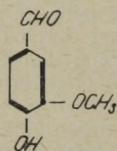
Vanillin és burbonál meghatározása cukorkákban spektrofotometriás módszerrel

RAVASZ LÁSZLÓ

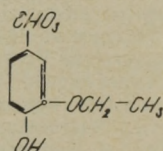
Kereskedelmi Minőségellenőrző Intézet, Budapest

Érkezett: 1966. május 8.

A vanillin az édesipar egyik legkedveltebb, s legnagyobb mennyiségben felhasznált zamatosító anyaga (1). Kémiai felépítése: 3-metoxi-4-oxi-benzaldehyd. A vanillinnel közel azonos, de megközelítőleg háromszor erősebb zamatú a vele kémiailag rokon burbonál, 3-etoxi-4-oxi-benzaldehyd.



vanillin



burbonal

Legkorábban a vanília növény fermentált termését, amelyet fűszervaniliának is neveznek, használták fel zamatosításra. A fűszervanília a fajtától, illetve a származási helytől függően 0,4–2,8% vanillint tartalmaz. A szükséglet azonban olyan mértékben nőtt, hogy az igényeket már nem lehetett kielégíteni. A szintetikus vanília azonban teljes értékű helyettesítő anyagnak bizonyult. Vanillinnel, vagy burbonállal zamatosított édesipari termékek minőségi elbírálása s a nagy mennyiségben háztartások konyháiban is feldolgozásra kerülő vanillincukor hamisítatlan voltának megállapítása szükségessé tette a megfelelő és megbízható analitikai módszer kidolgozását.

A vanillin minőségi kimutatása az ismert oxoreagensekkel történik (2, 3), Ezek a reagensek vanillinnel színreakciókat adnak, amelyek színárnyalatban, színélességben eltérően más oxocsoportot tartalmazó vegyületeknél is jelentkeznek, ezért a színreakciók keletkezése magában megnyugtatóan vanillin jelenlétéről felvilágosítást nem ad, más vizsgálatok elvégzésével kell további tájékozódást szereznünk. Jaschik a mennyiségi és minőségi kimutatásra a hidrazinszulfátos módszert ajánlja. Telegdy Kováts (5) kutatásai során arra a megállapításra jutott, hogy a vanillinnek hidrazinszulfáttal képzett szín- és csapadékreakciói magukban nem nyújtanak biztonságos felvilágosítást.

A kromatográfia behatolása az analitikába a vanillin kimutatását is biztonságosabbá tette. A kidolgozott módszerek jelentős része a vanillinnek a vele zamatosított élelmiszerekből történő kinyerésének módjában, a kromatogramot kifejlesztő folyadékelegyek megválasztásában tér el. A kivonásra a legjobban az etiléter vált be. Nehézség csak a keményítőtartalmú élelmiszerek esetében jelentkezett. A keményítő ugyanis a vanillint részben megköti, s az egyszerű éteres kivonáskor veszteség nélkül a vanillint kinyerni nem lehet (6). A nátronlúgos kezelés és a petroéteres kifejlesztése a kromatogramnak pontosabb ered-

ményekhez vezetett (7, 8). A papírkromatográfiás módszerekről tájékoztató közlemények száma jelentős (9, 10, 11, 12, 13).

A burbonál minőségi kimutatását is többnyire oxoreagensekkel végzik. Vanillin mellett a burbonált főképp tiszta készítményekben, illetve cukortartalmú termékekben (vanillincukor) vizsgálták. *Teledy Kováts* az égetéses, illetve az olvadáspont alapján történő meghatározást ajánlja (5). *Jaschik* a két vegyület megkülönböztetésére a hidrazinszulfátos módszert tartja alkalmasnak. Módszerének lényege, hogy ellentétben a korábban megjelent közleményekkel reagensként sósavas hidrazinszulfát helyett (15), 0,1 n hidrazinszulfátot használnak. Míg a vanillinoldat hidrazinszulfát hozzáadásakor megsárgul, s csak egy napi állás után válnak ki narancsvörös színű kristályok (hidrazon), addig a burbonáloldatban azonnal sárga csapadék keletkezik. A vanillin és burbonál egymás mellett történő papírkromatográfiás kimutatásáról e folyóiratban is beszámoltunk (14).

Vanillin mennyiségi meghatározására megfelelő körülmények biztosítása esetén a minőségi meghatározási módszerek is alkalmasak. Összehasonlító oldatok alkalmazásával a hidrazinszulfátos eljárással kolorimetriásan a vanillin burbonál aránya 5–10% pontossággal meghatározható (4). A karbonilvegyületek lúgmegkötő képességén alapulnak a nátronlúgos titrálással történő mennyiségi meghatározások (16). Viszonylag tiszta, kevés komponenset tartalmazó anyagokból lúgos titrálással a vanillint pontosan meg lehet határozni, pl. vanillincukorban. Az egyes szerzők egymástól eltérően a titráláshoz etil- vagy propilalkoholos lúgot, indikálásra timolftaleint, vagy fenolftaleint használnak (17). A karbonilvegyületeknek azt a tulajdonságát, hogy hidroxilaminklorhidráttal oximot képeznek, s a felszabaduló sósav mennyiségéből következtetni lehet a karbonilvegyületek mennyiségére, előnyösen használják fel viszonylag nagyobb mennyiségű vanillin pontos meghatározására (18).

Böhme és Winkler potenciometrikusán titrálják (19). Kutatásaik során az ismert mennyiségű vanillin meghatározásához felhasznált lúg ml-ek számát a pH függvényében ábrázolták, s úgy találtak választ arra a kérdésre, hogy vanillin lúggal történő meghatározásához azok az indikátorok a legalkalmasabbak, amelyek 3,0–4,5 pH tartományban csapnak át. *Joppien* a vanillint 2,4-DNFH-val reagáltatja. A kapott csapadékot különböző oldószerekben oldva, az oldószér minőségétől függően a korábban mért abszorpciós maximumnak megfelelő hullámhosszon spektrofotométerben méri az extinkciót. Kiértékelő egyenes segítségével határozza meg a vanillin mennyiségét (12). *Hasse* viszonylag nagyobb mennyiségű vanillin éteres, *Utz és Arbenz* acetons oldatban merülő refraktométerrel határozzák meg a refrakciót, s következtetnek a vanillin mennyiségére (20).

Egyre többen foglalkoznak vanillinnek fotometriás úton történő meghatározásával. Többnyire vanillinnek *Folin Denis* reagenssel képzett színreakcióját használják fel a mennyiségi meghatározáshoz. *Sperlich* (21) *Pulfrich-féle, Kleinert Elko II* fotométerben végzi a kiértékelést. A kiértékelést megkönnyíti az, hogy a vanillinnek a *Folin Denis* reagenssel képzett vegyülete követi a Beer-törvényt. Minél nagyobb a vizsgálandó oldat vanillintartalma, annál nagyobb lesz a mért extinkció.

Burbonál mennyiségi meghatározására általában a vanillinnel kapcsolatban említett módszerek alkalmasak. Viszonylag könnyű az analitikus feladata, ha tiszta készítmény vizsgálatáról van szó, illetve a burbonál mellett nincs vanillin. Ellenkező esetben a vanillint és burbonalt papírkromatográfiás módszerrel előzőleg el kell különíteni. A kifejlesztett kromatogrammon UV fényben a vanillin, illetve burbonál foltjai jól láthatók. Azokat ceruzával körülhatároljuk, majd a foltokat kivágva a választott oldószerral a vanillint és burbonált a szűrőpapírból kioldva mennyiségüket meghatározzuk (14, 22, 23).

Intézetünkben rendszeresen foglalkozunk vanillinnek, burbonalnak vanillincukorból, édesipari termékekből és kávészerekből történő mennyiségi meghatározásával. A nagy vizsgálati igény szükségessé tette, hogy a korábban használt, az irodalomban javasolt módszereknél egyszerűbb, s gyorsabban véghezvihető módszert dolgozzunk ki. E törekvésünk során olyan analitikai eljárást dolgoztunk ki, amellyel viszonylag rövid és egyszerű előkészítés után vanillincukorból és cukorkákból kis vanillin mennyiségek is nagy pontossággal meghatározhatók.

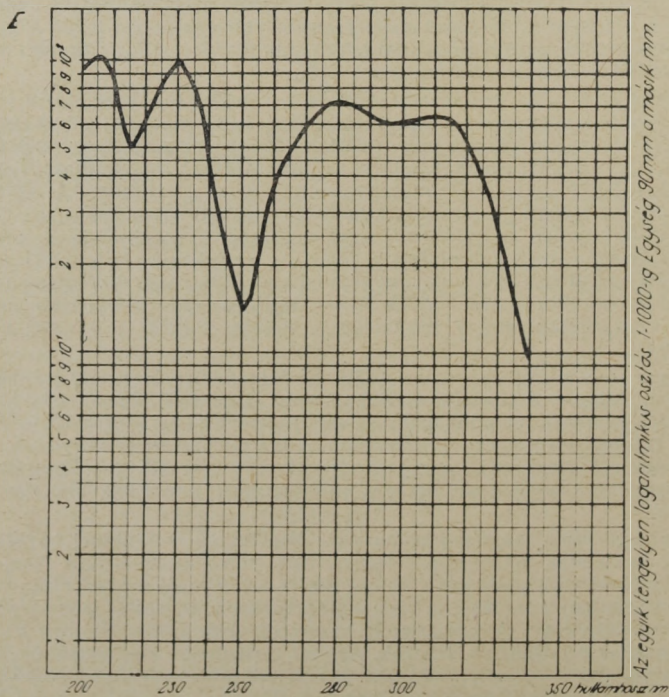
Vanillintartalom meghatározása Zeiss-féle univerzál spektrofotómeterben

A vizsgálatokat Zeiss VSU-1 típusú univerzál spektrofotómeterben végeztük (24). A készülék monokromátor prizmája Sq jelű mesterséges kvarcprizma volt. A meghatározást az teszi lehetővé, hogy a vanillinnek mind vizes, mind alkoholos közegben 230 nm hullámhosszon abszorpciós maximuma van, továbbá 1 g vanillin 20 °C hőmérsékleten 100 ml vízben jól oldódik. (A vanillincukrot ezzel közel azonos, a cukorkákat ennél jelentősen kevesebb vanillinnel zamatosítják.)

Vizes vanillinoldat ultraibolya abszorpciós spektruma

Az oldat töménysége 10 mg vanillin / 100 ml deszt. víz

Küvetta rétegtérsége 0,102 cm



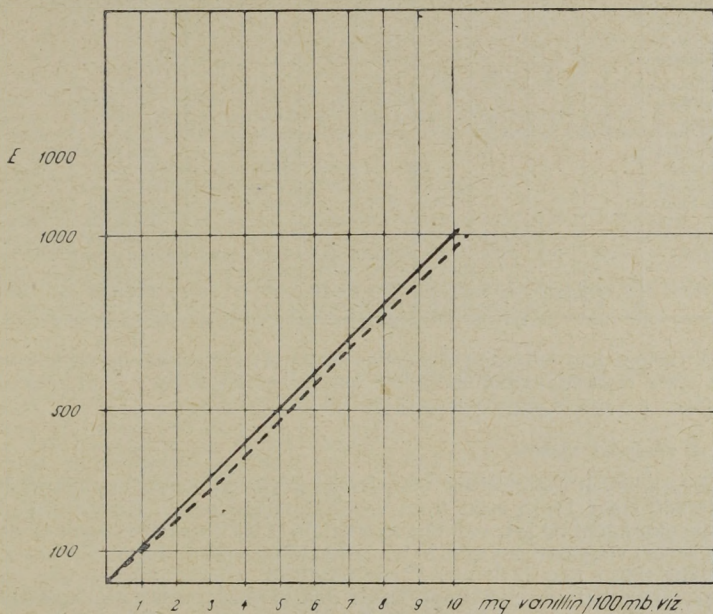
Az egyik tengelyen logaritmikusan osztás 1-1000-ig egyenlő 90mm a másik mm

1. ábra

*Vanillin kalibrációs egyenese Donnacker-féle korrigálási
eljárással módosítva.*

----- a közepértékéből számított egyenes

———— a korrigeccióval készített kalibrációs egyenes



2. ábra

A vizes vanillinoldat ultraibolya abszorpciós spektrumát az 1. ábrán láthatjuk. A vanillinoldat ultraibolya fényben három extinkciós maximumot mutat. A legmeredekebb extinkció-maximum 230 nm hullámhosszon van. A különböző töménységű vizes vanillinoldatok 230 nm hullámhosszon mért extinkció értékeivel készítettük el a kalibrációs egyenest. A kalibrációs egyenes megszerkesztéséhez öt különböző töménységű vanillinoldatot készítettünk. Ezekből öt-öt mérést végezve, a korelációs számítási eredmények felhasználásával rajzoltuk meg a 2 ábrán feltüntetett egyenest. A korelációs számításokat Dannacher ajánlotta módszerrel végeztük (24). A kivetta vastagsága 0,102 cm volt.

Modellkísérletekkel igazoltuk, hogy vizes cukoroldatokból megfelelő összehasonlító oldat esetén spektrofotometriásan a vanillin meghatározható. 10, 30, 50 százalékos glükóz, szaharóz, keményítőszörp, karamellmassza és fondán oldatokhoz 100 ml-enként 1, 2, 5 és 10 mg vanillint adagolva a 20 °C-os oldatokat 0,102 cm-es kvarcküvetába töltve 230 nm hullámhosszon mértük az extinkciót, s a kalibrációs egyenes segítségével kiszámítottuk a mért értékeknek megfelelő vanillintartalmat. Összehasonlító oldatként a megfelelő töménységű, de zamatot (vanillint) nem tartalmazó cukoroldat szolgált. Az 1, 2, 5 és 10 mg/100 ml vanillint tartalmazó 10%-os glükóz, - szaharóz - és keményítőszörp oldatoknál kapott eredményeket az 1. táblázat tartalmazza.

A cukoroldat 10 %-os glükóz megnevezése					10 %-os szaharóz				10 %-os keményítőszörp			
Vanillin-tartalom mg/100 ml cukoroldat ...	1	2	5	10	1	2	5	10	1	2	5	10
A mérések száma ..	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A bemért mennyiségtől va százalékos eltérések átlaga ..	+0,5	-0,4	+0,4	+1,8	+1,0	-0,5	+0,4	+1,3	+0,5	-0,4	+0,12	+1,1
Szórás (σ)	2,82	1,52	3,11	2,6	2,51	2,28	1,51	1,49	2,02	2,38	1,96	1,35

A táblázatban feltüntetett mért és számított értékekből igazoltnak vehető, hogy vizes cukoroldatokból megfelelő összehasonlító oldat esetén spektrofotometriásan a vanillin nagy pontossággal meghatározható.

A vizsgálat menete

A vanillinnel zamatosított vizsgálandó anyagból annyit mérünk le, hogy a készítendő oldat 1–15 mg/100 ml vanillint tartalmazzon. Keménycukorkából, fondáncukorkából 50 g-t, vanillincukorból 1–2 g-t célszerű lemérnünk. A pontosan mért vizsgálati anyagot 20 °C-os desztillált vízben oldjuk, 500 ml-es mérőolombikba töltve desztillált vízzel jelig feltöltjük. Hasonló módon nem zamatosította, vizsgálati mintákkal egyébként azonos összetételű karamellmasszából, fondánból, kristálycukorból azonos töménységű összehasonlító oldatot készítünk. A vizsgálandó oldatokat 0,1 cm-es küvettába töltve, a megfelelő összehasonlító oldat felhasználásával 20 °C-on 230 nm hullámhosszon mérjük az extinkciót. A mért értékének megfelelő vanillinmennyiség alapján számítjuk ki a vizsgált anyag vanillintartalmát súlyszázalékban. A zselécukorkák 20 °C-os vízben nem illetve csak nagyon hosszú idő után oldódnak. Ezért zselécukorkák vizsgálatakor 20 g-t visszacsépegő hűtővel ellátott edénybe mérünk, 300 ml vizet adunk hozzá, s vízfürdőn oldásig melegítjük. Miután feloldódott 20 °C-ra lehűtjük, 500 ml-es mérőolombikba átmoszuk, jelig feltöltjük s 1 órai állás után 0,1 cm-es küvettában megmérjük az extinkciót.

A módszer üzemi laboratóriumokban, ahol az összehasonlító oldatok megbízható pontossággal való elkészítése nem okoz nehézséget, alkalmas arra, hogy cukorkákból viszonylag gyorsan 1 mg/100 ml töménységben a vanillint meghatározzuk. A módszer alkalmas továbbá kis vanillinmennyiségek változásának figyelemmel kísérésére.

Burbonál meghatározása Zeiss-féle univerzál spektrofotometerben

A burbonál vizes oldatának ultraibolya abszoprciós spektruma megegyezik a vanillinnével. Amennyiben a zamatosítás tisztán burbonállal történt, akkor a vizsgálat menete és kiértékelése a korábban ismertetettekkel azonos módon történik. Figyelemmel kell azonban lennünk a bemért mennyiség megválasztá-

sakor arra, hogy burbonából a vanillinnek megfelelő mennyiség közel egyharmadát használják csak zamatosításra. Ezért a burbonállal zamatosított mintákból többet mérjünk be.

Ha a zamatosítás vanillin és burbonál elegyével történt, úgy csupán spektrofotometriás módszerrel csak a két anyag együttes mennyiségét (vanillin vagy burbonál súlysúlyszázalékban kifejezve) tudjuk meghatározni.

I R O D A L O M

- (1) Pantke Beyerling, M.: Konditor Zeitung. 8, 401, 1961.
- (2) Bauer, K. H., Moll, H.: Die organische Analyse. Leipzig. 232. 235. 1954.
- (3) Vollhase, E., Thymian, E.: Ausgewählte Verfahren zur Untersuchung von Lebensmitteln und Bedarfsgegenständen. Jena. 465. 1951.
- (4) Jaschhik, S.: Magyar Kémiai Folyóirat. 56, 431, 1950.
- (5) Telegdy Kováts, L.: Mezőgazdasági Kutatások. 74, 1. 1941.
- (6) Rutgers, R.: Journal Sci. Food Agriculture. 6, 735, 1955.
- (7) Bergner, K. G., Sperlich, M.: Dtsch. Lebensmittel Rundschau 47, 134, 1951.
- (8) Grohmann, H., Mühberger, F. H.: Dtsch. Lebensmittel Rundschau. 50, 189, 1954.
- (9) Ney, M.: Dtsch. Lebensmittel Rundschau. 50, 254, 1954.
- (10) Thaler, H.: Dtsch. Lebensmittel Rundschau. 55, 174, 1954.
- (11) Stone, I. E., Blundell, W. I.: Methode der organischen Chemie II. Stuttgart. 890. 1953.
- (12) Joppier, P. H.: Z. für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung. 115, 20. 1961.
- (13) Kleinert, I.: Revue Internationale de la Chocolaterie, 18, 325, 1963.
- (14) Ravasz L.: ÉVIKE 4, 181, 1958.
- (15) Stadler, P., Wagner K.: Z. Anal. Chem. 108, 161, 1937.
- (16) Beythien, A.: Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker. Dresden. 484, 1951.
- (17) Pritzker, I., Jungkuz R.: Z.U.L. 55, 424, 1928.
- (18) Maltby, I. G. Primavesi, G. R.: Analyst. 74, 498, 1949.
- (19) Böhme, H., Winkler, O.: Z.U.L. 99, 22, 1954.
- (20) Hasse, P.: Chemiker Zeitung. 46, 233, 1922.
- (21) Sperlich, H.: Z. für analytische Chemie. 140, 1958, 1953.
- (22) Bergner, K. G., Sperlich, H.: Deutsche Lebensmittel Rundschau. 6, 134, 1951.
- (23) Horrocks, R. H.: Nature, 164, 444, 1949.
- (24) Dannacher, S.: Mitt. Lebensmitteluntersuchung und Hygiene. 43, 67, 1952.
- (25) Falta, S.: Sonderdruck aus VEB. Carl Zeiss Jene Nachrichten, 4, 1, 1956.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНИЛИНА И БУРБОНАЛА В КОНФЕТАХ СПЕКТРОФОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Л. Равац

Из водного раствора ванилинового сахара конфет спектрофотометрическим методом непосредственно определяется ванилин и бурбонал. Ванилин и бурбонал в водном растворе при 230 мм длине волны показывает максимум экстинкции. Измерения производим на этой длине волны. Разработанным методом сравнивая соответствующих данных удалось нам определить ещё 0,1 мг ванилина в 100 мл сахарном растворе.

BESTIMMUNG VON VANILLIN UND BOURBONAL IN ZUCKERLN MIT SPEKTROPHOTOMETRISCHER METHODE

L. Ravasz

In den wässrigen Lösungen von Vanillinzucker oder Zuckerln können Vanillin und Bourbonal mit spektrophotometrischer Methode unmittelbar bestimmt werden. In wässriger Lösung weist sowohl Vanillin, wie auch Bourbonal bei einer Wellenlänge von 230 mm ein Extinktionsmaximum auf. Die Messungen werden bei dieser Wellenlänge durchgeführt. Mit der ausgearbeiteten Methode kann im Falle von entsprechenden Vergleichslösungen 0,1 mg Vanillin in 100 ml Zuckerlösung noch bestimmt werden.

DETERMINATION OF VANILLINE AND BOURBONAL IN SWEETMEATS BY A SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

L. Ravasz

Vanilline and bourbonal proved to be directly determinable by a spectrophotometric method in the aqueous solution of sweetmeats or vanilline-sugar. Namely, in an aqueous solution both vanilline and bourbonal show a maximum extinction at a wavelength of 230 nm. Measurements were carried out by the author at this wavelength. On using an adequate reference solution, 0,1 mg vanilline can still be determined in 100 ml of a sugar solution, by means of the evolved method.

DOSAGE DE LA VANILLINE ET DE LA BURBONALE DANS LES BONBONS PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE

L. Ravasz

L'on peut doser directement la vanilline et la burbonale par spectrophotométrie dans la solution aqueuse des bonbons et du sucre vanillé. Dans la solution aqueuse la vanilline et la burbonale présentent un maximum de l'extinction à la longueur d'onde de 230 mm. Les mesurages se font à cette longueur d'onde. En se servant d'une solution comparative convenable l'on peut encore déceler 0,1 mg de vanilline dans 100 ml dans une solution de sucre.

McBEAN D. Mecs., és PITT J. I.:

Duzzasztott aszalt szilva tartósítása műanyagtasakokban

(Preservation of high-moisture prunes in plastic pouches.)

Food Preservat. Quart., 25, 27 1965.

Szerzők szerint száraz aszalt szilva helyett 32–37% nedvességtartalmú duzzasztott aszalt szilva alkalmasabb csemegének és főzési célokra. Az önkiszolgáló boltok különleges eladási körülményei szükségessé tették, hogy az eddigi 4,5 kg-os dobozokba csomagolás helyett az ilyen szilva részére kisebb csomagolási egységeket válasszanak és pedig legcélszerűbben átlátszó műanyagtasakok formájában. Minthogy a műanyagfóliák nem engednek meg minden további nélkül forró töltést, illetve csíramentesítést, szerzőknek egy a különleges körülményekhez alkalmazott munkaeljárást kellett kidolgozni. Az USA-ban kémiai tartósítószerrel (etilén- és propilénoxid, továbbá szorbinsavval) igen jó tapasztalatokra tettek szert, de ilyenket

Ausztráliában felhasználni nem lehet és így egyedüli járható útként csak speciális hőkezelés maradt. Szerzők részletesen írják le kísérleteiket és azok eredményei alapján ismertetik duzzasztott aszalt szilvák tartósításának módját az általuk csomagolásra legalkalmasabbnak talált műanyagtasakokban. Szerintük helyi szükséglet részére, vagyis ha kb. 1^o/₁₀₀-es romlási veszteség elviselhetőnek látszik, elegendő polivinilidén-klorid-(kriovak-) tasakokba forrón töltés. Az aszalt szilvákat vízben 15–25 perces főzéssel a kívánt víztartalomra (32–37%) hozták és újrászennyeződés elkerülése végett gőzzel telt készülékben adagolták, tasakokba töltötték, majd azokat lezárták. Esetleges óvás (reklamáció) megelőzésénéljárték azonban és ez különösen export szempontjából kívánatos, a számbajövő mikroorganizmusok tanulmányozása után kidolgozták a forrón töltést követő gőzzel pasztörözés feltételeit. Az adott esetben különben a leghőállóbb penészgomba az *Aspergillus chevalieri* volt. Minden követelménynek megfelelt,

(Folytatás az 54. oldal n.)