

Gyümölcs-aroma vizsgálatok*

KEVEINÉ PICHLER EMILIA és BLAZOVICH MÁRTA

Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet, Budapest

Érkezett: 1971. április 27.

Az aroma- és így a gyümölcs-aroma-kutatásokban is, a tudomány még elmarad a mindennapi tapasztalat mögött. Az aroma kifejezés alatt általánosságban ízt és illatot együttesen értünk, s e két érzékelés közös kedvező, vagy kedvezőtlen érzete okozza a minta „jó” vagy „kellemetlen” aromáját. Az aroma érzékelése *Moncrieff* (1) szerint a következő: az illatot okozó anyagok molekulái a belélegzett levegővel együtt jutnak az orr érzékeny epitheliumához, ahol adszorbeálódva energiájukat a szagló ideg sejtjeinek adják át. E sejtek az elektromos impulzusokat az agykéregbe továbbítják, ahol az *szag-érzetet* vált ki. Ha nem levegő, hanem pl. víz az ilyen hatást kiváltó molekulák hordozója, *íz-érzet* kialakulásáról beszélünk. A két érzet összetevődéséből alakul ki az *aroma*.

A gyümölcs-aromák objektív, tehát nem érzékszervi vizsgálatával több évtizede foglalkoznak a kutatók, de igazi fejlődésnek ez a tudományág csak a kromatográfia – elsősorban a gáz- és rétegekromatográfia – széles körű elterjedésével indult.

A gyümölcs-aroma téma irodalma olyan nagy, hogy abból időrendi sorrendben csak néhány szerző munkájára hivatkozunk. *Lüthi* (2) cikkeiben részletesen foglalkozik a gyümölcslevelek aroma-anyagainak kinyerésével, koncentráálásával, tisztításával és azonosításával. Az aroma-komponenseket négy csoportba osztja:

1. A specifikus esszenciális aroma-anyagok adják meg a gyümölcs jellegét, ezek az aromakivonatból nem hiányozhatnak.

2. Nem specifikusak azok az aroma-anyagok, amelyek a jellegzetes gyümölcs-aroma komponenseket csak kiegészítik, pl. az acetaldehid.

3. A semleges aroma-anyagok, pl. etilalkohol, melyek jelenlétükkel nem befolyásolják az aroma kialakulást.

4. A nem kívánatos aroma-anyagok, amelyek kimondottan negatív irányban hatnak az aroma kialakulására.

Az alma-, szamóca- és szőlő-aroma összetevőit taglalva, arra a következtetésre jut, hogy az aroma kutatásban döntő jelentőségű az aroma kinyerési módja a gyümölcsből, és lehetőleg változatlan állapotú megtartása.

Drawert (3) alma- és körte-aroma kivonatának vizsgálatánál mutat rá a gázkromatográfias elválasztás jelentőségére. *Mehlitz* és *Gierschner* (4) még tovább mennek és az érzékszervi bírálat mellett a gázkromatográfias elemzési módszert tartják gyümölcslevelek minősítésében döntő fonosságúnak. *Hoover* (5) is a gázkromatográfias technikát tartja a leggyorsabb és legjobb eljárásnak az illó aroma-anyagok vizsgálatában. *Rothe* (6) a következőképpen foglalja össze az „aromaanyagok” definícióját: „Mindazok az illó vegyületek, amelyek igen kis koncentrációban magukban vagy más anyagokkal együttesen valamely élelmiszer jellegzetes aromáját idézik elő, aroma-anyagoknak tekintendők”.

Gyümölcs-aroma vizsgálatokat végeztek továbbá *Kovács* és *Wolf* (7), *McFadden* és munkatársai (8), *Pribela* és *Görner* (9) és *Prillinger* és mtsai (10)

* A MTA Élelmiszertudományi Bizottsága, a MÉTE és a KÉKI közös rendezésében tartott tudományos kollokviumon elhangzott előadás (szerk.).

is. Átfogó és mindenre kiterjedő tanulmányt írt alma-aroma vizsgálatairól *Pompei* (11) is, aki az alma-aroma-sűrítmény gázkromatográfiával szétválasztott aroma-anyagait csoportreakciók után megismételt gázkromatografálási technikával azonosította. *Wucherpfenning* (12) alma-aroma sűrítmények tárolásánál és felhasználásánál támaszkodik a gázkromatográfias aroma-vizsgálatokra.

A felsorolt irodalmi adatok – de eddigi, e területre vonatkozó saját kutatásaink is (*Kevei és Blazovich*, (13); *Kevei*, (14); *Spanyár és mtsai.*, (15); *Spanyár és Kevei*, (16); *Spanyár és mtsai* (17); *Kevei és Blazovich*, (18) – hangsúlyozták a gyümölcs-aroma anyagok kivonásának, koncentrálsának, gáz-, ill. rétegekromatográfias szétválasztásának, valamint az aroma-anyagok minőségi, ill. mennyiségi megítélésének jelentőségét a termékek minősítésében. E kutatások alapján tettük azt a megállapítást, hogy adott kísérleti körülmények és gázkromatográf mellett minden gyümölcsnek jellemző aromakromatogramja van. Ennek alapján nem csupán a gyümölcsből származó termékek nyersanyaga ismerhető fel, de az egyes kromatográfias változásokból a technológiai eljárás módjára, ill. nyersanyagban, vagy a késztermékben mutatkozó változásokra is következtetni lehet.

Jelen munkánkban a gyümölcs-aroma vizsgálatok következő lépéseit vetjük kritikai vizsgálat alá:

- aromakivonás gyümölcslevekből, párlatokból és gyümölcskészítményekből,
- az aromakivonát bepárlása,
- gázkromatográfias aroma-komponens szétválasztás. Egyes aromakomponensek, pl. karbonil-vegyületek rétegekromatográfias vizsgálata,
- az aroma-kromatogramok kiértékelése és az ebből levonható minőségi, ill. mennyiségi következtetések,

– az aroma-anyagok részleges azonosítása.

Aroma-kivonásra négyféle eljárást hasonlítottunk össze:

1. Vízgőzdesztillációs és oldószeres kivonás.
2. Közvetlen oldószeres kivonás.
3. Oldószeres aroma-kivonás folyamatosan működő folyadék-folyadék extrakciós készülékben.

4. Az aroma anyagok kihajtása nitrogéngázzal és kifagyasztása, ill. kondenzáltatása hideg csapdában (hűtőközeg: olvadó jég, valamint acetone-szárász-jég keveréke). Ez az eljárás, melyet *Kovács* (19) leírása alapján végeztünk, kísérleti körülményeink között nem vezetett jó eredményre, ezért részletes ismertetésétől eltekintünk.

1. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

[1.1. A vizsgált gyümölcskészítmények ismertetése]

Vizsgálatainkat egyrészt a Budapesti Konzervgyárban készült málnalével, az üzemi léből laboratóriumban készült málnaszörppel és kereskedelmi forgalomban levő málnadzsémmel végeztük. Másrészt ugyancsak a Budapesti Konzervgyárból kaptuk almalé-, alma-sűrítmény- és az almalé besűrítésénél nyert almapárlat-mintáinkat.

A málnalé refrakciója 11%, a málnaszörpé 69% volt.

A málnaszörp ún. „meleg” eljárással készült: 1000 ml 95 – 98 °C-ra felmelegített málnaléhez 1800 g cukrot adagolunk, ami abban kevergetéssel egy-két óra alatt feloldódik.

A málnadzsém a Kecskeméti Konzervgyár 45 dkg-os, üveges I-osztályú gyártmánya volt.

Az almalé refrakciója 10,0%, a sűrítményé pedig 67,0% volt.

1.2. Kivonási módszerek

1.2.1. Vízgőzdesztillálás és oldószeres kivonás

A módszer elve: A gyümölcsle, vagy megfelelően vízzel felhígított sűrítmény, szörp-, ill. dzsem-minták vízgőzdesztillátumát éter-pentán (2 : 1) oldószerkeverékkel kirázzuk. A kivonatból – víztelenítés után – az oldószert ledesztilláljuk. Az aromasűrítmény végső térfogata 0,5 ml. Ebből az aromasűrítményből 10 μ l mintát *Perkin-Elmer 900* gázkromatográf segítségével kromatografálunk.

Anyagok:

éter p. a.

n-pentán p. a. (ha gázkromatográfiás célokra így sem felel meg, desztillálással tisztítandó. Ilyen esetben a 36–37 °C között átdestilláló frakció kerül felhasználásra)*

nátriumsulfát p. a. vízmentes.

Meghatározás: 250–900 ml gyümölcsleből (sűrítmény esetében eredeti refrakció-értékre visszahígított léből), vagy 900 ml málnaszörpből, ill. 900 g málnadzsem 800 ml vízzel homogenizált elegyből 150–200 ml-t desztillálunk át vízgőzzel. Szedőként 30 ml vizet tartalmazó frakcionáló lombikot alkalmazunk. Ezt a lombikot egy 50 ml éter-pentán (2 : 1) keveréket tartalmazó – G 4-es üveg-szűrővel ellátott – gázmosópalackkal kötjük össze. A vízgőzdesztilláló rendszer zárt, a két szedő edényt (a frakcionáló lombikot és mosópalackot) olvadó jéggel hűtjük. A kapott desztillátumot először az előtétként használt oldószerkeverékkel, majd még kétszer újabb 50–50 ml éter-pentán (2 : 1) keverékkel 10–10 percig összerázzuk. Az oldószeres részeket egyesítve, nátriumsulfáttal megszáritjuk. Ezután az oldószer legnagyobb részét desztilláló berendezésben, 35 °C-os vízfürdőt használva, ledesztilláljuk, majd a visszamaradt, kb. 5–10 ml aromasűrítményt ún. aromaedénykébe (*Spanyár* és mtsai (15) engedjük és nitrogéngáz segítségével megfelelő térfogatra bepároljuk.

Ezt az aromasűrítményt a többi előkészítési eljárásnál kapottakkal *azonos módon dolgozzuk fel.*

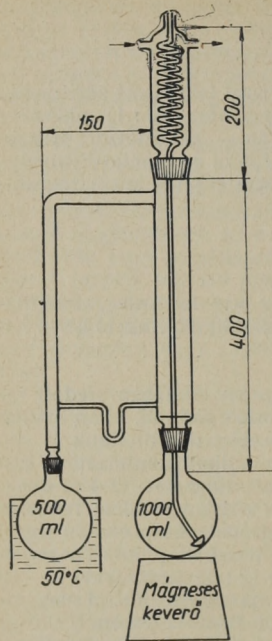
1.2.2. Az aromaanyagok közvetlen oldószeres kivonása

A módszer elve: A gyümölcsle-mintát közvetlenül, a sűrítményt, a szörpöt és a dzsemet megfelelő mennyiségű vízzel hígítás után szobahőmérsékleten éter-pentán (2 : 1)-keverékkel több lépésben választótölcsérben kirázzuk. Az oldószeres kivonatokot egyesítve víztelenítjük, és az oldószer-felesleget az 1.2.1. pont szerint ledesztilláljuk.

Meghatározás: 250 ml gyümölcslevet (esetleg eredeti refrakció-értékre visszahígított sűrítményt), vagy 500 ml málnaszörp és 200 ml víz keverékét, ill. dzsem esetében 45 dkg olyan dzsem-mintát, amelyet előzőleg 500 ml telített NaCl-oldattal turmix gépben homogenizáltunk, háromszor 100 ml éter-pentán (2 : 1) oldószerkeverékkel 10–10 percig kirázzuk. A gyümölcslevet és a vízzel hígított málnaszörpöt egyaránt NaCl-dal felítjük az oldószeres kirázás előtt. A kirázás után a rázótolcsérben szétvált oldószer-részeket a mintáktól elkülönítjük, egyesítjük és vízmentes nátriumsulfáttal megszáritjuk.

Az éter-pentános aromakivonat besűrítése és további feldolgozása olyan, mint az 1.2.1. pontban.

* Minden új pentán tételnél fel kell venni a 150 ml éter-pentán (2:1) oldószerkeverék 0,5 ml-re bepárolt maradékának kromatogramját, mely az oldószer csúscsonk kívül más csúcsot (a vizsgálatnál használt legnagyobb érzékenységnél) nem tartalmazhat.



1. ábra
Folyadék-folyadék extraháló készülék. Az 500 ml-es lombikban az oldószer, az 1000 ml-es lombikban a gyümölcsle van

1.2.3. Aromanyagok közvetlen oldószeres kivonása folyadék-folyadék extrakciós készülékben

A módszer elve: Az aromakivonás elve ugyanaz, mint az 1.2.2. pontban, csak az oldószeres extrakció folyamatos működésű folyadék-folyadék extrakció készülékben történik.

Meghatározás: 900 ml gyümölcslevet, ill. visszahígított sűrítményt, vagy 500 ml málnaszörp és 300 ml víz homogén keverékét 350 ml éter-pentán (2 : 1) oldószerkeverékkel 8 órán keresztül folyadék-folyadék extraháló készülékben extrahálunk (1. ábra).

Az 500 ml-es lombikban levő oldószerkeverék 50 °C-os vízfürdőbe merül, a gyümölcslevet tartalmazó 1000 ml-es lombik tartalmát az átáramló oldószer okozta keverésen kívül mágneses keverővel is mozgatjuk. 8 órai extrahálás után az oldószeranyagot a mintától választótölcsérben választjuk el és – nátriumszulfátos víztelenítés után – az előbbi eljáráshoz hasonlóan besűrítjük.

1.3. A különböző módon nyert aromasűrítmények gázkromatográfiás vizsgálatának körülményei

A különböző előkészítési eljárással kapott, és kb. 1 ml-re bepárolt aromasűrítményt kis, 1,5 ml-es (pipettából készült) 0,1 ml-es beosztású üvegedénykébe öntjük. Hozzáadjuk a megfelelő mennyiségű standard vegyületet, és pontosan 0,5 ml-re bepároljuk. Ebből az oldatból 10 μ l-t kromatografálunk.

Belső standardként feniletilacetát (FEA), ill. fenilpropilacetát (FPA) éter-pentános (2 : 1) oldatát használjuk. *FEA standard készítése:* 2,5 g feniletilacetátot (FEA) 25 ml éter-pentán (2 : 1) oldószerkeverékben feloldunk. Ebből a törzsoldatból 0,05 ml-t adagolunk a 0,5 ml osztófogatú aromasűrítőmennyiséghez. *Fenilpropilacetát (FPA) standardként* 1 g FPA-ot 25 ml éter-pentán (2 : 1) oldószerkeverékben feloldunk és az oldatból 0,1 ml-t adagolunk az aromatörzsoldathoz.

A gázkromatográfiás mérés körülményei:

Készülék: Perkin-Elmer 900

Detektor: kettős, szembekapcsolt FID (lángionizációs detektor)

Oszlop: két darab 3,6 m hosszú, 2 mm átmérőjű rozsdamentes acél S 68 típusú spirálcső

Töltet: 10% Ucon 50 HB 2000 (poli-alkilenglikol) Celite hordozón (szemcse-nagyság: 80–120 mesh)

Hőmérséklet:

oszip: 10 percig 40 °C, utána 4 °C/perc sebességgel fűtve, 125, ill. 130 °C-ig, utána 30 perc tartás 125 °C, ill. 130 °C-on

adagoló tér: 250 °C

detektor: 260 °C

Érzékenység:

R (sáv): 10

A (gyengítés) 128, 64, ill. 32

Vivőgáz: tisztított nitrogén, nyomása 50 psig (kb. 4 atü)

Hidrogéngáz-nyomás: 16 psig (kb. 1,3 atü)

Levegő-nyomás: 46 psig (kb. 3,7 atü)

1.4. Az aroma-kromatogramok kiértékelése és rajzos, ill. vonaldiagramos ábrázolása

Ismeretes, hogy a gázkromatográfia közvetlenül kapott kromatogramok vizuális összehasonlítása gyakran nem ad hű képet. A csúcsok mennyiségi és esetleg minőségi értékelése ugyanis csak a standard vegyület nagyságának és retenció idejének figyelembevételével lehetséges. A valóság minél jobb megközelítésére és a csúcsok mennyiségi értékelésére számos eljárás ismeretes. Ezek megbízhatóságáról, és alkalmazhatóságáról nem alakult ki eddig egységes vélemény.

Kísérleteinkben részben úgy jártunk el, hogy az egyes aromaanyagoknak megfelelő csúcsok területét a standard vegyület csúcsterületének arányában átszámoltuk, majd megfelelően kisebbítve azokat, rajzoltuk be a kiértékelésre kerülő kromatogramokba. Az oldószer csúcsát (0 számú csúcs) csak bejelöltük a rajzba. Az egyes csúcsok nagyságát a csúcshoz szerkesztett háromszög, alap és magasság értékéből adódó terület alapján számítottuk ki. Ez a kiértékelési mód – nagy munkaigényessége mellett – csak tökéletesen szétválasztott csúcsok esetében reális. Olyan csúcsoknál azonban, amelyek csak félig váltak szét a kromatogramon, téves eredményekhez vezethet.

Másik hátránya a csúcsterületek alapján történő ábrázolásnak az, hogy nem lehet a különböző érzékenységgel felvett aromacsúcsokat azonos értékre átrajzolni, mert ha a felvétel legkisebb érzékenységet vennénk alapul, azok a kis csúcsok, amelyek csak nagy érzékenységnél jelentkezték, nem is látszanának. Ellenben, ha a felvétel legnagyobb érzékenységre akarnánk az összes csúcsterüle-

tet átszámítani, az úgyis nagy csúcsokat mutató, és a kromatogram elején egymáshoz igen közel levő aromakomponensek olyan nagyok lennének, hogy a csúcsok egymást eltakarnák.

Az egyes aromakivonási eljárások könnyebb és áttekinthetőbb összehasonlítása érdekében megkíséreltük a csúcsterületek helyett a *csúcsmagasságok ábrázolását*.

Ilyen kromatogram ábrázolással a gyümölcsaroma irodalomban több helyen is találkozhatunk (*Drawert*, (3); *Prillinger* és mtsai., (10); *Kovács*, (19)). Az irodalmi adatok áttanulmányozása után a következő megfontolások alapján térünk át erre a kiértékelési módra:

Helyesen megválasztott kísérleti körülmények között, *hőmérséklet programozással felvett kromatogramon* az aromakomponensek legnagyobb része szimmetrikus, hegyes csúcsokat mutat. Ilyen csúcsoknál – bizonyos koncentrációhatárok között – a csúcsmagasságok éppúgy az illető anyag mennyiségének függvényei, mint a csúcsok alatti terület.

Ideális esetben, ha a csúcsok tökéletesen szétválnak, mind a csúcsmagasságok, mind a csúcsterületek mérése keresztülvihető. Ha azonban két anyag retenciós ideje között még 1 perc különbség sincs és csak a csúcsmaximumok válnak szét, de alapjuk egymásba folyik, a csúcsok alatti területek mérése lehetetlen, míg magasságukat pontosan meg lehet mérni. A területszámításoknál a kromatogram csúcsoknak mint háromszögeknek mértük le az alapját és magasságát, de a háromszögek alapjának megmérése, éppen az előbb említettek alapján, nem minden csúcs esetében valósítható meg kifogástalanul. Ellenben a csúcsmagasságok megmérése – egyetlen alapvonal meghúzása mellett – megfelelő érzékenység-változtatások alkalmazásával, minden esetben keresztülvihető.

A csúcsterületek és csúcsmagasságok mérése ideális esetben kb. azonos hibával végezhető el. Bizonyításként egy standard vegyület (fenilacetát) azonos mennyiségét (200 μg) 26 ismétlésben kromatografáltuk azonos körülmények között.

A kromatogram csúcsok területét és magasságát megmérve, azokból a következő szórási és rel. hiba értékeket számítottuk ki:

	\bar{x}	s	v%
Terület:	13,3 cm ²	$\pm 2,57$ cm ²	19,3
Magasság:	9,2 cm	$\pm 1,74$ cm	18,9

\bar{x} = átlagérték

s = szórás

v = rel. hiba

Mind ezek alapján megállapíthatjuk, hogy a kromatogramok kiértékelésénél az egyes csúcsok magasságát – ismert módon, a standard anyag csúcsmagasságának arányában átszámítva – vonaldiagramok alakjában is lehet ábrázolni.

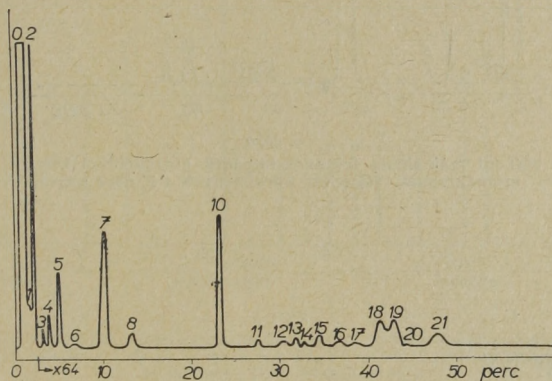
A bemért aroma-kivonat azonos érzékenységre átszámított csúcsmagasságainak a diagramban egy-egy függőleges vonal felel meg. A vonalak hosszúsága egyenlő a csúcsmagasságukkal, amelyeket a retenciós idők megjelölésével ábrázolunk. Az oldószer csúcsmagasságát nem vesszük figyelembe (ez az első, szagotott vonal), a többi csúcsnál, ha azok magassága a 20 cm-t meghaladja, a beírt számérték jelzi magasságukat. A 20 cm-nél kisebb csúcsok magassága a diagramból közvetlenül leolvasható.

2. EREDMÉNYEK ÉS KÖVETKEZTETÉSEK

2.1. A kiértékelt aroma-kromatogramokból levonható következtetések

A három aromakivonási módszer összehasonlítása mintacsoportonként (gyümölcslé, szörp vagy sűrítmény és dzsem) a legszembetűnőbb.

Először gyümölcslé – málnalé – mintánk kombinált vízgőzdesztillációs, közvetlen oldószeres és folyamatos üzemű folyadék-folyadék extrakciós eljárással nyert aromakivonatának aromaképét mutatjuk be rajzon és vonaldiagramon a 2–7. ábrákon.



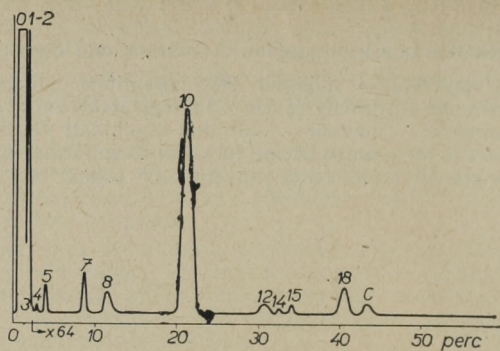
2. ábra

900 ml málnaléből vízgőzdesztillációs és oldószeres kirázással nyert aromakivonat. Aromasűrítmény: 0,5 ml, ebből 10 μ l-t kromatografálunk. Érzékenység: R = 10, A = 64. Kromatografálás: 10 percig 40 °C, program: 4°/perc 130 °C-ig, tartás: 130 °C-on 20–25 perc. 0-val az oldószeret, 1–22 számokkal a málnaaroma csúcsokat jelöltük



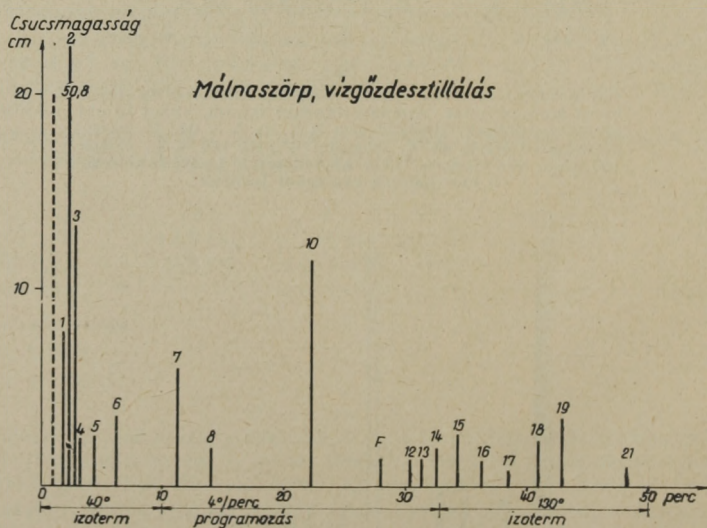
3. ábra

250 ml málnaléből közvetlen oldószeres kirázással nyert aromakivonat. Kísérleti körülmények a 2. ábra szerint



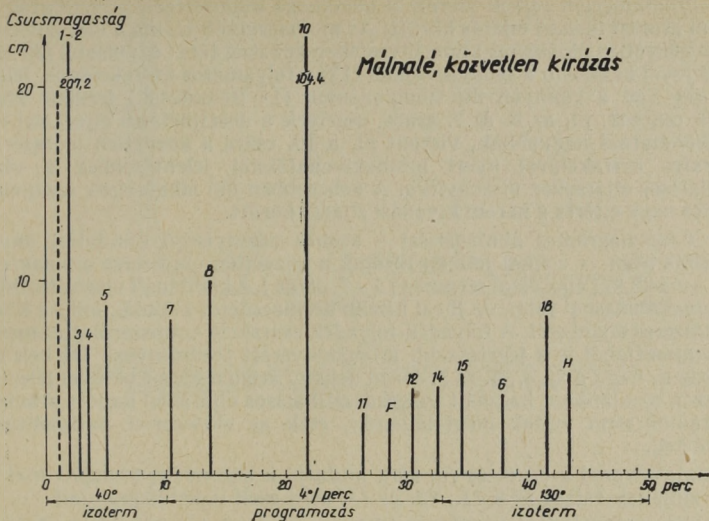
4. ábra

900 ml málnaléből folyadék-folyadék extrakcióval készült aromakivonat. Kísérleti körülmények a 2. ábra szerint



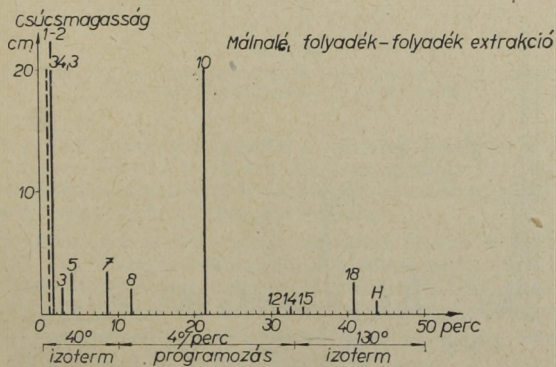
5. ábra

Málnaléből vizgőzdesztillációs és oldószeres kirázással nyert aromakivonat vonaldiagramja. Aromasűrítvény: 0,5 ml, ebből 10 μ l-t kromatografálunk. A csúcsmagasságok $R = 10$ és $A = 64$ érzékenységre és 1000 ml málnalére átszámítottak. Kromatografálás: 10 percig 40 °C, program: 4°/perc 130 °C-ig, tartás 130 °C-on 20–25 perc. Szaggatott vonallal az oldószert, folytonos vonallal (1–21 szám) az aromacsúcsokat jelöltük



6. ábra

Málnaléből közvetlen oldószeres kirázással nyert aromakivonat vonaldiagramja
Kísérleti körülmények az 5. ábra szerint. (A betűvel jelölt aromacsúcsok az 5. ábrán nem fordultak elő)



7. ábra

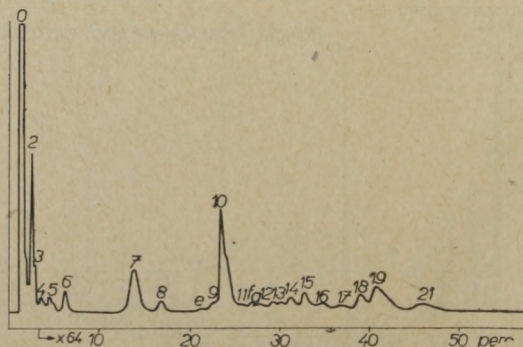
Málnalé folyadék-folyadék extrakcióval készült aromakivonatának vonaldiagramja
Kísérleti körülmények az 5. ábra szerint. (A betűvel jelölt aromacsúcsok az 5. ábrán nem fordultak elő)

A kromatogram rajzok szerint a következő különbségek állapíthatók meg a három aromakivonási eljárás között: Az aromacsúcsok száma a vízgőzdesztillációs és közvetlen oldószeres kivonás esetében kevéssel tér el egymástól (20 és 16), de már jóval kevesebb a csúcsok száma (13) a folyamatos extrakciónál. Jelentős különbség van a könnyen illó komponensek (1–10 csúcsok) területe között. Vannak csúcsok, pl. az 5. és 7. csúcs, amelyek a desztillációs eljárással nyert aromakivonatonál nagyobbak, viszont pl. a 10. csúcs a közvetlen oldószeres és folyamatos extrakcióval nyert aromakivonatoknál jelentősebbek a vízgőzdesztillációs eljáráshoz viszonyítva. A nehezebben illó alkatrészek szempontjából nincs eltérés a három kivonási eljárás között.

A vonaldiagramos ábrázolással – azonos mennyiségű kiindulási anyagra átszámítás után – sokkal jobban kitűnik a közvetlen oldószeres aromakivonás előnye a másik két eljárással szemben (5–7. ábrák). A kombinált vízgőzdesztillációs aromakivonásnál több, de jóval kisebb aromacsúcsot kapunk, mint a közvetlen oldószeres eljárásnál. A folyadék-folyadék extrakció számszerűleg és mennyiség szempontjából is a legrosszabb aromakinyerést eredményezi. Itt kell megjegyeznünk, hogy a 3., 4., 6. és 7. ábrán néhány aromacsúcsot betűvel jeleztünk, mert azok az alapként használt vízgőzdesztillációs eljárással kapott aromakromatogramon nem voltak megtalálhatók, csak az oldószerrel extraháltakban jelentkeztek.

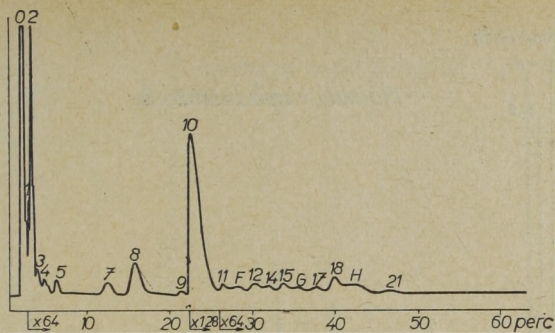
Málnaszörpnél a 8., 9. és 10. ábra mutatja a háromféle aromakivonat kromatogramjának rajzát és a 11., 12. és 13. ábra ezek vonaldiagramjait.

Ennél a mintánál a vízgőzdesztillációs, valamint a közvetlen oldószeres aromakivonásos módszerrel kapott kromatogramok rajza nagyon hasonló egymáshoz. Csúcsszám tekintetében ugyan az előbbi a gazdagabb 23 aroma-komponenssel, a közvetlen oldószeres kivonat 19 anyagával szemben, de kromatogramképük a folyadék-folyadék extrakciós eljárással kapottól jobban különbözik, mint egymástól, mert ez utóbbi csúcsszám és csúcsterület szempontjából is a leggyengébbnek bizonyult a három eljárás közül. Kivételt csak a 10. csúcs képez, amely éppen a harmadik eljárásnál a legnagyobb.



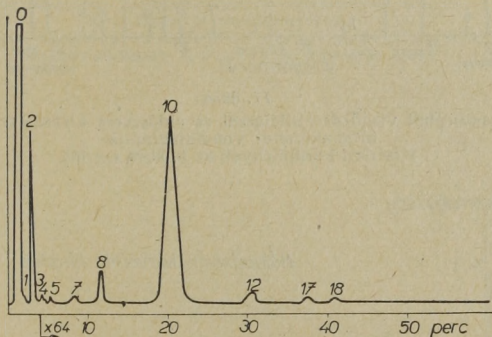
8. ábra

2×900 ml málnaszörpből vízgőzdesztillálással és oldószeres kirázással nyert aromakivonat Kísérleti körülmények a 2. ábra szerint



9. ábra

250 ml málnaléből készült málnaszörp közvetlen oldószeres kirázással nyert aromakivonat Kísérleti körülmények a 2. ábra szerint



10. ábra

600 g málnaszörpből folyadék-folyadék extrakcióval nyert aromakivonat Kísérleti körülmények a 2. ábra szerint

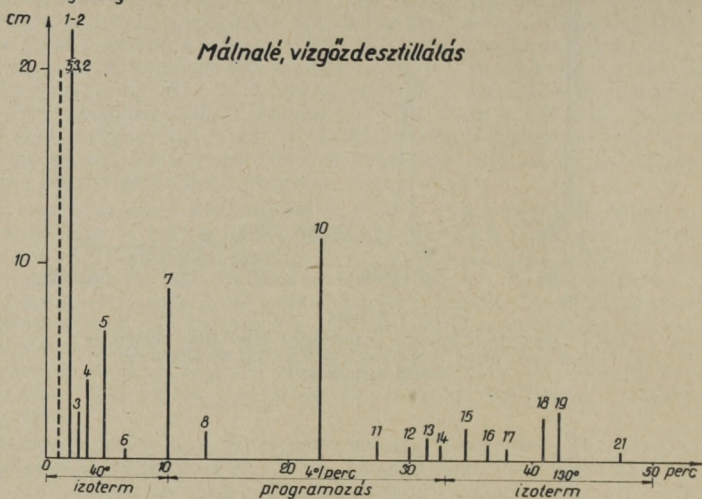
Vonaldiagramos ábrázolásban ennél a mintánál is kitűnik a közvetlen oldószeres aromakivonás előnye a másik két eljárással szemben (11., 12. és 13. ábrák). A közvetlen kirázásos aromakinyerés minőségileg és mennyiségileg is jobb aromakivonatot eredményez, mint a másik két módszer.

Darabos állományú és sok cukrot, valamint pektint is tartalmazó málnadzsem esetében csak a vízgőzdesztillálásos, valamint a közvetlen oldószeres aromakivonást hasonlítottuk össze, mert ilyen konzisztenciájú mintát az ismertett folyamatos működésű extraháló készülékben nem lehet feldolgozni.

A málnadzsem kromatogram-rajzát a 14. és 15. ábrán, ugyanezek vonaldiagramját pedig a 16. és 17. ábrán mutatjuk be.

Bár ez a minta különböző technológiai műveleteken átesett, hőkezelt készítmény, s ezért meglehetősen aromaszegény, mégis megállapítható, hogy itt jobb eredményt ad a vízgőzdesztillálásos aromakivonás, mint a közvetlen oldó-

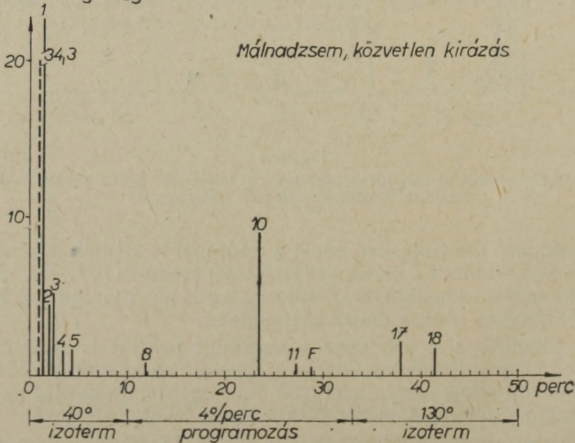
Csúcsmagasság



11. ábra

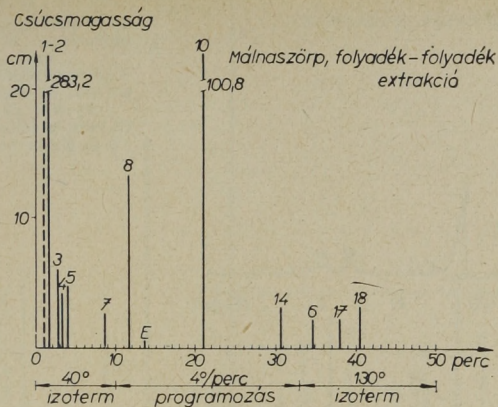
Málnaszörpből vízgőzdesztillálással és oldószeres kirázással nyert aromakivonat vonaldiagramja
Kísérleti körülmények az 5. ábra szerint

Csúcsmagasság



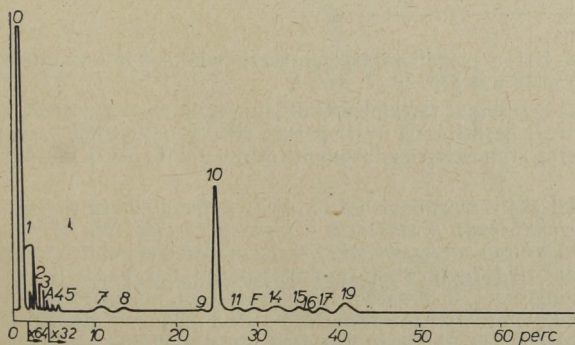
12. ábra

Málnaszörp közvetlen oldószeres kirázással nyert aromakivonatának vonaldiagramja
Kísérleti körülmények az 5. ábra szerint. (A betűvel jelölt aromacsúcsok az 5. ábrán nem fordultak elő)



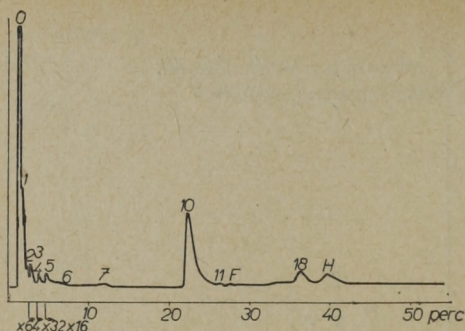
13. ábra

Málnaszörpből folyadék-folyadék extrakcióval készült aromakivonat vonaldiagramja
 Kísérleti körülmények az 5. ábra szerint. (A betűvel jelzett aromacsúcsok az 5. ábrán nem fordultak elő)



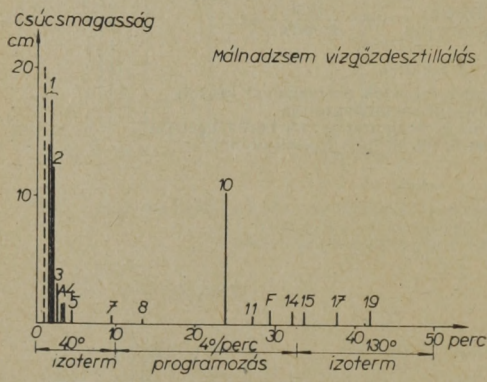
14. ábra

900 g málnadzsemből vízgőzdesztillálással és oldószeres kirázással nyert aromakivonat
 Kísérleti körülmények a 2. ábra szerint, de érzékenység:
 R = 10 és A = 64, ill. 32. (A betűvel jelzett aromacsúcsok a 2. ábrán nem szerepeltek)



15. ábra

450 g málnadzsomból közvetlen oldószeres kirázással nyert aromakivonat
Kísérleti körülmények a 2. ábra szerint, de érzékenység: $R = 10$ és $A = 64, 32$, ill. 16.
(A betűvel jelzett aromacsúcsok a 2. ábrán nem szerepeltek)



16. ábra

Málnadzsemből vizsgódesztillálással és oldószeres kirázással nyert aromakivonat vonaldiagramja
Kísérleti körülmények az 5. ábra szerint, de a csúcsmagasságokat itt 1000 g, málnadzsemre számítottuk át. Érzékenység: $R = 10$ és $A = 32$

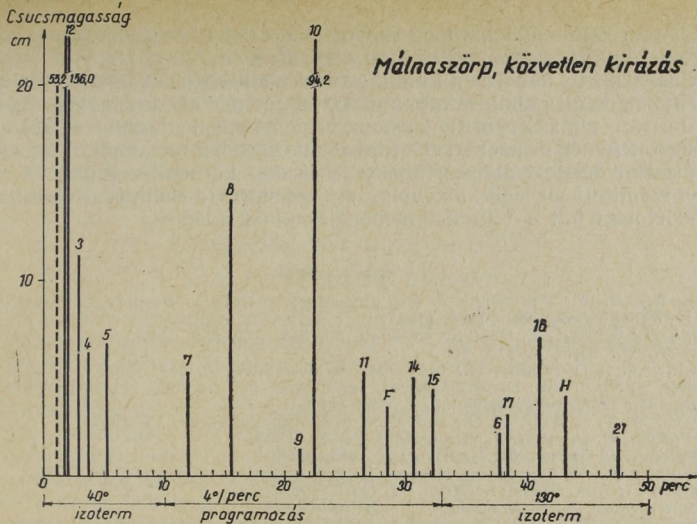
szeres eljárás. Ezt a megállapítást támasztja alá a két kromatogram vonaldiagramos ábrázolása is (16. és 17. ábra).

Más gyümölcsaromát tartalmazó mintáknál, pl. almálé, visszahígított almasűrítmény, almálé besűrítésnél nyert párlat, stb., a málnaléhez hasonlóan a közvetlen oldószeres aromakivonás bizonyult célravezetőbbnek a másik két eljárás szemben.

Összefoglalásként megállapíthatjuk, hogy gyümölcslevelek és -szörpök aromaanyagainak legelőkeltebb kivonására – kísérleti körülmények között – közvetlen oldószeres kivonás bizonyult legjobbnak. Ezzel a módszerrel minden folyékony, vizes ill. hig alkoholos oldat (gyümölcsle, gyümölcspárlat, bor, borpárlat, pálinka, stb.) vagy vízzel felhígítható, nem darabos készítmény (pl. málnaszörp) aromaanyagai könnyen, jól elkülöníthetők és koncentrálnak a megadott eljárás szerint.

Olyan nagy cukor- és pektintartalmú gyümölcskészítményeknél, amelyek darabos állományúak (pl. málnadzsem), a közvetlen oldószeres kirázás nem célravezető aromakinyerési eljárás. Ilyen mintáknál megfelelő aromakivonatot csak vizsgódesztillációs eljárás segítségével kaphatunk.

Az általunk használt készülékben történő folyadék-folyadék extrakcióval nem értünk el megfelelő eredményeket.

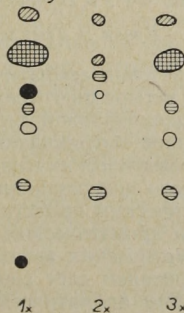


17. ábra

Málnadzsemből közvetlen oldószeres kirázással nyert aromakivonat vonaldiagramja
Kísérleti körülmények az 5. és a 16. ábra szerint

1. Almalé IV.
2. Sűrítmény IV.
3. Párlattal visszahígított sűrítmény

- ▨ sárga
- ▩ vörös barna
- ▤ lilás-kék
- rózsaszín
- barna



18. ábra

Almalé, almasűrítmény és párlatával dúsított almasűrítmény illó karbonilvegyületeiből nyert DNPH-származékok réteg kromatográfiaszétválasztása. A foltok előhívása alkoholos nátriumhidroxid oldattal történt

2.2 Az aromaanyagok részleges azonosítása

Modell vegyületek hiányában, az aromaanyagok csoportreakciók alapján történő azonosítása céljából, rétegkromatográfiaszétválasztással próbáltuk meghatározni az almalé illó karbonilvegyületeit [Kevei és Blazovich, (18)]. E karbonilvegyületek dinitrofenilhidrazin (DNPH)-származékai rétegkromatográfiaszétválasztva, jelentős eltérést mutattak az *almalé*, az *almasűrítmény* és az olyan almasűrítmény esetében, melyet a desztilláláskor felfogott aromapárlattal dúsítottak.

E három minta illó karbonil-vegyületeinek DNPH-származékait mutatja rétegmikrográfiai szétválasztás után a 18. ábra.

Néhány, a friss almálében kimutatott karbonil-vegyület teljesen hiányzik a sűrítmenyből, de újra kimutatható a párlattal dúsított készítményben. Ez a párlattal dúsított almasűrítmeny karbonil-vegyületekben dúsabb a közönséges üzemi sűrítmenynél, de nem éri el a friss almálé karbonil-tartalmát. A friss almálé és a párlattal dúsított almasűrítmeny jellegzetes karbonil-vegyülete – frontvonalától számított második, alkoholos nátriumhidroxid-előhívóval vörösbarnára színeződött nagy folt – telítetlen monokarbonilnak adódott.

I R O D A L O M

- (1) Moncrieff, R. W.: The chemistry and physiology of flavors. Wesport, Connecticut. The AVI Publishing Co., Inc. 7–8. (1967).
- (2) Lüthi, H.: Schweiz, Z. Obst u. Weinbau, 67, 513, 537, 559, 1958.
- (3) Drawert, F.: Vitis, 3, 115, 1962.
- (4) Mehlitz, A. és Gierschner, H.: Ind. Obst Gemüseverw., 48, 217, 1963.
- (5) Hoover, S. R.: J. Am. Dietet. Ass., 43, 19, 1963.
- (6) Rothe, M.: Ernährungsforschung, 7, 639, 1963.
- (7) Kovács, A. S. és Wolf, H. O.: Ind. Obst u. Gemüseverw., 49, 53, 1964.
- (8) McFadden, R. és mtsai: J. Chromatog., 18, 10, 1965.
- (9) Pribela, A. és Görner, F.: Nahrung, 12, 243, 1968.
- (10) Prillinger, F., Madner, A. és Kovács, J.: Mitt. Klosterneuburg, 18, 98, 1968.
- (11) Pompei, C.: Ann. Technol. Agric., 17, (1) 5, 1968.
- (12) Wucherpfnennig, K. és Brethauer, G.: Confructa, 15, 21, 1970.
- (13) Kevei, E. és Blazovich, M.: Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet Közleményei, III, 13, 1963.
- (14) Kevei E.: Konzerv- és Paprikaipar, 12, 128, 1964.
- (15) Spanyol, P., Kevei, E. és Blazovich, M.: Ind. Alim. Agric., 81, 1063, 1964.
- (16) Spanyol P. és Kevei E.: Élelmezési Ipar, 19, 12, 1965.
- (17) Spanyol P., Kevei E. és Szárföldi I.: Konzerv- és Paprikaipar, 14, 226, 1966.
- (18) Kevei E. és Blazovich M.: Élelmiszertudomány, 4, 1. 95 1970.
- (19) Kovács J.: Élelmiszertudomány, 3, 69, 1969.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФРУКТОВЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Кэви Э. Пухлер и М. Блазович

Авторы для извлечения ароматических веществ из фруктовых соков и изделий, сравнивали четыре подготовительных способов извлечения:

1. Извлечение водянопаровой дистилляцией и растворителем;
2. Непосредственное вытряхивание растворителем;
3. Извлечение ароматических веществ растворителем помощью непрерывно действующего экстракционного прибора жидкость – жидкость;
4. Выгон ароматических веществ помощью азотного газа, а потом извлечение из газа ароматических веществ „холодным осаждением”.

Извлечение ароматических веществ водянопаровой дистилляцией и вытряхиванием растворителем даёт соответствующее результаты если хотим определить содержание ароматических веществ образцов кускообразной консистенции, которые кроме сахара содержат и значительное количество пектина, как например варенье. Для всех трюгих фруктовых соков и -изделий (сок, конденсат, дестилат и т. п.) более подходящим является метод непосредственного извлечения ароматических веществ растворителем, так как и по доказательству данных хроматограммы (рисунки и линейные диаграммы) извлечение ароматических веществ этими способами является более совершенным.

Другие два способы не принесли хороши результаты.

Для оценки аромахроматограмм, кроме измерения пиковых зон и хроматографических рисунков основывающихся на соответствующих перерасчё-

тах, применяли линейное диаграммное изображение, которое на основании точнее измеримых пиковых высот при пиковых зонах точнее оценивает ароматическое вещество. На основании исправленных потолков (высоты пика) — после пересчёта на идентичную чувствительность и исходный материал — лучше и быстрее возможно сравнить экстракты аромата.

Для частичной идентификации компонентов фруктовых ароматических веществ возможно применять разделение гидразонов летучих карбонильных соединений слоистой хроматографии.

VERSUCHE MIT OBST-AROMA

K. E. Pichler und M. Blazovich

Die Verfasser verglichen viererlei vorbereitende Verfahren zur Extraktion von Aromasubstanzen aus Fruchtsäften und Fruchterzeugnissen miteinander:

1. Wasserdampfdestillation und Lösungsmittelextraktion
2. Unmittelbare Extraktion mit Lösungsmitteln
3. Aroma-Extraktion mit Lösungsmitteln in ununterbrochen extrahierendem Flüssigkeits-Flüssigkeits Apparat
4. Austreibung von Aromasubstanzen vermittels Stickstoffgas, hierauf Gewinnung der Aromen aus dem Gas mit „kalten Fallen“.

Die Versuche führten zu folgenden Ergebnissen:

Aromaextraktion mit *Wasserdampfdestillation* und *Ausschüttelung* mit *Lösungsmitteln* liefert entsprechende Resultate, wenn wir den Aromagehalt von Proben festerer Konsistenz, neben Zucker auch viel Pektin enthaltend, z. B. von Jam-en zu bestimmen wünschen.

In Falle aller anderer Fruchtsäfte und Erzeugnisse (Syrup, Konzentrat, Destillat usw.) ist die *unmittelbare Extraktion mit Lösungsmitteln* vorteilhafter anwendbar, denn mit dieser Methode kann die Aroma-Extraktion — wie aus den Chromatogramm-Abbildungen (Zeichnungen und Strichdiagrammen) ersichtlich — vollkommener durchgeführt werden.

Die anderen beiden Verfahren führten zu keinem guten Resultat. Zur Auswertung der Aromachromatogramme verwendeten sie neben auf Messung und entsprechender Umrechnung der Gipfelflächen beruhenden *Chromatogrammzeichnungen* die *Abbildungsweise mit Strichdiagrammen*, welche die Aromasubstanzen aufgrund von Gipfelhöhen — genauer messbar als Gipfelflächen — wertet. Aufgrund der korrigierten Gipfelhöhen kann man — nach Umrechnung auf identische Sensibilität und Ausgangssubstanz — die Aromaextrakte miteinander besser und schneller vergleichen.

Die dünnenschichtchromatographische Trennung der Hydrazone der flüchtigen Carbonyl-Verbindungen kann man zur teilweisen Identifizierung der Obstaroma-Komponenten verwerten.

INVESTIGATION OF FRUIT AROMAS

E. Kevei Pichler and M. Blazovich

Four different methods for the extraction of the aroma substances of fruit juices and fruit products have been subjected to a comparative investigation:

1. Extraction by steam distillation and by solvents
2. Direct extraction by shaking with solvents
3. Solvent extraction of aroma substances in a continuously operated liquid-liquid extractor
4. Removal of the aroma substances by means of nitrogen gas, and separation of the aroma substances by "cold traps".

The experiments gave the following results.

The extraction of aroma substances by *steam distillation* and by *shajking with solvents* affords favourable results if the aroma content of products of a lumpy nature such as jams which contain much pectin in addition to sucrose is to be determined.

In the case of all other products (fruit juices and fruit products, syrups, concentrates, distillates etc.), the *direct extraction of aroma substances by solvents* is the best extraction procedure since the extraction of aroma substances is more complete, as proved by the chromatogram figures (drawings and line diagrams).

The other two methods did not give good results.

For the evaluation of aroma chromatograms, besides the *chromatogram* drawings based on the measurement of the peak areas and on their appropriate calculation, the *line diagram presentation* was applied which evaluates the aroma substances on the basis of the peak heights which can be measured more exactly than the peak areas. On the basis of the corrected peak heights, after converting the data into those of identical sensitivity and identical initial substance, the comparison of aroma extracts can be carried out better and quicker.

For the partial identification of the components of fruit aroma, the separation of the hydrazones of the volatile carbonyl compounds by thin layer chromatography is suitable.

ETUDE DES AROMES DE FRUITS

E. Kevei-Pichler et M. Blazovich

Les auteurs ont comparé quatre méthodes d'extraction d'aromes à partir de jus et d'autres produits de fruits:

1. Extraction par distillation à vapeur et par solvants,
2. Extraction directe à solvants par secouement,
3. Extraction d'aromes par solvants dans un appareil continu d'extraction liquide-liquide,
4. Expulsion des aromes avec du gaz d'azote, suivie de leur récupération en vertu des "pièges de froid,,.

Les expériences ont mené aux résultats suivants:

L'extraction des aromes par distillation à vapeur et par secouement avec des solvants donne des résultats convenables s'il s'agit de déterminer la teneur en aromes de substances en morceaux qui contiennent hors du sucre beaucoup de pectine, comme le sont, p.e. les confitures.

Dans le cas de tous les jus ou autres produits de fruits (sirops, concentrés, distillats, etc.) *l'extraction directe par solvants* est plus avantageuse, puisqu'elle assure — comme le montrent aussi les chromatogrammes — la plus parfaite extraction des aromes.

Les deux autres procédés ne menaient pas à de bons résultats.

Afin d'évaluer les chromatogrammes des aromes, on s'est servi — hors des dessins chromatographiques se basant sur le mesurage et la conversion des aires des peaks — de la représentation des diagrammes en lignes, qui permettent l'évaluation des aromes non à partir des aires des peaks, mais à partir de leurs hauteurs qui se font mesurer plus exactement. A partir des hauteurs des peaks, on peut — après conversion à sensibilité et matière originale identiques — comparer les extraits d'aromes plus vite et mieux.

Pour l'identification partielle des composantes des aromes de fruits on peut utiliser la séparation à chromatographie en couches minces des hydrazones des composés carbonyliques volatils.