

Fűszer oleorezinek acetontartalmának gázkromatográfiás meghatározása

ÖRSI FERENC

Budapesti Műszaki Egyetem Élelmiszerkémia Tanszék

Érkezett: 1972. december 5.

Az élelmiszerek minősítésével megbízott vegyész-mérnökök munkáját évről-évre nehezebbé teszi az élelmiszerek elkészítésénél felhasznált adalék- és segédanyagok számának növekedése. Az adalékanyagokat rendszerint igen kis koncentrációban alkalmazzák és a segédanyagok maradványait (növényvédőszer, oldószer, stb.) is igen kis koncentrációban kell kimutatni és meghatározni. Az ellenőrzés azonban nem felesleges, mert ezek túladagolása vagy veszélyes mennyiségű maradványa hosszabb-rövidebb idő után a fogyasztók egészségét károsítja.

A fűszer oleorezinek gyártásának hazánkban alkalmazott segédanyaga az acetone, amellyel a fűszernövényből vagy terméséből az illóolajat és színezőanyagokat extrahálják (1). Az extraktból ezután az acetont vákuumdesztillációval eltávolítják. Az acetone-mentesítés mértéke függ a fűszernövény fajtájától, az illóolajai forráspontjától és vízben való oldhatóságától, illetve az extrahált hasznos komponensek hőérzékenységtől.

Ezen tényezők miatt az acetontartalom gyakran 0,5%-ot is elér, de kedvező esetben (pl. paprika-oleorezin esetén) a szigorú nemzetközi előírásoknak (2) megfelelő 30 ppm alatti acetontartalom is biztosítható. Az acetonszint engedélyezésének természetesen figyelemmel kell lenni az oleorezin felhasználás módjára és mértékére is.

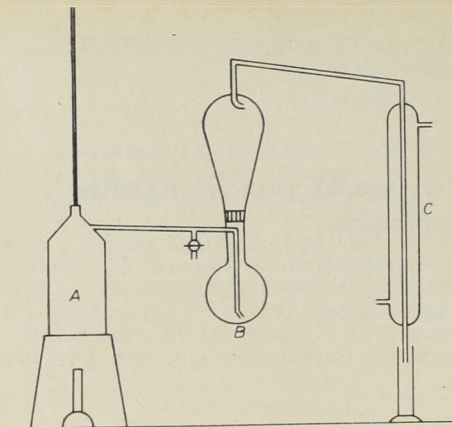
Az előírt határértékeknek természetesen csak akkor van értelme, ha a maradék oldószer még az előírt határérték alatt is biztonságosan meghatározható, ami jelen esetben érzékeny analitikai módszert igényel.

Oleorezinek oldószertartalmának meghatározásával az utóbbi időben számos közlemény foglalkozott, a vizsgálatok azonban elsősorban az acetonnal veszélyesebb klórozott szénhidrogének vizsgálatára terjedtek ki (3, 4, 5).

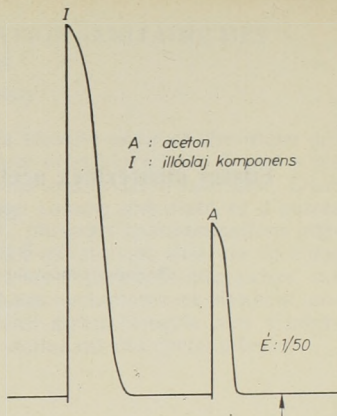
Korábban Todd (6) módszerét módosítva érzékeny gázkromatográfiás módszert dolgoztam ki paprika oleorezin acetontartalmának meghatározására (7). A meghatározás azon alapszik, hogy az acetont vízgőzdesztillációval izoláltam és a mért térfogatú vízgőzdesztillátumban az acetone koncentrációját gázkromatográfiával határoztam meg.

Jelen vizsgálataim célja az volt, hogy egyéb hazai gyártású fűszeroleorezinek acetontartalmának meghatározására a fenti módszert alkalmazzam, esetleges zavaró tényezők hatását megvizsgáljam.

A fűszer oleorezin mintákat a Kalocsavidéki Fűszerpaprika Vállalat bocsátotta rendelkezésemre.



1. ábra. Vízgőzdesztilláló berendezés az aceton izolálására fűszer oleorezinekből



2. ábra. Oleorezin vízgőzdesztillátum integrál gázkromatogramja

Kísérleti rész

Az aceton izolálása

A fűszer oleorezinekből az acetont vízgőzdesztilláció segítségével az 1. ábrán bemutatott berendezésben izoláltam. Az ábrán bemutatott vízgőzdesztilláló berendezés „B” jelű 500 cm³ térfogatú csiszolatos gömblombikjába 50,0 g oleorezin mintát, 50 cm³ desztillált vizet és 1 g nátriumsulfátot mértem be. Az „A” jelű kazánban fejlesztett vízgőz befűvése közben desztilláltam és a „B” jelű lombikból távozó gőzöket a „C” jelű csapvízzel hűtött hűtőben kondenzáltam és a szedőként alkalmazott 20 cm-es mérőhengerben fogtam fel. Az „A” vízgőz kazán fűtését úgy irányítottam, hogy 15,0 cm³ desztillátum kb. 20 perc alatt gyűlt össze. A desztillátum térfogatát a felülúszó illóolaj fázis és a vizes alsó fázis határán olvastam le.

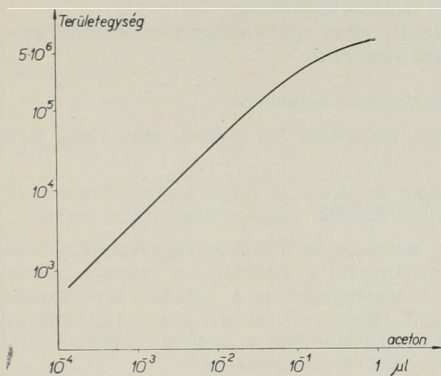
A vizes fázist 25 cm-es választótölcsérben elválasztottam és ebben az aceton koncentrációját gázkromatográfiásan határoztam meg.

Az aceton koncentráció meghatározása

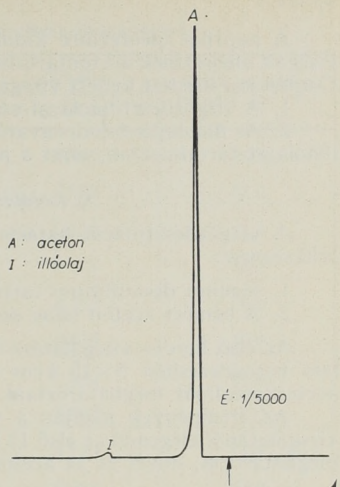
Az illóolajrészttől elválasztott desztillátum acetontartalmát CHROM 3-1KZ (Laboratóriumi Berendezések, Prága) gázkromatográf segítségével határoztam meg.

Zimmermann gyártmányú (0,1 μ l pontossággal beállítható) fecskendővel az acetontartalomtól függően 1–20 μ l-t juttattam be a 180–200 C°-ra felmelegített kolonnafejbe és az aceton elválasztását a következő jellemző paraméterekkel végeztem:

Kolonna mérete:	1200 \times 6 mm, rozsdamentes acél
Szilárd hordozó:	szilánózott Kieselgur 0,2–0,3 mm átmérővel (Merck gyártmány)
Stacioner fázis:	2% polietilén-glikol adipát
Hordozógáz:	65 cm ³ N ₂ /perc
Kolonna hőmérséklet:	60 C°
Detektor:	Lángionizációs (50 cm ³ H ₂ /perc + 600 cm ³ O ₂ /perc)



3. ábra. Összefüggés a gázkromatográfba fecskendezett desztillátum acetontartalma és az integrálkromatogramról leolvasott területmérés szám között



4. ábra. 3,8% acetont tartalmazó Bazsalikom oleorezin minta vizgöz desztillátumának normál (nem integrál) gázkromatogramja

A detektor jelét a készülékhez tartozó elektronikus integrátoron keresztül vezettem a regisztráló berendezésbe és így a csúcsok helyett integrálkromatogramot regisztráltam. Az integrálkromatogramon, amelyet a 2. ábrán mutatok be, a csúcsok helyén olyan görbék vannak, amelyek maximális magassága a normál elució kromatogramon található csúcs alatti terület mérőszámával arányos.

Az integrálkromatogram felhasználásával végzett kvantitatív értékelés nagymértékben függetlenítette a meghatározás pontosságát a változó paraméterektől: mint a kolonnafej hőmérséklete, a hordozógáz áramlási sebessége és a termosztát hőmérséklete stb.

Az integrálkromatogramról leolvasható területi mérőszám és az acetontartalom összefüggését a 3. ábra tartalmazza.

Az acetontartalmat a következő képlettel számítottam:

$$\text{Acetontartalom} = 29,7 \frac{A}{B} \text{ súly \%}$$

ahol A = a kalibrációs görbéről leolvasott acetontartalom μl

B = a gázkromatográfba fecskendezett vizgözdesztillátum mennyisége μl .

A 29,7 átszámítási tényező a desztilláció hatékonyságát (80%); az acetontérfogsúly átszámítását, valamint a bemérés és hígítások összesített hatását is figyelembe veszi.

A mérés érzékenysége: 0,04 ppm aceton az oleorezin mintában még kimutatható.

Eredmények

A paprika oleorezinre kidolgozott, előzőkben ismertetett módszer egyéb vizsgált oleorezinek acetontartalmának meghatározására alkalmasnak bizonyult. Csupán két kérdést kellett vizsgálat alá venni:

1. A vízgőzdesztillációval végzett izolálás határfokát;
2. Az illóolajtartalom zavaró hatását, mivel egyéb vizsgált oleorezinek több illóolajat tartalmaztak, mint a paprika oleorezin.

Az izolálás határfokának vizsgálata

A vízgőzdesztilláció határfokának vizsgálata két kérdés eldöntését tette szükségessé:

1. Mennyi desztillátum tartalmazza az oleorezin teljes acetontartalmát?
2. A bemért aceton hány százalékát kapjuk vissza e desztilláció során?

Az első kérdés vizsgálatára 50 g oleorezin mintából az ismertetett desztilláló berendezésben 3×15 kcm desztillátumot gyűjtöttem és minden részlet acetontartalmát meghatároztam. Az eredményeket az 1. táblázat tartalmazza.

Az eredmények alapján a vizsgált fűszer oleorezinek acetontartalmának vizsgálatánál elegendő az első 15 kcm desztillátumban az aceton koncentrációját meghatározni, mivel ez az aceton 98–99%-át tartalmazza.

1. táblázat

Fűszer oleorezinek vízgőzdesztillátumainak acetontartalma

Oleorezin	Desztillátum kcm	Aceton a desztillátumban $\mu\text{l}/\text{kcm}$	Aceton az összes %-ában
Bazsalikom	0–15	89,0	98,66
	15–30	1,2	1,33
	30–45	0,006	0,007
Borsfű	0–15	0,72	99,72
	15–30	0,002	0,28
	30–45	0,001	0,0
Komló	0–15	37,0	99,17
	15–30	0,3	0,80
	30–45	0,1	0,03
Majoranna	0–15	65,0	99,13
	15–30	0,57	0,87
	30–45	0,001	0,0
Paprika	0–15	33,0	98,0
	15–30	0,7	2,0
	30–45	0,0	0,0

A desztillációval kinyerhető aceton mennyiségének meghatározására vízgőzdesztillációval acetontmentesített és víztől elválasztott oleorezinekhez ismert acetontartalmat adtam, majd az acetont ledesztilláltam és meghatároztam. Az eredményeket a 2. táblázat foglalja össze.

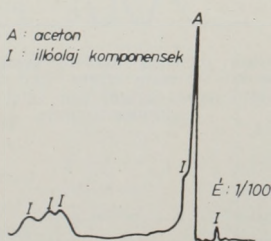
A kinyerhető aceton mennyisége fűszer oleorezin mintákból

Oleorezin	Bemért	Talált	Talált aceton a bemért %-ban
	aceton az oleorezin %-ában		
Bazsalikom	1,0	0,795	79,5
	0,1	0,082	82,0
Borsfű	1,0	0,810	81,0
	0,1	0,078	78,0
Komló	1,0	0,768	76,8
	0,1	0,079	79,0
Majoranna	1,0	0,819	81,9
	0,1	0,082	82,0
Paprika	1,0	0,770	77,0
	0,1	0,083	83,0
Átlag			80,0 ± 3,6

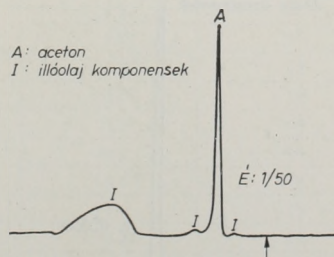
A 2. táblázatban összefoglalt eredmények alátámasztották azt a korábbi feltételezésemet, hogy a visszanyert, acetontartalomban mutatózó hiány első sorban a vízgőzdesztilláló készülék terhére irandó (tömítetlenségek, elpárolgás a desztillátumból stb.), mivel ugyanazt az eredményt kaptam, mint a paprika oleorezin vizsgálatnál. A különböző acetontartalmú minták esetében sem mutatkozott lényeges eltérés a 80% határfok értéktől.

Az illóolaj tartalom zavaró hatásának vizsgálata

A fűszer oleorezinek legtöbbje jelentősen több illóolajat tartalmaz, mint a paprika oleorezin. A vízgőzzel illó olaj némely oleorezin esetében 1–2 ml-es réteget tett ki a desztillátum tetején, más része a desztillátum vizes fázisában feloldódott.



5. ábra. 0,27% acetont tartalmazó Borsfű oleorezin minta vízgőzdesztillátumának normál (nem integrál) gázkromatogramja



6. ábra. 0,22% acetont tartalmazó Komló oleorezin minta vízgőzdesztillátumának normál (nem integrál) gázkromatogramja

Két kérdést vizsgáltam meg:

1. Mennyi aceton oldódott a desztillátum illóolaj fázisában?

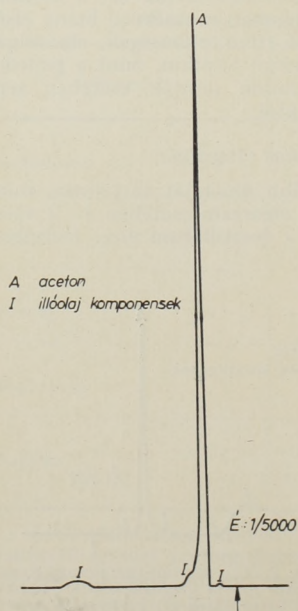
2. Nincs-e az illóolajnak olyan komponense, amely az aceton meghatározását azáltal zavarná, hogy a gázkromatogramon az aceton csúcsához közel helyezkedik el és így annak kvantitatív értékelését megakadályozza?

Az első kérdés eldöntéséhez az oleorezinek vízgőzdesztillátumát 25 ml térfogatú választótölcsérben vizes és illóolaj fázisra választottam szét az előzőkben leírtak szerint mindkettő acetontartalmát meghatároztam és a fázisok térfogatarányának ismeretében az aceton megoszlását kiszámítottam. Az eredményeket a 3. táblázat tartalmazza.

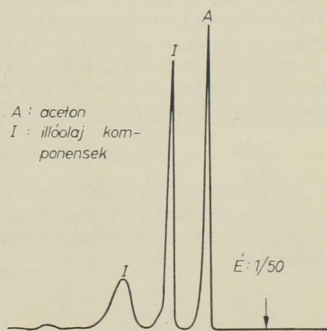
3. táblázat

Fűszer oleorezinek acetontartalmának megoszlása a vízgőzdesztillátum illóolaj és vizes fázisai között

Oleorezin	Aceton a teljes vizes fázisban, μl	Aceton a teljes illóolaj fázisban μl	Illóolaj fázis acetontartalma az összes aceton %-ában
Bazsalikom	1330	3,7	0,28
Borsfű	11	0,01	0,09
Majoranna	975	1,5	0,15
Komló	555	0,75	0,13



7. ábra. 2,4% acetont tartalmazó Majoranna oleorezin minta vízgőzdesztillátumának normál (nem integrál) gázkromatogramja



8. ábra. 0,0058% acetont tartalmazó Paprika oleorezin minta vízgőzdesztillátumának normál (nem integrál) gázkromatogramja

Paprika oleorezinből nem kaptam elválasztható mennyiségű vízben oldhatatlan illóolajat.

Mint a 3. táblázat adataiból kiderül a vízgőzdesztillátum illóolaj frakciójában csak csekély mennyiségű acetont oldódik (nagyságrendileg a második 15 ml desztillátum vizes fázisában kimutatható mennyiséggel azonos), és ennek elhanyagolása az eredményt nem befolyásolja.

Az illóolaj illóbb, vízoldható komponenseinek a gázkromatogramot zavaró hatásának megítélésére az egyes vizsgált oleorezin minták normális (nem integrál) gázkromatogramját mutatom be a 4., 5., 6., 7., 8. ábrákon az acetonmeghatározás körülményei között felvéve. A kromatogramok igazolják, hogy a vízben oldódott illóolajnak semmilyen zavaró hatása nincs a kromatogram kvantitatív értékelésére.

Mivel az acetonsúcs környezetében található illóolaj komponensek mennyisége az acetontartalommal együtt csökken, várható, hogy jelentősen kisebb acetontartalom esetén sem lesz jelentős a zavaró hatás.

Értékelés

A módszer pontosságának és alkalmazhatóságának elbírálására számos, a gyártás különböző fázisában levő oleorezin minta acetontartalmát két azonos eredetű és alaposan egyneműsített mintában meghatároztam és az eredményeket a 4. táblázatban foglaltam össze.

A párhuzamosan elvégzett mérések 4. táblázatban összefoglalt eredményei alapján a módszer véletlen hibája $\pm 15\%$, amely magába foglalja a desztillációnál és a meghatározásnál fellépő véletlen hibákat is.

Összefoglalva megállapítható, hogy a meghatározási módszer széles koncentrációtartományban jól alkalmazható fűszer oleorezin minták acetontartalmának meghatározására. A módszer érzékenysége lehetővé teszi, hogy az acetontartalmát még a szigorú nemzetközi előírásoknak megfelelő szint alatt is megbízhatóan elvégezhessük.

4. táblázat

Különböző acetontartalmú fűszer oleorezin minták elemzési eredményei

Oleorezin	Acetontartalom súly %		Eltérés a párhuzamosok között (relatív) %
Bazsalikom	4,4	5,1	15
Bazsalikom	15,0	18,3	20
Borsfű	6,8	8,6	23
Borsfű	0,90	1,01	11
Majoranna	1,8	1,60	13
Komló	0,06	0,07	15
Komló	8,3	7,7	8
Komló	12,0	10,3	15
Komló	13,5	14,6	8
Komló	1,4	1,2	15
Paprika	0,22	0,27	20
Paprika	1,1	1,3	13
	Átlag		15

- (1) Szabó P.: Konzerv és Paprikaipar. 16, 7, 1969.
- (2) Stahl, W. A.: Journ. of AOAC 48, 515, 1965.
- (3) Vogl, K. és Schuman, G.: Monatsschrift für Brauerei. 20, 124, 1967.
- (4) Heuser, S. G. és Scudamore, K. A.: J. Sci. Food Agr. 20, 566, 1969.
- (5) Roberts, L. A.: Journ. of AOAC 51, 825, 1968.
- (6) Todd, P. H.: Food Techn. 14, 301, 1960.
- (7) Örsi F.: Konzerv és Paprikaipar 17, 112, 1970.

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЦЕТОНА ОЛЕОРЕЗИНОВ СПЕЦИЙ

Ф. Ершу

Автор разработал метод газовой хроматографии для определения остаточного количества ацетона в олеорезине специй изготовленных с помощью экстрагирующего вещества ацетона. Изолирование ацетона осуществляется предварительной водянопаровой дестилляцией. Чувствительность метода подходит для определения содержания 1 ppm ацетона точно в среднем $\pm 15\%$.

GASCHROMATOGRAPHISCHE BESTIMMUNG DES ACETONGEHALTES VON GEWÜRZ-OLEORESINEN

F. Örsi

Der Verfasser arbeitete zur Bestimmung des restlichen Acetongehaltes der mit dem Extraktionsmittel Aceton bereiteten Gewürz-Oleoresine eine gaschromatographische Methode aus. Die Isolierung des Acetons erfolgt vermittels vorhergehender Wasserdampfdestillation. Die Empfindlichkeit der Methode ermöglicht noch die Bestimmung von 1 ppm Acetongehalt mit einer durchschnittlichen Genauigkeit von $\pm 15\%$.

DETERMINATION BY GAS CHROMATOGRAPHY OF THE ACETONE CONTENT OF OLEORESINS USED AS SPICES

F. Örsi

A gas chromatographic method evolved for the determination of the acetone content of spice-oleoresins prepared with the use of acetone as extractant is described. Acetone is isolated by a previous steam distillation. The sensitivity of the method is sufficient in that 1 mg/kg of acetone can be determined with an average accuracy of $\pm 15\%$.

DOSAGE, PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE, DE LA TENEUR EN ACÉTONE DES OLÉORÉSINES DE CONDIMENTS

F. Örsi

L'auteur a développé un méthode à chromatographie en phase gazeuse pour le dosage de la teneur en acétone résiduaire des oléorésines des condiments obtenus par extraction à l'acétone. La séparation de l'acétone s'effectue par une distillation à vapeur préalable. La méthode permet de doser 1ppm d'acétone avec une précision de $\pm 15\%$.