

# FÜSZERPAPRIKA AROMAANYAGOK GÁZKROMATOGRÁFIÁS VIZSGÁLATA „HEAD SPACE” ELJÁRÁSSAL ÉS FŐKOMPONENS ANALÍZIS ALKALMAZÁSÁVAL

HUSZKA TIBOR\*—SITKEI ANDRÁS\*\*—HORVÁTH ZSUZSANNA\*

Az Élelmiszeripari Főiskolán több mint egy évtizede megkezdett fűszerpaprika aromavizsgálatok újabb eljárásaival nyert eredményeket kívánjuk ismertetni.

Az aromavizsgálatok kezdeti időszakában a fűszerpaprika aroma kinyerésére azt az eljárást alkalmaztuk (1, 2) hogy az őrleményt vízgőzdesztillációnak vetettük alá, majd a nyert desztillátumot éter-pentán 2:1 keverékével kiráztuk, szárítottuk és mikrodesztillációt végeztünk.

Az anyagot részint vékonyrétegekromatográfiával, részint gázkromatográfiával további vizsgálat tárgyává tettük, az első esetben pl. a mono és dikarbonil vegyületek elkülönítését, a második esetben pedig meghatározott hőmérsékleti programok szerint gázkromatografálást végeztünk.

Az elmúlt években (3) Becker—Packard 428 típusú gázkromatográfjal „levegőztetéses” eljárással (N<sub>2</sub> gázöblítés, cseppfolyós levegővel végzett aroma kondenzációval) vizsgáltuk az őrlemények aromaanyagait.

Ezen eljárások során csúcokban igen gazdag aromagramokat kaptunk, de főleg vízgőz desztillált minták esetében a hőhatás az eredeti paprikaaromát erősen megváltoztatta.

Jelen vizsgálatainknál az őrlemény légtéréből vett mintát vittük gázkromatográfra (head space eljárás) amit újabban több szerző is alkalmasnak talált élelmiszerek aromavizsgálatára (4).

Új elem vizsgálatainkban az is, hogy jelen vizsgálatban csak a termésfal (bőr) felhasználásával nyert őrlemény aromaanyagait vizsgáltuk, a mag aromaanyagai ezáltal nem jelenthetnek meg az aromagramban.

A termésfal őrleményeket — 16 különböző fajta paprikából készített mintákat — a ZKI Paprika Kutató Állomás Szegedi Osztálya bocsátotta rendelkezésünkre, melyért ezúton is köszönetünket fejezzük ki.

További új eleme vizsgálatainknak, hogy az aromagramok kiértékelésénél — a fűszerpaprika aromák vonatkozásában tudomásunk szerint elsőnek kíséreltük meg alkalmazni az „alakfelismerési módszer”, a „pattern recognition” egyik változatát.

A „pattern recognition” alkalmazását élelmiszer aroma vizsgálatoknál csak a legutóbbi évek irodalmában találjuk (5, 6, 9).

\* Szaktechnológiai Osztály

\*\* Központi Laboratórium

Az általunk alkalmazott „főkomponens analízis” eljárás Sváb (7) és Fritz (8) munkáiban található meg részletesen.

A meglehetősen sok számítást megkönnyítette, hogy felhasználhattuk az IBM SSP tudományos szubrutin csomagot és a számításokat a JATE R—40 számítógépén végezhettük.

## 1. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

Légtér analízis kivitelezése paprika-őrleményeknél:

5 cm<sup>3</sup>-es csavaros kémcsőbe 1,5 g paprikaőrleményt mértünk be és lezárás után 40 °C hőmérsékleten termosztáltuk. Az egyensúly beállta után injekciós tűvel átszűrtük a lezáró szilikongumi lapot és 1,0—2,5 cm<sup>3</sup> gázmintát vettünk ki, amit közvetlenül a gázkromatográfba injektáltunk.

A kromatografálás körülményei az alábbiak voltak:

Becker—Packard 428 tip. gázkromatográf  
 Kolonna: 50 m×0,5 mm (Carbowax 20 M SCOT)  
 Vívógáz: 3 cm<sup>3</sup>/perc N<sub>2</sub>  
 Kolonna hőm.: 80 °C izoterm  
 Injektor: 220 °C  
 Detektor: 230 °C  
 Spilitratio: 1:2

A fűszerpaprika őrleményeket fajtaazonos termékek termésfalából állították elő a ZKI kutatói, a 16 fajta megnevezését az 1. táblázat tartalmazza.

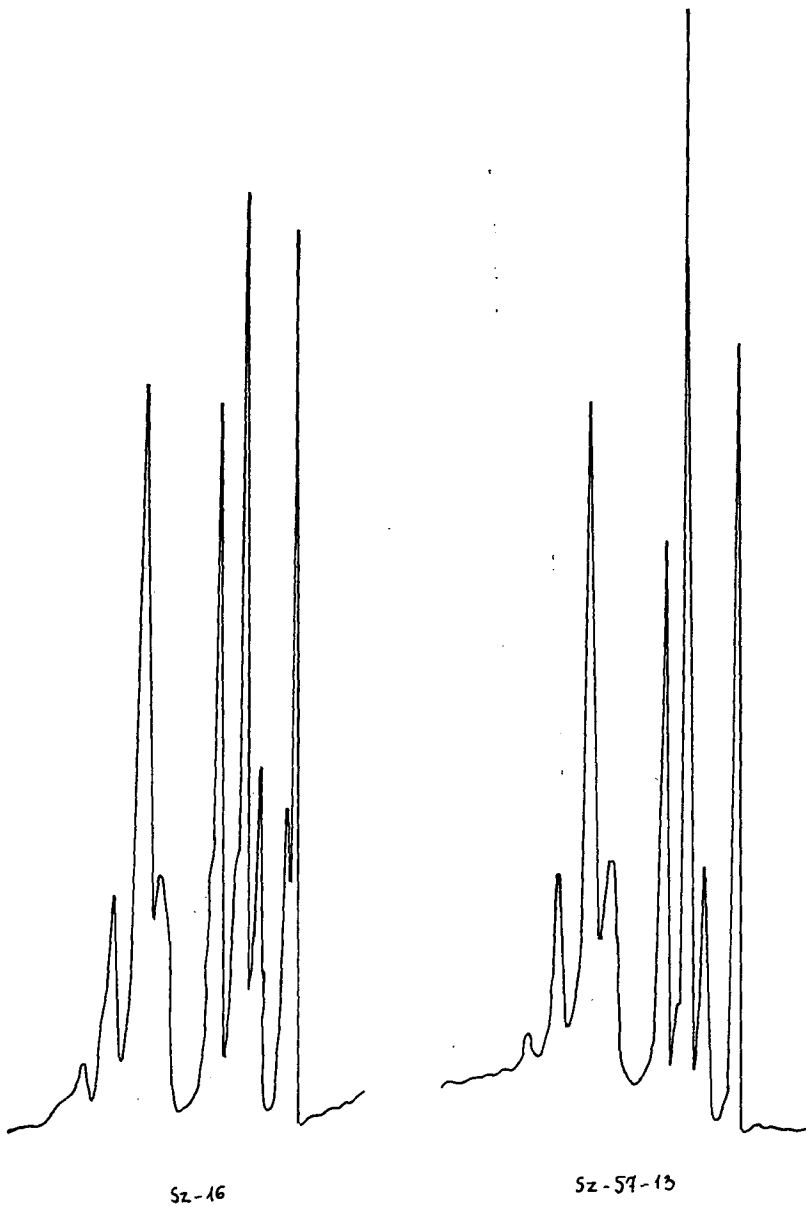
Ugyancsak az 1. táblázat mutatja az egyes mintákban észlelt csúcsok számát és a minta csúcsmagasság alapján számított %-os összetételét is.

A nyert aromagramokat az 1a—8b ábrák mutatják.

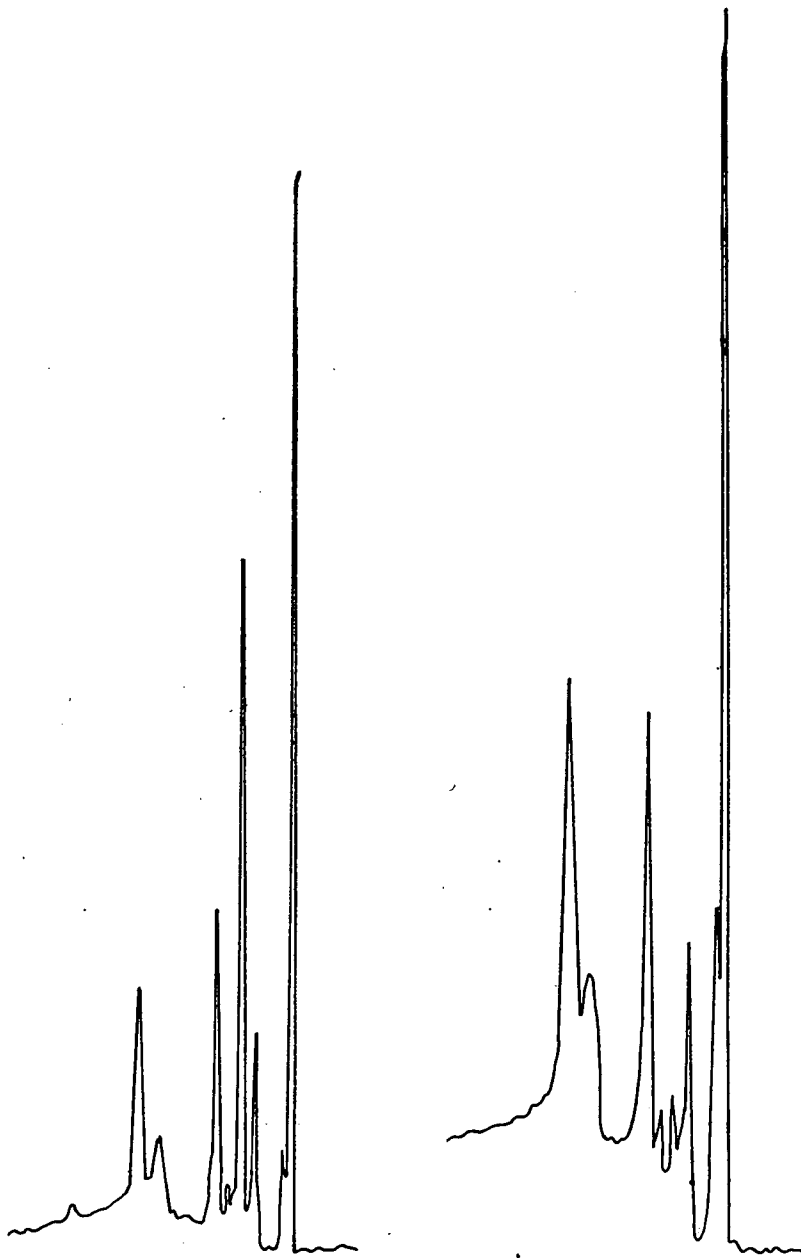
### 1. TÁBLÁZAT

*A vizsgált minták megnevezése és a csúcsmagasság alapján számított %-os összetétel*

Minta		Csúcsok száma									
jеле	neve	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.	Sz—57—13	19,85	1,26	6,57	28,19	0	14,66	6,32	17,83	4,05	1,26
2.	Sz—16	20,97	3,30	8,36	21,9	0	16,37	5,89	17,43	4,59	1,18
3.	Sz—20	41,12	5,92	9,38	2,63	2,63	16,12	6,58	15,63	0	0
4.	Sz—40	39,34	2,57	7,72	24,82	1,10	11,95	3,49	9,01	0	0
5.	Sz—157 cs.	41,74	6,51	8,85	10,52	1,50	13,36	7,35	10,18	0	0
6.	Sz—31	43,75	4,86	7,18	21,99	0	11,81	2,78	7,64	0	0
7.	K—E—15	17,74	2,02	9,05	25,24	5,60	15,71	8,45	16,19	0	0
8.	K—504	27,68	3,77	8,70	8,99	3,19	19,42	8,41	19,86	0	0
9.	K—505 cs.	27,93	2,13	9,31	9,97	2,53	22,47	7,98	17,69	0	0
10.	K—V—1 cs.	32,38	4,05	5,95	16,90	23,81	14,76	8,33	15,24	0	0
11.	Sz—55	19,73	2,19	9,11	15,68	7,59	20,91	7,59	17,20	0	0
12.	Sz—1179 cs.	14,29	1,90	9,48	12,24	7,73	25,95	10,20	18,22	0	0
13.	Sz—11	17,48	2,60	6,56	35,80	5,52	16,44	5,62	9,99	0	0
14.	Sz. kerek fűszer	12,46	1,30	9,60	26,30	12,54	18,94	4,84	14,01	0	0
15.	Sz—1	28,64	30,9	8,52	10,37	6,05	20,37	6,67	16,30	0	0
16.	Sz—8	28,33	4,24	7,58	17,58	6,82	15,15	5,91	14,39	0	0



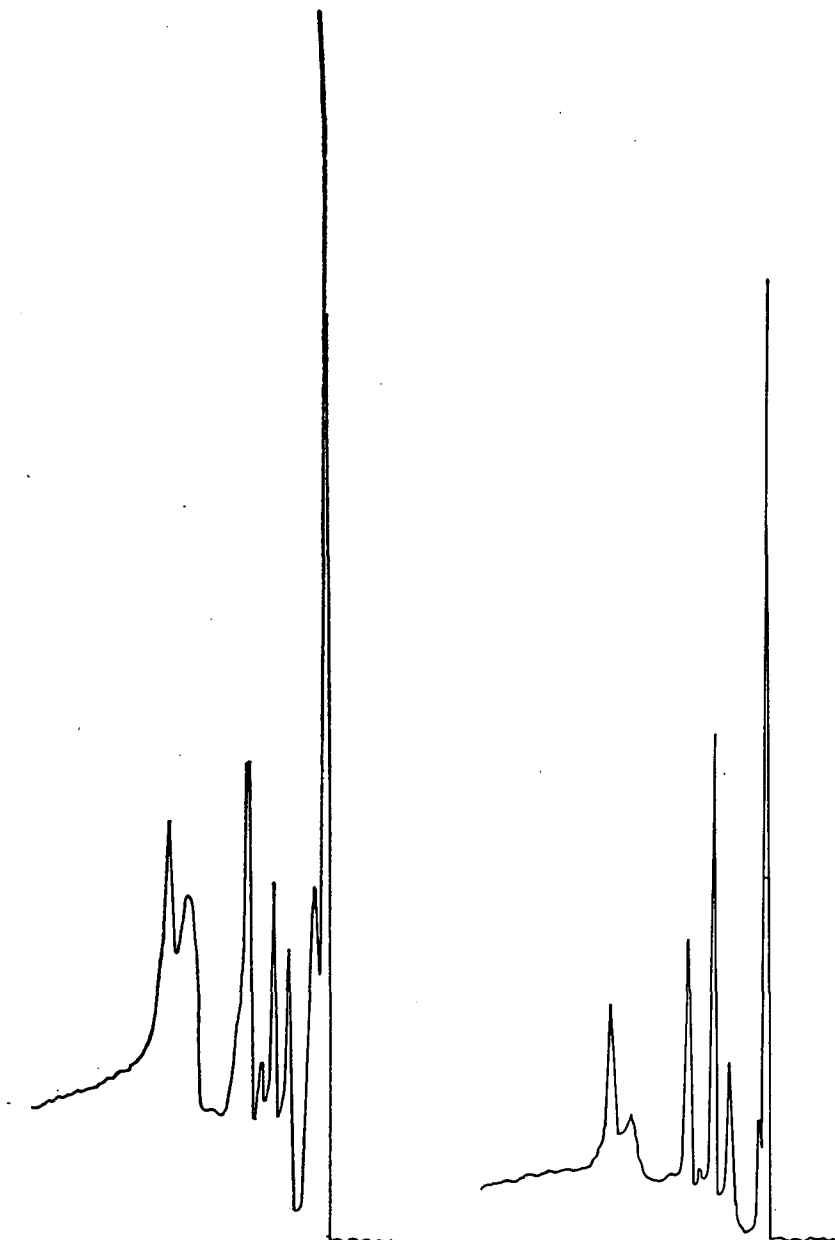
1. ábra. Fűszerpaprika termésfal örlemény aromagramja a) Sz-16 b) Sz-57-13



Sz-40

Sz-20

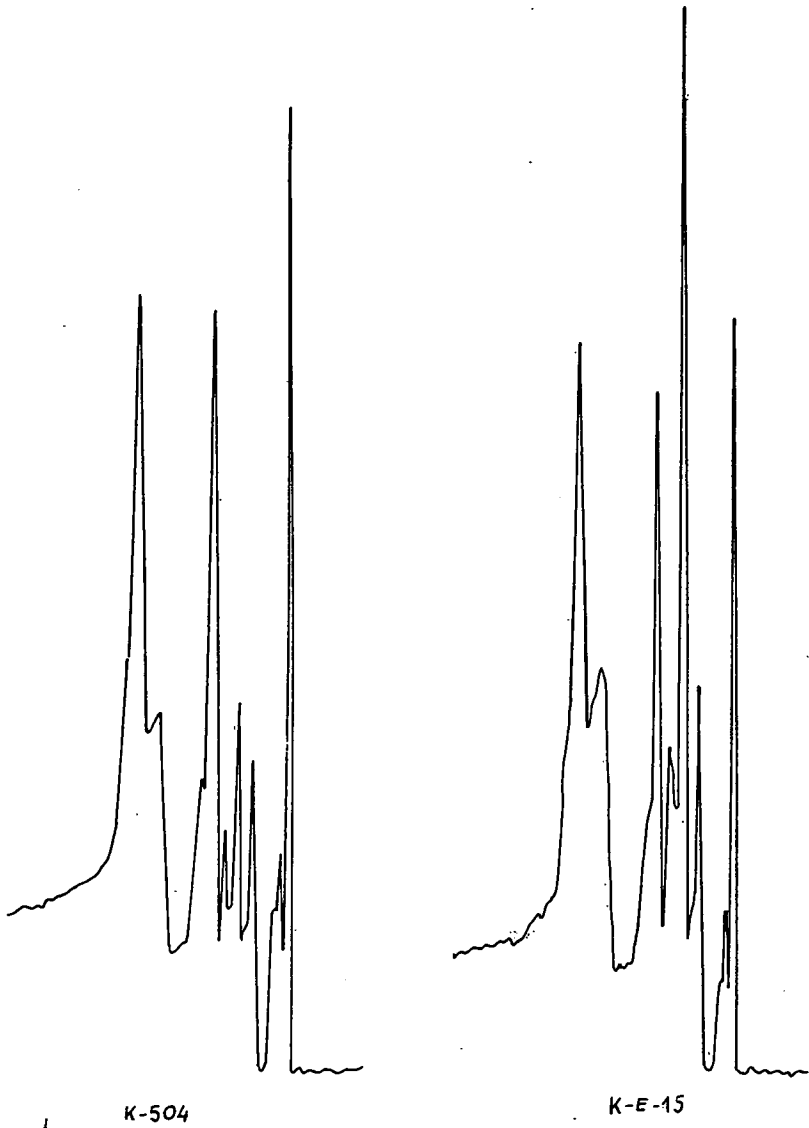
2. ábra. Fűszerpaprika terméscsalórlemény aromagramja a) Sz-40 b) Sz-20



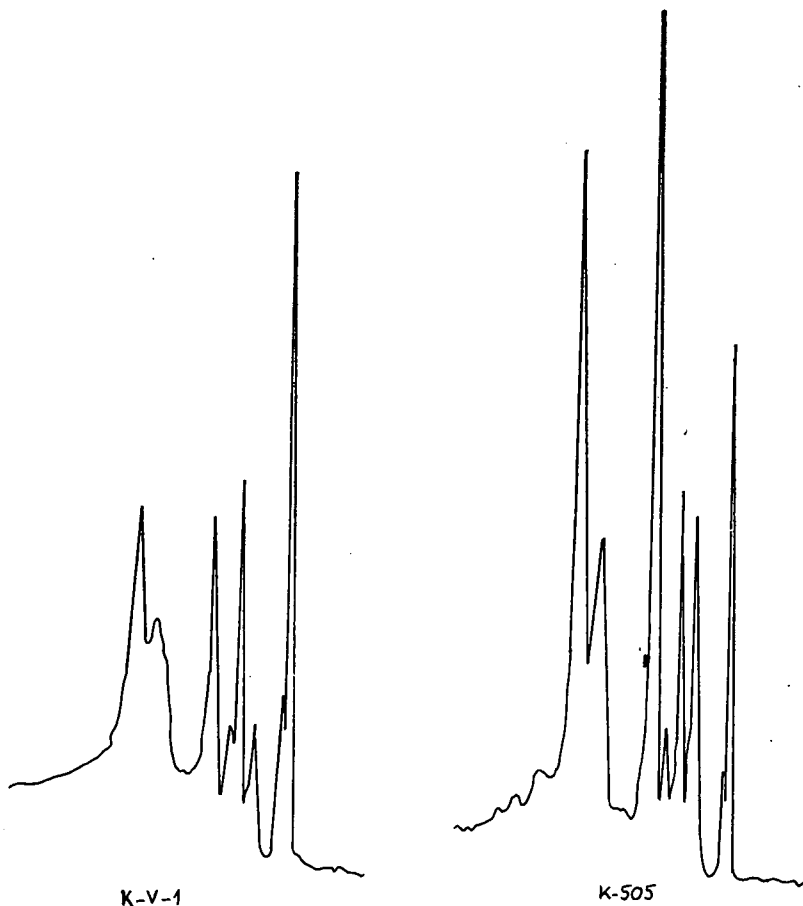
Sz-157

Sz-31

3. ábra. Fűszerpaprika termésfal örlemény aromagramja a) Sz-31 b) Sz-157 cs



4. ábra. Fűszerpaprika terméshál-őrlemény aromagramja a) K-504 b) K-E-15

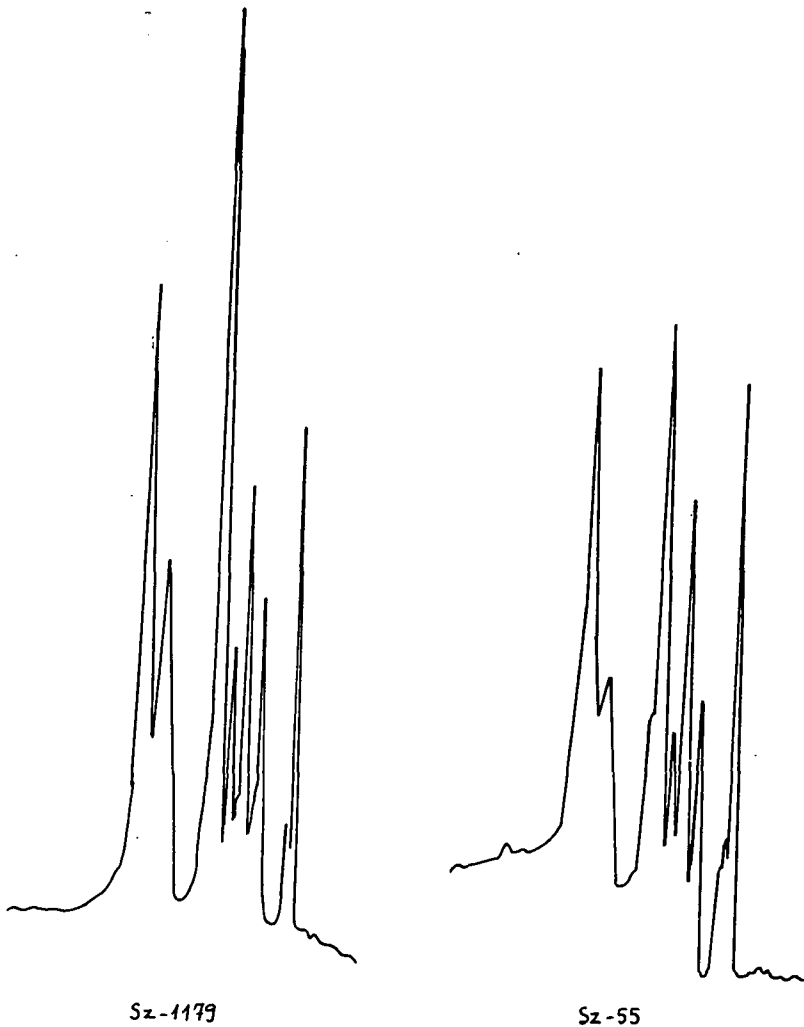


5. ábra. Fűszerpaprika termésfal őrlemény aromagramja a) K—V—1 cs b) K—505 cs

A 7a, illetve 7b., 8b. ábrán a 4. számú csúc (jelölése  $\Delta$ ) kimenő jelének osztása kétszerese a többi csúcénak. Az egyes csúcsokhoz tartozó aromaanyagok azonosítására vizsgálatokat nem végeztünk.

## 2. AZ AROMAGRAMOK FŐKOMPONENS ANALÍZISE

Mint arra már utaltunk, az alakfelismerési eljárások egyike a főkomponens analízis. Ezen módszer lényege, hogy az eredetileg megfigyelt változókat korrelációjuk alapján kevesebb számú főkomponensváltozóvá vonjuk össze. Általában 2—3 főkomponensváltozóval kielégítő pontossággal helyettesíthetjük a „p” számú megfigyelt változót. Ezáltal koordináta rendszerben ábrázolva csoportosítani tudjuk a megfigyelési egységeket (jelen esetben a 16 paprika mintát) a „p” számú megfigyelési változó együttes figyelembevételével.



6. ábra. Fűszerpaprika terméshal őrlemény aromagramja a) Sz—1179 cs b) Sz—55

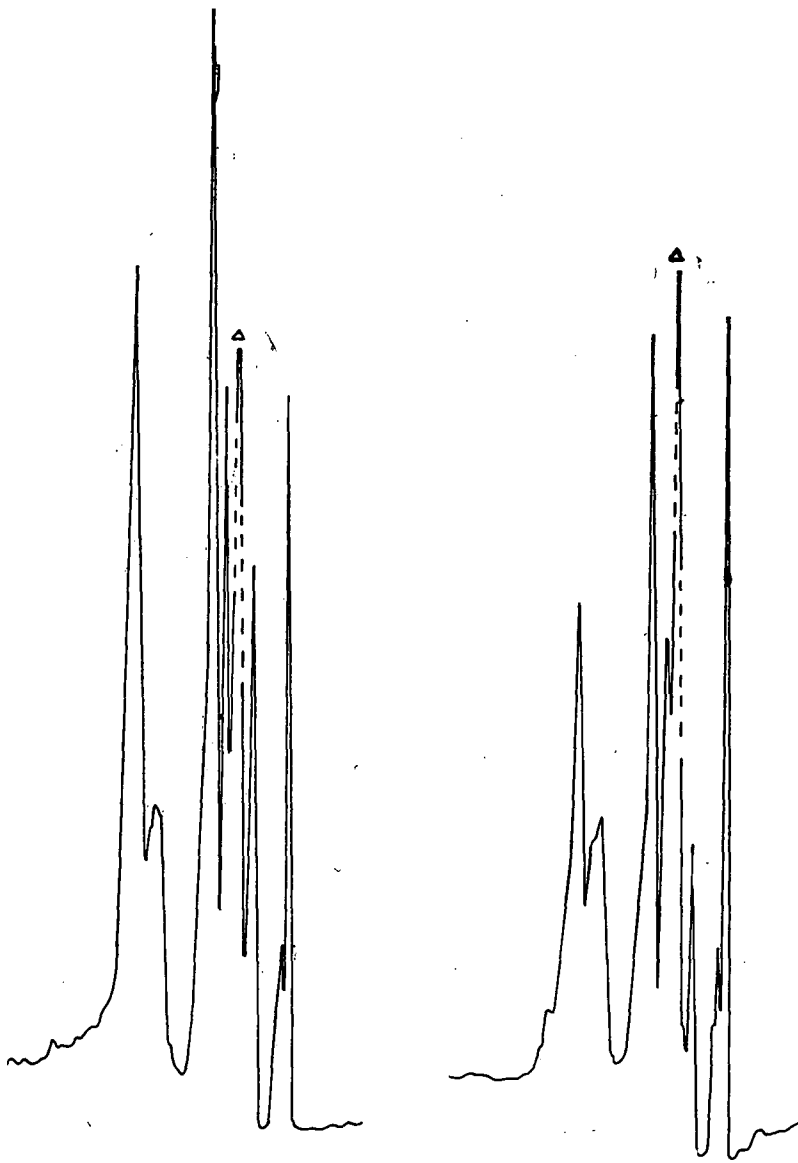
A főkomponensváltozók képezik a két esetleg három dimenziós ábrák tengelyeit és a megfigyelési egységek ezen koordináta rendszerben levő pontok.

A vizsgált 16 paprikaminta aromagramjain két esetben 10 csúcs, a többi esetben 8 csúcs észlelhető. Mivel az 1. táblázat 1—2. sorszámú mintája mutat csak 9 csúcsot, a további számításnál ezen minták utolsó két csúcsát nem vettük figyelembe.

A táblázat többi adatából a vonatkozó szabályok szerint a standardizált változókat határoztuk meg, majd a változók korrelációs matrixát, R sajátértékeit és a megfelelő sajátvektorokat állítottuk elő.

Az ún. „kumulált sajátérték százalék” arra ad felvilágosítást, hogy figyelembe vett első „K” főkomponens az összes variancia hány %-át értelmezi. Eseteinkben a

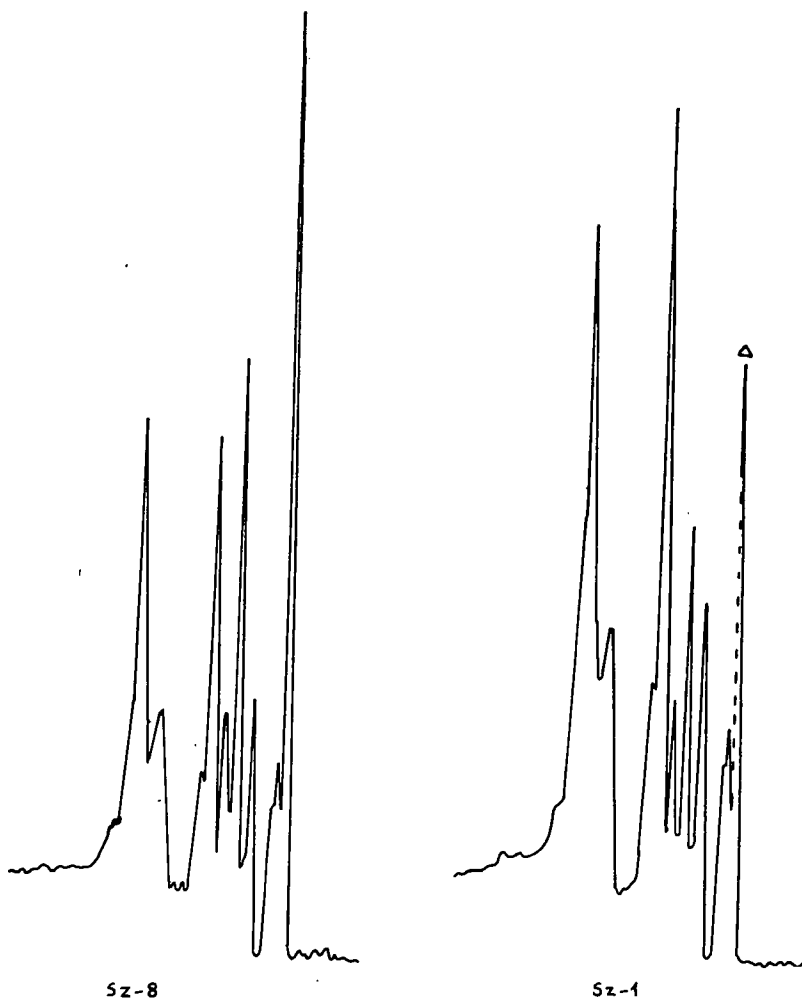




Sz-kerek-fűszer

Sz-11

7. ábra. Fűszerpaprika termésfal örlemény aromagramja a) Sz—kerek fűszer



8. ábra. Fűszerpaprika termésmal őrlemény aromagramja a) Sz-8 b) Sz-1

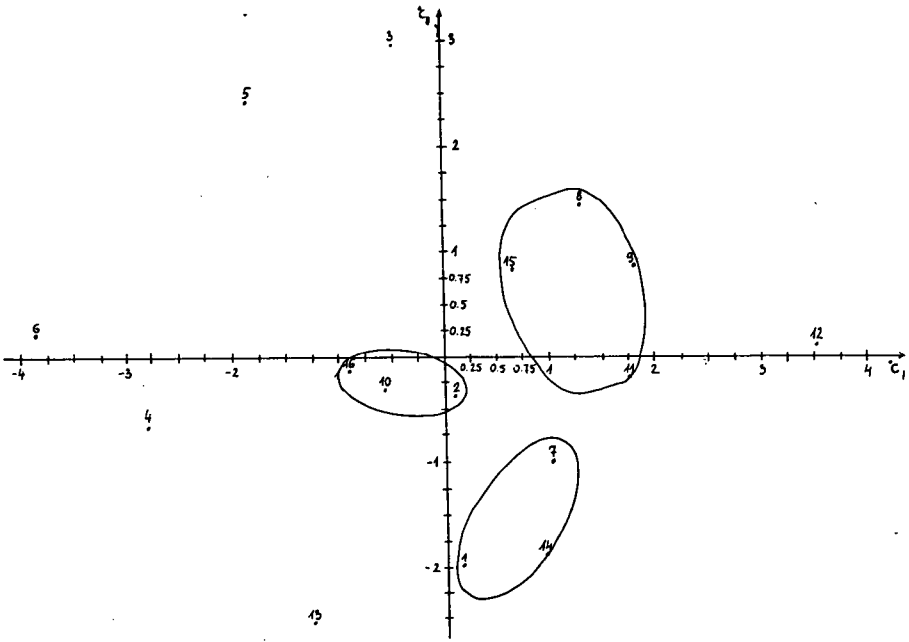
számítás azt mutatta, hogy az első két főkomponensváltozó a variancia 70,6 %-át, az első három pedig annak 85,3 %-át értelmezi.

A 70 % feletti kummulált sajátérték százalék már az ábrázoláshoz is elfogadható, ezért a 9. ábrán az első két főkomponensváltozót vettük figyelembe.

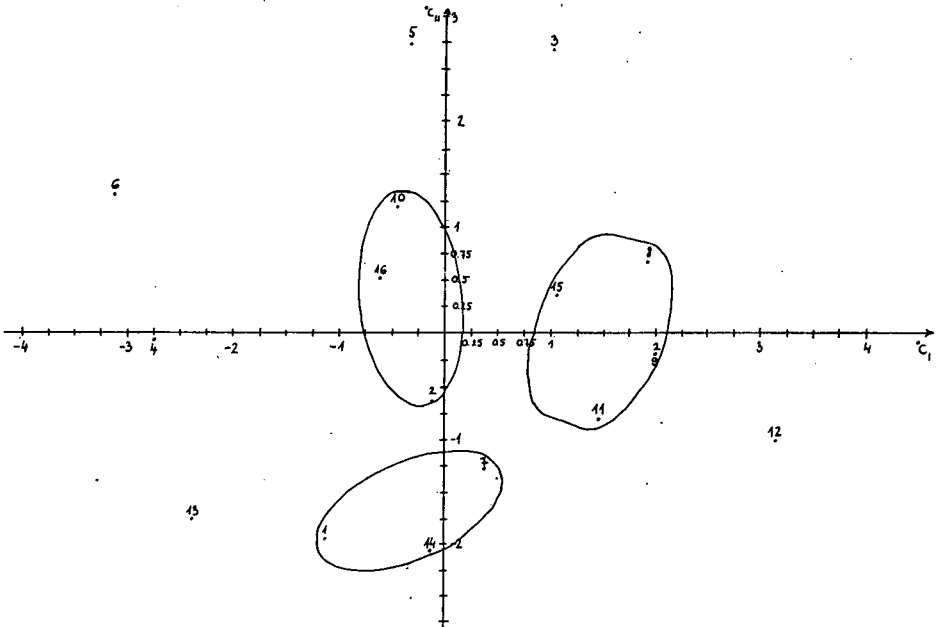
A további tájékozódás céljából azon főkomponensváltozókra melyekhez tartozó sajátérték egynél nagyobb „Varimax” forgatást alkalmaztuk.

Az így kialakult konfigurációt a 10. ábra mutatja.

A megfigyelési egységek ábrázolása után most már teljes képet alkothatunk a paprika minták aromagramjainak csoportosulásáról. Lényegében a 9., és a 10. ábráról ugyanazt a konfigurációt olvashatjuk le. A 8., 9., 11 és 15. sz. minta kromatogramja egy csoportot alkot, hasonlóan egy csoportot alkotnak az 1., 7., 14. sz. minták,



9. ábra. A megfigyelési egységek konfigurációja 2 főkomponensváltó alapján



10. ábra. A megfigyelési egységek konfigurációja a Varimax forgatás után

valamint a 10., 2. és 16. sz. minták. A 3., 4., 5., 6., 12. és a 13. számú minták egymástól és az összes többitől is elkülönülnek.

Az előbbi felsorolás szerint tehát azonosnak tekinthető gőztér analízis eredménye van a

- 8. jelű K—504
- 9. jelű K—505
- 11. jelű Sz—55
- 15. jelű Sz—1 paprika fajtáknak.

Másik csoportot alkotnak a

- 1. jelű Sz—57—13
- 7. jelű K—E—157
- 14. jelű „Sz-kerek fűszerpaprika”-fajták kromatogramjai.

A harmadik kromatogram csoportba sorolhatók a

- 10. jelű K—V—1
- 16. jelű Sz—8
- 2. jelű Sz—16 minták.

A többiektől eltérő 6 másik aromagramm a

- 3. jelű Sz—20
- 4. jelű Sz—40
- 5. jelű Sz—157 csípős
- 6. jelű Sz—31
- 12. jelű Sz—1179
- 13. jelű Sz—11.

Vizsgálatainkat a továbbiakban illathibás örlemények vizsgálatára terjesztjük ki a főkomponens analízis alkalmazásával.

## IRODALOM

1. Huszka, T.: Hazai és külföldi paprikaörlemények aromaanyagainak vizsgálata MÉTE előadás, Szeged, 1971. nov. 26.
2. Matics, P.: Paprikával fűszerezett húskészítmények aromaanyagainak vizsgálata Záródolgozat, SZFÉT (1970.) (kézirat).
3. Élelmiszeripari Főiskola kutatási jelentése a KÉKI részére a TCP—12/2 témában (1981).
4. Kalhoffer, H.: Aromakontrolle mit Hilfe de „Head spance” Technik Milchwirtschaftliche Berichte 68, 179—202 (1981).
5. Tetsuo Aishima et al.: Differentiation of the Aroma Quality of Soy Sauce by Statistical Evaluation of Gas Chromatographic Profiles Journal of Food Science 44, 1723—1727 (1979).
6. P. C. Jurs, J. T. Chou, and M. Yuan: Studies of Chemical Structure-Biological Activity Relations Using Pattern Recognition. American Chemical Society, (1979.)
7. Dr. Sváb János: Többváltozós módszerek a biometriában Mezőgazdasági Kiadó, Bp. (1979).
8. Fritz József: Az alakfelismerés statisztikus módszerei MTA Matematikai Kutató Intézet, (1974.) tanfolyam jegyzet.
9. Holló, Donáth—Jobbágy, Frank: Gázkromatográfiás alakfelmérési módszer minőségstabilitás vizsgálatában, Szeszipar, 1982 jan—márc. 18—21.

## GAS-CHROMATOGRAPHIC STUDY OF AROMATIC MATERIALS IN SEASONING PAPRIKA WITH A HEAD-SPACE PROCEDURE AND MAIN COMPONENT ANALYSIS

*DR. Tibor Huszka, András Sitkei and Zsuzsanna Horváth*

The aromatic materials in samples of 16 varieties of seasoning paprika were studied by means of a head-space procedure with a Becker—Packard 428 gas-chromatograph.

Under the given experimental conditions, in most case 8—10 peaks were observed in the gas-chromatogramm. The peaks were not identified chemically. Of the pattern recognition procedures for evaluation of the aromagrams of the 16 samples, with main component analysis it was found that 10 aromagrams form 3 groups, while the other 6 samples gave aromagramms different from these.

## GASCHROMATOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG DER AROMASTOFFE DES GEWÜRZPAPRIKAS DURCH „HEAD SPACE“ VERFAHREN UND ANWENDUNG DER HAUPTKOMPONENTENANALYSE.

*DR. Tibor Huszka, András Sitkei, Zsuzsanna Horváth*

Die Untersuchungen der Aromastoffe der Gewürzpaprikaschoten wurden an Mustern von 16 Sorten mittels des Gaschromatographes vom Typ Becker—Packard d428 und des Verfahrens der Luft-raumanalyse (head space) durchgeführt.

Unter den Experimentumständen wurden im Gaschromatogramm meistens 8—10 Spitzen konstatiert. Die Spitzen wurden chemisch nicht identifiziert. Zur Wertung des Aromagrammes der 16 Muster haben wir von den Verfahren der „Gestaltidentifizierung“ (pattern recognition) die Hauptkomponentenanalyse gewählt und festgestellt, dass 10 Aromagramme 3 Gruppen bilden, die übrigen 6 gaben einen von den anderen unterschiedlichen Aromagramm.

## ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ КРАСНОГО ПЕРЦА МЕТОДОМ “head space” С ПРИМЕНЕНИЕМ АНАЛИЗА ГЛАВНОГО КОМПОНЕНТА

*Тибор Хуска—Андраш Шиткеи—Жужанна Хорват*

Мы провели исследование ароматических веществ красного перца на образцах 16 видов с помощью газохроматографа типа Becker—Packard 428, воздушнопространственным анализом (head space).

В экспериментальных условиях в газохроматографе в большинстве случаев мы наблюдали 8—10 пиковых вершин. Химическую природу пиковых вершин мы не определяли. Для оценки ароматических веществ 16-и образцов среди методов «измерения поверхностной формы» (pattern recognition) — применением анализа главного компонента мы установили, что 10 граммов ароматы образуют 3 группы, а остальные 6 — дали отличные от предыдущих граммы ароматы.