

Styrol pirolízistermékeinek gázkromatográfiás vizsgálata borban

MATTYASOVSKY PÁL

Országos Borminősítő Intézet, Budapest

Érkezett: 1974. június 18.

A vegyipar termékei ma már nélkülözhetetlenek mindennapi életünkben. Ezeknek az anyagoknak – melyeket egyaránt használ az ipar és a mezőgazdaság – műszaki, gazdasági hatásuk szinte felmérhetetlen.

Az anyagok előállításá során azonban sok olyan melléktermék jön létre (gáz, folyadék, szilárd halmazállapotú termékek), melyeknek képződését elkerülni nem tudjuk. A szilárd, vagy nem illó folyékony halmazállapotú melléktermékeket nagy anyagi ráfordítással igyekeznek megtisztítani (ülepitők, derítők közbeiktatásával), hogy környezetszennyező hatásuk minél kisebb legyen.

A gázhalmazállapotú szennyezőanyagok megkötése és tisztítása lényegesen nehezebb feladat. A szűrő és tisztító berendezések igen nagy anyagi befektetést igényelnek, és hatásfokuk sem mindig kielégítő. Így az ipari üzemek környékén a légszennyezés nagyon komoly környezetvédelmi problémát jelent.

Légszennyezés azonban nemcsak a gyártás folyamán jöhet létre, hanem ott is, ahol nagy mennyiségű vegyipari terméket alapanyagként, vagy csomagolóanyagként használnak fel. Ezeknek az anyagoknak egy része a felhasználás után értéktelenné válik. Természetesen a felhasználó mielőbb igyekszik megszabadulni a számára értéktelenné vált és nagy helyet foglaló anyagoktól. Ennek egyik módja, hogy az éghető anyagokat elégetik.

A gyártás és a megsemmisítés helye körül a légszennyezés károkat okozhat a környék mezőgazdasági kultúráiban.

A légszennyezés által fertőzött területeken az előidéző és a károsult fél számára egyaránt fontos annak a megállapítása, hogy a légszennyezést milyen anyagok idézték elő.

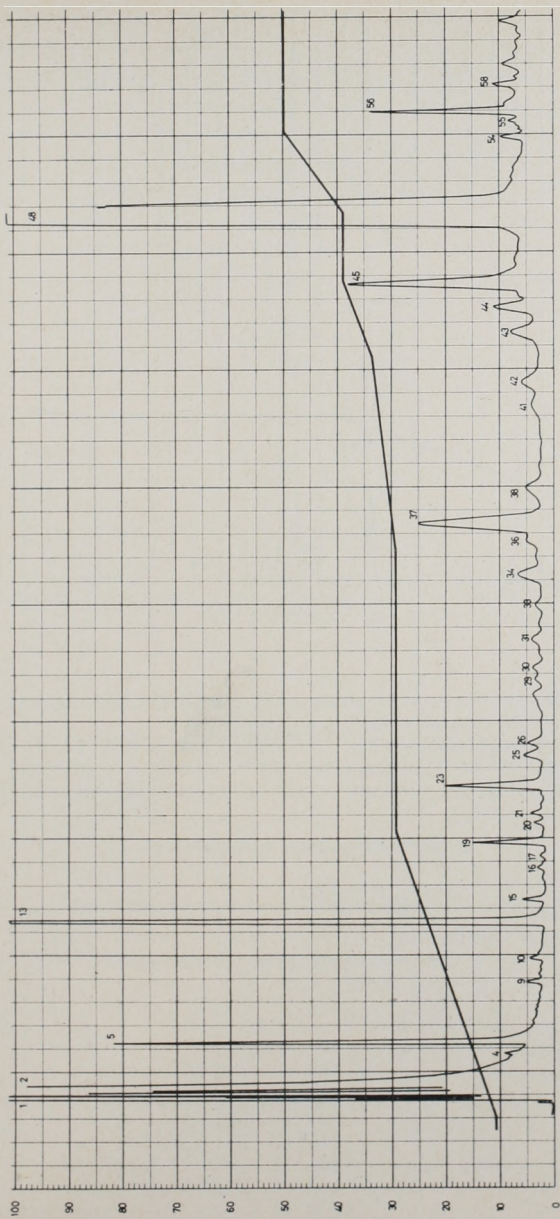
Intézetünk gyakorlatában egy konkrét eset jelentkezett, egy területen a szőlő fertőzöttsége következtében mintegy 10 hl bor vegyszer ízűvé vált. A kérdés az volt, hogy mitől származik a bor idegen íze.

Az érzékszervi vizsgálat azt mutatta, hogy a bor tartalmaz természetes bortól eltérő idegen anyagokat, feltehetően Styrol jelenléte miatt.

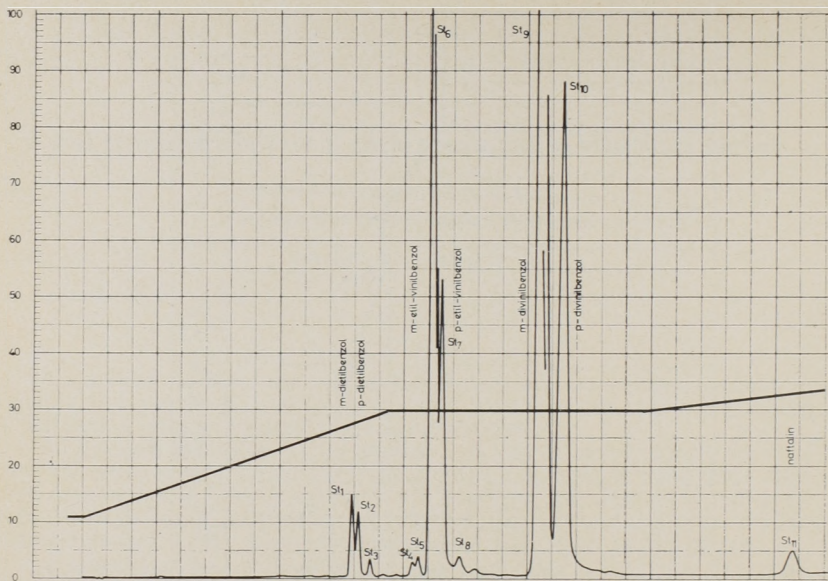
Ennek eldöntésére gázkromatográfiás vizsgálatokat végeztünk.

Minta előkészítése

1000 cm³ bort hidegen telítettünk alt. NaCl-el, majd folyamatos extraháló készülékben állandó intenzív keverés mellett (mágneses vibrátorral) 300 cm³ dietiléter- n-pentán 2 : 1 keverékének állandó visszatáplálásával 2 órán keresztül extraháltuk.



1. ábra



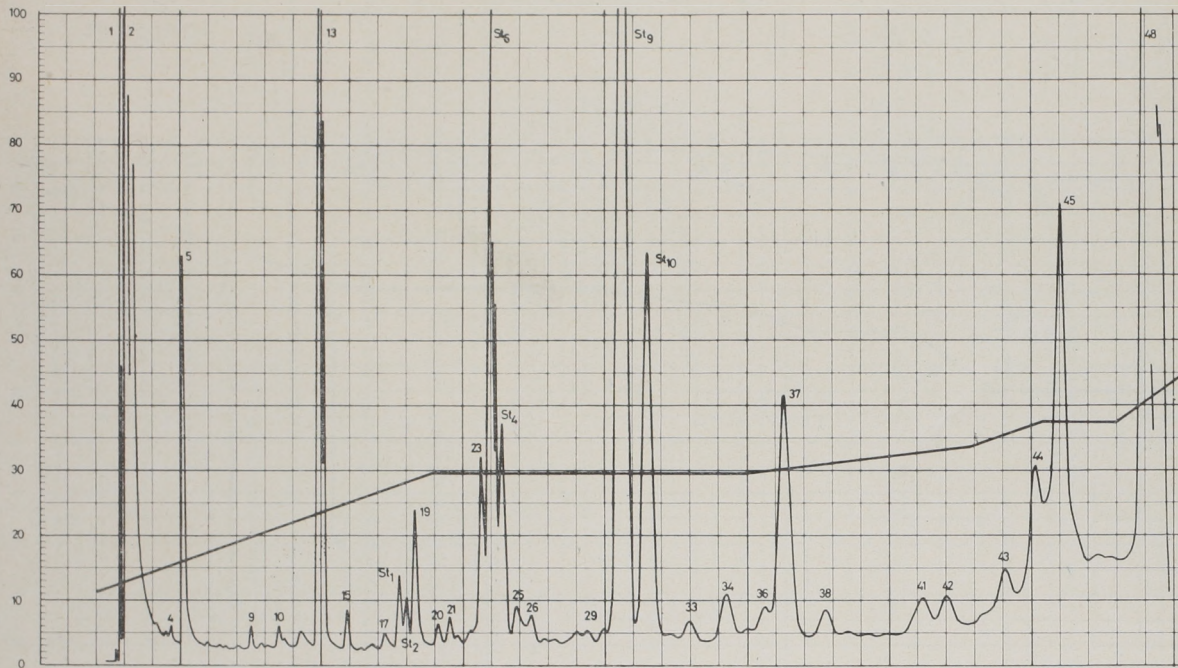
2. ábra

Az extrahálás befejezése után a szerves és vizes fázist szétválasztottuk, majd $3 \times 50 \text{ cm}^3$ desztillált vízzel kiráztuk a szerves fázist.

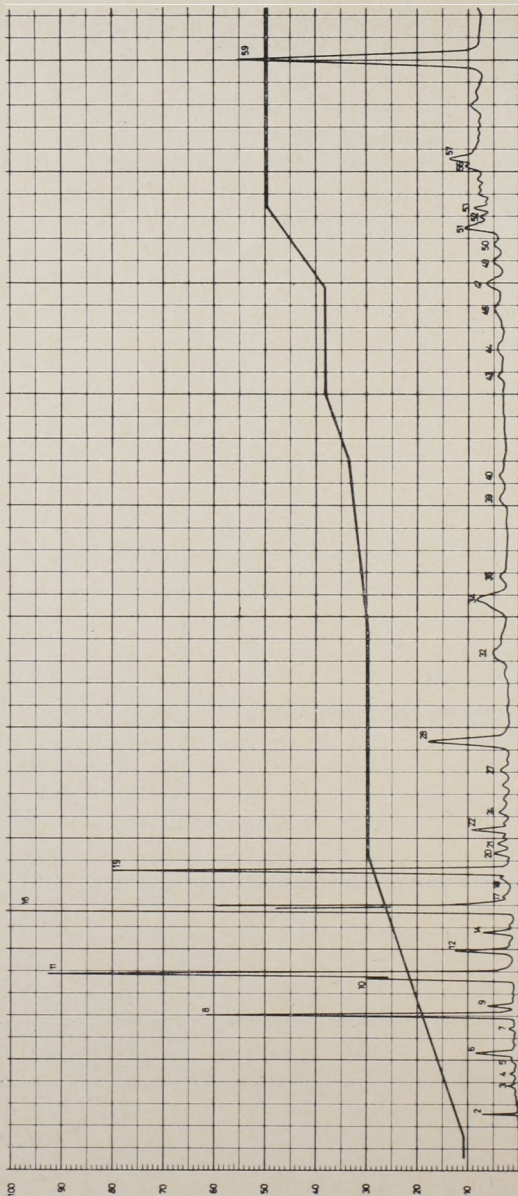
Az így nyert extrahátumot sicc. Na_2SO_4 -on szárítottuk 12 óra hosszat. A vízmentesített szerves fázist vákuumban 40°C -on szárazra pároltuk, a párlási maradékot $2,0 \text{ cm}^3$ éterben oldottuk, és ezt az oldatot gázkromatografáltuk.

Gázkromatográfiai körülmények

Készülék:	JEOL JGC 1100
Kolonna hossz:	3 m üveg
Kolonna belső átm.:	3 mm
Hordozó:	Chromosorb W „HP” 80/100 mesh
Nedvesítő:	PEG 20M
Nedvesítés:	20%
Elpárologtató hőm.:	235°C
Detektor hőm.:	240°C
Kolonna hőmérséklet program:	60 $^\circ\text{C}$ – 130 $^\circ\text{C}$ 3 $^\circ\text{C}/\text{min}$
	130 $^\circ\text{C}$ 20 perc izoterm
	130 $^\circ\text{C}$ – 145 $^\circ\text{C}$ 1 $^\circ\text{C}/\text{min}$
	145 $^\circ\text{C}$ – 160 $^\circ\text{C}$ 3 $^\circ\text{C}/\text{min}$
	160 $^\circ\text{C}$ 5 perc izoterm
	160 $^\circ\text{C}$ – 200 $^\circ\text{C}$ 6 $^\circ\text{C}/\text{min}$
	200 $^\circ\text{C}$ izoterm



3. ábra



4. abra

Gázáramlási viszonyok:

Vivőgáz N₂ 30 cm³/min
 Hidrogén 0,7 kg/cm²
 Levegő 2,0 kg/cm²

Detektor kettős FID
 Erősítés E = 1 × 10⁻⁹

A fent leírt körülmények között felvettük a vizsgálandó bor kromatogramját.

Felvitt mennyiség: 4,0 μl

A bor kromatogramját az 1. ábra mutatja.

A bor kromatogramján először a természetes komponenseket azonosítottuk retenciósi idő alapján.

Ezek az anyagok a következők:

1. táblázat

Csúcs szám	R _t	Természetes anyag
4	5,47	metanol + etilacetát
5	6,35	etanol
9	11,60	i-butanol
10	13,63	n-butanol
13	16,72	i-amilalkohol
15	18,66	n-amilalkohol
23	28,40	heptanol-1
26	32,05	nonanol-2
37	50,77	propándiol-1,3
45	71,19	nem azonosított komponensek, melyek azonos körülmények között
48	77,06	minden természetes borban megtalálhatók

Azonos körülmények között felvettük a Styrol kromatogramját, melyet a 2. ábra mutat.

A főbb komponensek azonosítását elvégeztük, ezek a következők:

2. táblázat

Jelölés	R _t	Styrol komponensek
St ₁	21,90	m-dietilbenzol
St ₂	22,41	p-dietilbenzol
St ₃	23,40	nem azonosított
St ₄	26,86	nem azonosított
St ₅	27,30	nem azonosított
St ₆	28,41	m-etilvinilbenzol
St ₇	29,12	p-etilvinilbenzol
St ₈	30,64	nem azonosított
St ₉	37,17	m-divinilbenzol
St ₁₀	38,92	p-divinilbenzol
St ₁₁	57,54	naftalin

Retenciós idő alapján azonos komponenseket a bor és a Styrol között egy anyag kivételével nem találtunk. Ez az anyag az St_3 , a borban ez a komponens a 19. számú. Ennek az anyagnak az azonosítását standard hiányában nem tudtuk elvégezni. A vizsgálatnak ebben a fázisában felmerült az a kérdés, hogyan lehetséges az, hogy a Styrol fő komponensei nem találhatók meg a borban, csak ez az ismeretlen anyag, ami százalékos arányát tekintve elhanyagolhatóan kevés a többi komponenshez viszonyítva.

A teljesebb kiértékelés lehetősége miatt elkészítettük a bor és a Styrol addíciós kromatogramját, melyet a 3. ábra mutat.

Az addíciós kromatogrammon láthatjuk, hogy az St_3 , mely azonos a bor 19. számú komponensével, ezt a csúcsot valóban megemelte, ha csekély mértékben is. A Styrol fő komponensei (etilvinilbenzol, vinilbenzol, divinilbenzol) a borban nem találhatók meg.

Ez az egy anyag ilyen kismennyiségű jelenléte viszont nem indokolta volna a bor intenzív idegen illatát, ízét.

A vizsgálat folyamán felmerült az a lehetőség, hogy égetésből származó pirolizistermékek okozzák a vegyszeríz.

A pirolizistermék kondenzátumának azonos körülmények között felvettük a kromatogramját, ezt a 4. ábra mutatja.

A Styrol és a pirolizátum közös komponenseket egy anyag kivételével nem tartalmazott. Ez az anyag a Styrol pirolizátum 19. számú komponense, mely R_t érték alapján megegyezik az St_3 anyaggal.

Ezt biztosan eldöntendő felvettük a Styrol és a pirolizistermék közös kromatogramját. Ezt az 5. ábra mutatja.

Az addíciós kromatogram igazolta feltételezésünket, amennyiben a Styrol komponensek külön csúcsot adtak, a 19. komponens kivételével. A kérdéses anyag mennyiségi megoszlása a Styrolban és a pirolizátumban igen eltérő volt. Görbe alatti terület alapján a pirolizátum ezt a komponenset hétszeres mennyiségben tartalmazza.

Ezek után azt kellett vizsgálnunk, hogy a pirolizistermékek közül a fent említett komponensen kívül tartalmaz-e a bor más anyagokat is.

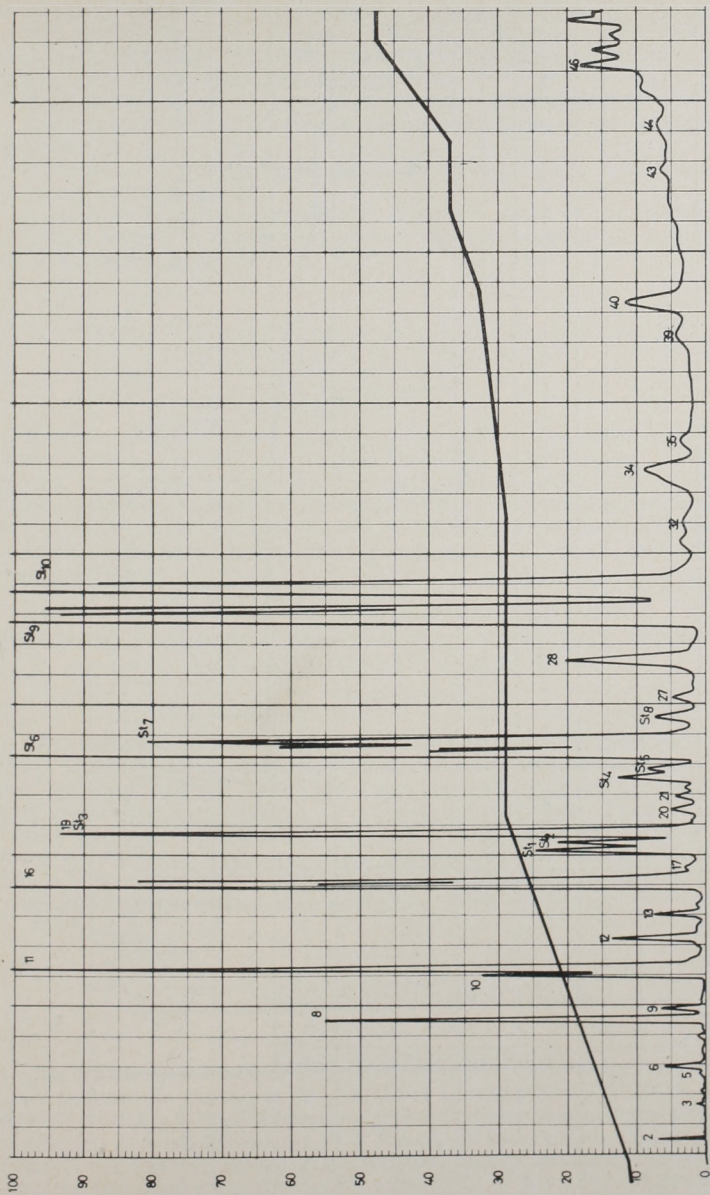
A retenciós idők összehasonlítása alapján a következő közös komponenseket találtuk az izhibás bor és a pirolizátum anyagaiban:

3. táblázat

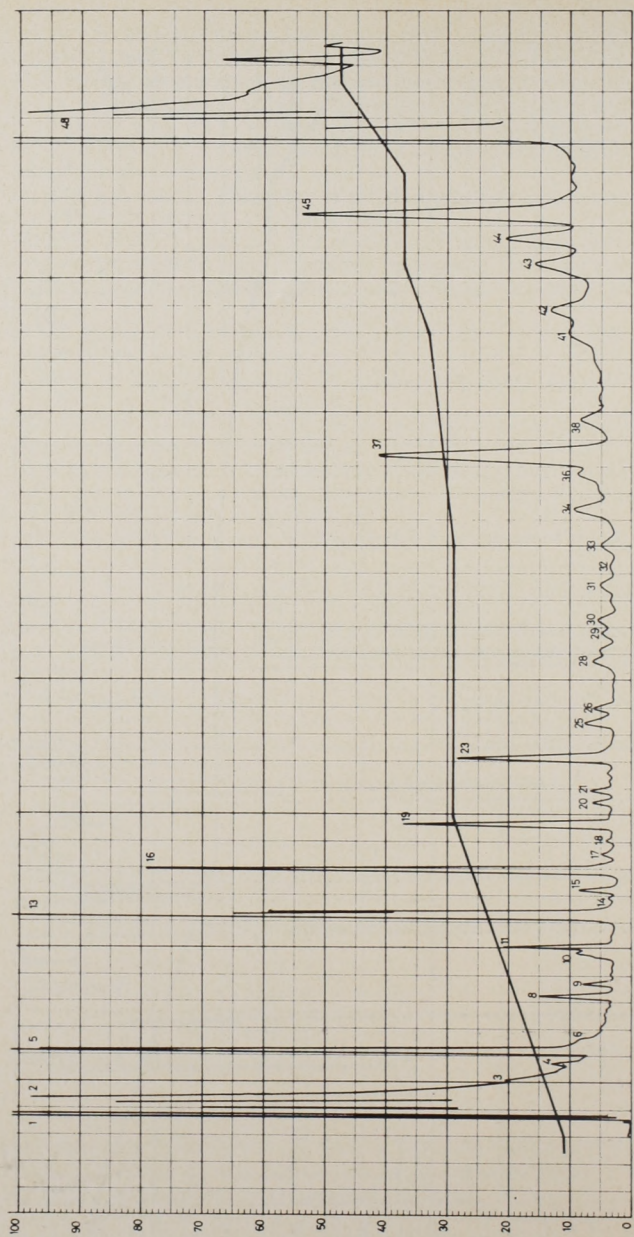
Csúcs szám	R_t
16	19,86
17	21,09
19	23,37
20	24,93
21	25,79
34	46,84
43	65,13
44	67,03

A feltételezésünk helyességét igazolta a bor és a pirolizistermék addíciós kromatogramja. A közös komponensek csúcsmagassága megnőtt, ami igazolja, hogy a bor ezeket az anyagokat tartalmazza (6. ábra).

A csúcsok növekedési aránya a standardként felhasznált pirolizistermék kromatogramjának mennyiségi viszonyait híven tükrözi.



5. ábra



6. ábra

Az, hogy a bor – a pirolízistermékekkel közös anyagai – mennyiségi arányait tekintve nem minden esetben mutatják ezt az összefüggést, látszólagos ellentmondást mutat. Ennek oka az, hogy egyrészt az elégetett műanyagok anyagai nem mindig azonosak (adalékok, színezőanyagok stb.), másrészt a bekerült anyagok abszorpciós viszonyait nem ismerjük.

Méréseinkből az alábbi következtetéseket vonhatjuk le.

A bor idegen íze nem a Styrol komponensektől, hanem az égéstermékekből származik.

A bor kromatogramján található csúcsok jelentős százalékát a pirolizátummal azonos anyagok adják.

A szennyezés mértéke jelentősnek mondható, mert az égéstermékek komponensének 20%-a (8 féle anyag) adszorbeálódott és így a bor vegyszerizéért ezek az anyagok a felelősek.

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА С СТИРОЛЯ В ВИНЕ

П. Маттяшовски

В статье автор занимается газохроматографическим испытанием вкусово дефектных вин, которые пороки образовались в результате загрязнения воздуха. Выявление производных стироля образующихся при производстве и переработке пластмасс и их продуктов пиролиза в вине возможно осуществить на колонне Р. Е. Г. 20 000 при 20%-ом увлажнении. В указанных условиях компоненты примесей хорошо отделимы от составляющих натурального вина.

GASCHROMATOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG DER PYROLYSEN- PRODUKTE DES STYROLS IN WEIN

P. Mattyasovszky

Die gaschromatographische Untersuchung eines infolge von Luftverunreinigungen in Wein vorkommenden Geschmackfehlers wird besprochen. Es wurde dabei gefunden, dass die Anwesenheit von bei der Herstellung und Bearbeitung von Kunststoffen entstandenen Styrolderivaten bzw. ihren Pyrolyseprodukten in Wein auf einer P.E.G. 20.000-Kolonnen mit 20%iger Befeuchtung nachgewiesen werden kann. Unter den in der Abhandlung beschriebenen Bedingungen sind die verunreinigenden Komponenten von der natürlichen Bestandteilen des Weines gut abtrennbar und nachweisbar.

INVESTIGATION BY GAS CHROMATOGRAPHY OF THE PYROLYSIS PRODUCTS OF STYRENE IN WINE

P. Mattyasovszky

The investigation by gas chromatography of a taste defect in wine caused by air pollution is discussed. It was found that styrene derivatives and their pyrolysis products formed during the production and processing of plastics can be detected in wine by means of a P.E.G. 20.000 column of 20% wetting. Under the conditions specified in the treatise the contaminating components can be readily separated from the native ingredients of wine and detected.