

Gáz-folyadékkromatográfiai vanillintartalom meghatározás*

RÉPÁSI GÁBOR és CSONT MIKLÓS

Megyei Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet Miskolc

Az irodalomban található vanillin meghatározási módszereket az alábbiak szerint lehet összefoglalni:

- Alkalimetriás titrálással a vanillin, mint fenolos vegyület határozható meg. [1] [2]
- Oxoreagensekkel képzett színreakció alapján az aldehidosoportja révén lehet mennyiségét mérni kolori- vagy fotometrikus úton. [3] [4]
- Közvetlenül fotometrálnak ultraibolya tartományban, mivel 200–300 nm között abszorpciós maximummal rendelkezik. [1] [6] [7] [9]
- Extrakciós-addíciós módszerrel, ahogy azt az MSZ 20622 előírja. [8]

Ezek a módszerek mindaddig nagyon megfelelőek, míg a vizsgált mintában a vanília ízt biztosító kémiai vegyületeket ismerjük (1. ábra), s azok közül csak egyikük fordul elő; valamint rendelkezünk az izesítetlen termék pontos összetételével, amelyből a vizsgálatot szintén elvégezve a 0,00 koncentrációjú vak-értéket kapjuk. [10]

Tehát félrevezető eredményhez juthatunk például egy vaníliás cukorka vizsgálatánál, ha az vanillin helyett burbonállal (Et-vanillin) van izesítve és közvetlen ultraibolya-fotometriás meghatározásnál nem ismerjük a cukorka eredeti keményítősörp-tartalmát.

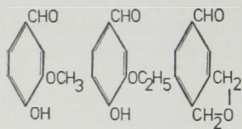
Legnagyobb bizonytalanság a mérésünkben akkor jelentkezik, ha a vanillin tartalmat ismeretlen kvali és kvantitatív paraméterű mintából kell meghatározni, pl. fűszervaniliából, vagy fűszervaniliával izesített süteményfélésegekből, fagyaltokból.

Ilyen eset kapcsán dolgoztunk ki Intézetünkben egy olyan meghatározási módszert, melynek segítségével a mintáról egyidejűleg minőségi és mennyiségi képet is kapunk. Erre a célra a gáz-folyadékkromatográfia a legalkalmasabb.

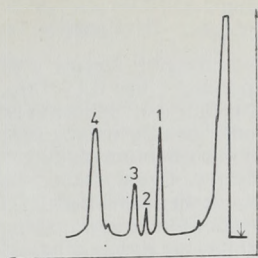
Kísérleti rész:

A vanillin és a kísérő rokonvegyületei már szobahőmérsékleten jelentős tenzióval rendelkeznek, így a kromatografálásuk a forráspontjuk alatti hőmérséklettartományban is elvégezhető. (Injektor hőmérséklet 270 °C, kolonna hőmérséklet 170 °C). Mivel a forráspontjaikban, illetve a mérési hőmérsékleten a gőznyomásaikban jelentős különbség nincs, a kromatográfiai megosztófázisként egy közepesen poláros XE – 60 típusú cianoszilikont használtunk 5%-nyi mennyiségben Chromoszorb W (AW – DMCS) 60–80 mesh méretű hordozóra felvíve. Az opti-

* Szerzőknek 1975. november 14-én Kecskeméten rendezett konferencián elhangzott előadása alapján (Szerk.).



1. ábra
A vanília ízt biztosító vegyületek
a) vanillin
b) etil-vanillin
c) piperonal



2. ábra
Mintaelegy kromatogramja
Magyarázatát lásd a szövegben

mális elválasztás és a minimális elemzési idő biztosításához 1,2 m hosszú 3 mm belső \varnothing -jú üvegkolonnán végeztük a méréseket.

A nagy tisztaságú nitrogén vívőgáz áramlási sebessége 50 cm³/min, a kolonna nyomásesése 0,48 atm. volt. Az oszlopon elválasztott komponenseket lángionizációs detektorral érzékeltük és EZ-13 típusú kompenzográfal regisztráltuk 10 mm/min. papírsebességet használva. Az injektálást 10 mikroliteres Hamilton fecskendővel „oncolumn” módon végeztük a következő úton nyert mintaextraktumból:

Kb. 100 mg vanillint tartalmazó finomra őrölt mintát (fűszer 5 g vanillin-cukor 10 g) becsiszolt dugós Erlenmeyer lombikban 50 cm³ dietiléter: abs. etanol 1:1 arányú elegyével szobahőmérsékleten fél óráig állni hagyunk. Időnként a szuszpenziót erőteljesen összerázzuk. Hozzá adunk 2 cm³ frissen készített 5%-os alkoholos hidrokinnal oldatot. Utána szűrjük, 2 × 10 cm³ éterral mossuk a szűrőt, az egyesített szűrleteket rotációs vákumbepárlón 20–25 cm³ térfogatúra bepároljuk, maradék nélkül 50 cm³-es mérőlombikba visszük és abs. etanollal jelig töltjük. Ebből az oldatból injektálunk 1–3 mikroliternyi a kromatográfba.

A 2. ábrán feltüntetettünk valamennyi vizsgált és azonosított komponens, ennek segítségével mutatjuk be a minőségi és mennyiségi értékelést.

A kromatogrammon nyíl jelöli a beadagolást, az első nagy csúcs az oldószer csúcsa, az 1. sz. a vanillin, a 2. sz. a piperonal, a 3. sz. az etil-vanillin, a 4. sz. a hozzáadott és belső standardként szereplő hidrokinnal csúcsa. A komponensek azonosítását úgy végeztük, hogy a fűszervaniliában jelenlevő kísérő vegyületeket mg-nyi mennyiségben AOAC módszergyűjteményben [7] ismertetett vékonyrétegekromatográfiás módszerrel, szilikagél G-n, hexán-Etacetát (4:1) futatóelegy segítségével kipreparáltuk és infravörös fotometriával a szerkezetüket azonosítottuk. Megállapítottuk ezzel azt is, hogy az irodalmi TLC retenciós értékek könnyen és nagy biztonsággal reprodukálhatók. [5]

Ezeket a kipreparált és ismert szerkezetű vegyületeket adtuk a kromatográfba.

Meghatároztuk a vegyületek Kováts féle retenciós indexét az:

$$I = 100 \left[\frac{\lg t_{Rx} - \lg t_{Rz}}{b} + z \right]$$

összefüggés segítségével [11] és a következő értékeket kaptuk:

| | | |
|-----------|---------|----------------------|
| vanillin | 1988 ie | etilvanillin 2140 ie |
| piperonal | 2092 ie | hidrokinon 2253 ie |

Tapasztalataink szerint a fűszervaníliaiban a vanillin mellett mindig jelen van a piperonal (kb. 0,1–1,0%) néhány mintában találtunk etil-vanillint és kumarint is 0,01–0,1% mennyiségben.

A komponensek mennyiségének meghatározására a minta előkészítésekor az extrakció közben hozzáadott belső standard, az ismert mennyiségű hidrokinon ad lehetőséget. Ugyanakkor ennek segítségével a kromatográfiai paraméterek ellenőrzése is megvalósítható [11].

Ez utóbbi fontos olyan szempontból, hogy a kromatografáló oszlop elméleti tányerszámát, elválasztási határfokát mindenkor meg tudjuk ítélni, s ha szükséges, tudjuk korrigálni.

A mennyiségi elemzés során először meghatározzuk 3–5 ismert összetételű vanillin-hidrokinon elegy kromatogramjából a két csúcs magasságának arányát, s ennek alapján elkészítjük a csúcs-magasság: vanillin koncentráció kalibrációs görbét.

Tapasztalataink szerint a detektor lineáris tartományán belül ez az összefüggés is lineáris.

A vizsgálandó minta extraktumához is hozzáadva a hidrokinon standardot, az elegyből felvett kromatogrammon meg kell mérnünk a csúcsarányokat, és a görbéből, vagy az egyenes egyenletéből megkapjuk a keresett anyag mennyiségét.

Ez a módszer pontosabb eredményeket szolgáltat, mint a leggyakrabban alkalmazott csúcs alatti terület integrálja és a komponens mennyisége közötti összefüggés.

Módszerünkkel a gázkromatográfiában még elfogadott 8–10% hibának mintegy felével, 5% hibával sikerül a meghatározást elvégezni.

A mérési paraméterek optimalizálásával párhuzamosan végeztünk visszanyerési ún. recovery vizsgálatokat is. A fűszerekből és a szintetikus vanillinnal ízesített cukor alapú édesipari termékekből az extrakciót 98–101%-os hatásfokúnak találtuk, míg lisztes, zsírtartalmú vanília ízesítésű termékek esetében 65–92%-os visszanyerést tapasztaltunk.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВАНИЛИНА ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

Г. Репаша и М. Чонт

Авторы разработали и знакомят условия определения содержания ванилина методом газожидкостной хроматографией. После экстрагирования раствора диэтилового эфира: этанола в соотношении 1:1, из экстракта 1:3 микролитровое количество хроматографировали на колонне с фазовым распределителем 5% ХЕ 60 на колонне Хромосорб В при температуре 170°C. В качестве внутреннего стандарта применяемый гидрохинон, измерение пропорции высоты пиков и приблизительно 100%-ная эффективность экстракции обеспечивает осуществление определения с 5%-ной ошибкой.

BESTIMMUNG DES VANILLINGEHALTES MITTELS GAS-FLÜSSIGKEITS-CHROMATOGRAPHIE

M. Répási und M. Csont

Eine Methode wurde zur Bestimmung des Vanillingehaltes mittels Gas-Flüssigkeits-Chromatographie entwickelt, und die Bedingungen der Durchführung dieser Bestimmung werden beschrieben. Nach einer Extraktion mit einem 1:1 Gemisch von Diäthyläther und Äthanol wird eine Menge von 1–3 Mikroliter des Extrakts bei 170 °C an einer mit 5% XE 60 als Phasenverteiler enthaltenden Chorosorb W gefüllten Säule chromatographiert. Die Durchführbarkeit der Bestimmung mit einem Fehler von 5% wird durch Anwendung von Hydrochinon als innerer Standard, durch Messung des Verhältnisses der Gipfelhöhen und durch eine bei beinahe 100%igem Wirkungsgrad erfolgte Extraktion gesichert.

DETERMINATION OF VANILLIN BY GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY

M. Répási and M. Csont

A method was developed for the determination of the vanillin content by gas-liquid chromatography, and the conditions of carrying out this determination are described. After extraction with a 1:1 mixture of diethylether and ethanol a sample of 1–3 microliter of the extract is subjected to chromatography at 170 °C on a column packed with Chromosorb W containing 5% of XE 60 as phase, distributing agent. The determination can be carried out with an error of 5 % due to the use of hydroquinone as inner standard, to the measurement of the peak heights and to the extraction performed at an efficiency approaching 100%.

K Ü L F Ö L D I L A P S Z E M L E

HADORN H., ZÜRCHER K. és
STRACK CH.

Cukorfajták gázkromatográfiás meghatározása mézben

(Gaschromatographische Bestimmung der Zuckerarten in Honig.)

Mitt. Leb. Hyg. 65, 198, 1974.

Szerzők a mézben levő cukrok szilil-étereit állították elő és gázkromatografálták. Modellkeveréket készítettek és megvizsgálták a módszer reprodukálhatóságát, majd 50 kereskedelmi mézmintát is kromatografáltak. A fontosabb cukorfajták csúcsai tisztán je-

lentkeztek a kromatogramon, problémát jelentett, hogy a redukáló cukrok kettő, az α és β formának megfelelő csúccsal jelentek meg. A módszer reprodukálhatósága kielégítő, 95%-os statisztikus biztonság mellett a relatív hiba fruktóznál $\pm 1,6\%$, glükóznál $\pm 1,7\%$. A kromatogramok értékelése azt mutatja, hogy a mézben található di- és triszaharidok, mely utóbbiakat nem identifikálták. A raffinóz jelentését igazolták melibióz és fruktóz kimutatásával hidrolizált mézben.

Varga E. (Kaposvár)