

Gyümölcspálinkák aromakivonatának gázkromatográfiás vizsgálata nagyobb hőmérsékleten II.

KEVEI JÁNOSNÉ

Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet, Budapest

Érkezett: 1972. március 18.

Korábbi vizsgálataink (*Spanyár és Kevei*) (1); (*Keveiné és Blazovich*) (2) alapján megállapítottuk, hogy borpárlatok és gyümölcspálinkák minőségének megítélésére a gázkromatográfiás aromavizsgálatok jól felhasználhatók. A szeszitalok vizsgálatánál elsősorban „fuzli-alkohol”-tartalmuk kimutatásával és meghatározásával foglalkoztunk, de néhány következtetést a különböző gyümölcsfajtákból készült pálinkák aromakromatogramjainak eltérő alakulásából is levonhattunk.

Az erjedési alkoholok jelenléte és mennyisége alapján állapítottuk meg az erjesztett ital valóságát, ill. esetleges etilalkoholos hígítását, „vágását” is.

Mindezeket a következtetéseket aránylag kis hőmérséklethatárok – 50–140 °C – közötti kromatografálás eredményeiből vontuk le (*Keveiné és Blazovich*) (2). Jelen kísérleteinkben más állófázis alkalmazásával, nagyobb hőmérséklet határok – 60–200 °C – között igyekeztünk különbségeket találni az egyes gyümölcspálinkák aromakivonatának kromatográfiás szétválasztásánál.

Anyagok és módszerek

A minták ismertetése

A Magyar Likőripari Vállalattól kapott kifogástalan minőségű kékszilva-, sárgabarack-, meggy-, törköly- és almapálinka-mintákat hasonlítottuk össze.

A minták előkészítése

A pálinka-mintákból közvetlen oldószeres aromakivonást végeztünk.

Az aromakivonás keresztülvitele: 100 ml pálinkához 400 ml desztillált vizet adunk, s elegyítés után az oldatot konyhasóval telítjük és két részre osztva két 500 ml-es rázóüvegsérbe öntjük. Az első részhez 50 ml éter-n-pentán (2:1) oldószerkeveréket adunk és az egészet 10 percig rázzuk. Az oldatok szétválása után a vizes részt leengedjük s az éter-pentános folyadékot a vízzel felhígított minta másik feléhez adjuk. Ezt is 10 percig rázzuk és utána a két réteget különválasztjuk. A vizes oldat (minta) két részletét még két ízben újabb 50–50 ml oldószerkeverékkel 10–10 percig, az előzőekhez hasonlóan kirázzuk. A három éter-pentános oldószer-részletet üveg dugós jódszámlombikban egyesítjük és vizmentes nátriumszulfáttal víztelenítjük.

A nátriumszulfátról leszűrt oldószeret üvegcsiszolatos, zárt, aromabepárlásra készült desztilláló készülékben (*Spanyár et al*) (3), melyet vízfürdő segítségével

35 °C-ra melegítünk, lepároljuk. Ha a desztilláló lombik tartalma kb. 5 ml-re csökken, az aromasűrítményt a lombik alján levő csapon át 5 ml-es piknométer edényekbe engedjük. A piknométert előzőleg üvegdugója nélkül kalibráltuk és jelöltük be 5 ml-re, mert az edényke zárására itt átszűrhető (orvosságos üvegek zárására használt) gumidugót (kapszulát) használunk.

Gázkromatográfiai mérés

A pálinka-aroma-sűrítmények térfogatát – a szükséges mennyiségű standard vegyület hozzáadása után – az oldószerkeverékkel pontosan 5 ml-re állítjuk be. Ebből az aromatörzsoldatból 20 μ l-t kromatografálunk.

Standard vegyületként itt izoeugenolt használunk: 1,75 g i-eugenolt 25 ml éter-pentánban oldunk. Ebből a törzsoldatból 0,05 ml-t (= 3,5 mg) adagolunk az 5 ml össztérfogatú aromasűrítményhez. 20 μ l aromasűrítmény kromatografálása esetén a minta 14 μ g standard vegyületet tartalmaz.

A gázkromatográfiai mérés körülményei

Készülék: Perkin – Elmer 900

Detektor: kettős, szembekapcsolt lángionizációs detektor (FID)

Oszlop: két darab 3,6 m hosszú, 2 mm átmérőjű rozsdamentes acél,

S 68 típusú spirálisó

Töltet: 10% Reoplex 400 Celite hordozón

Hőmérséklet:

oszló: 5 percig 60 °C, utána 4°/perc sebességgel programozva 200 °C-ig,
majd 30–35 percig tartása 200 °C-on

adagoló tér: 270 °C

elosztótér: 280 °C

Érzékenység:

R = 10

A = 128, ill. 32

Vivőgáz: nitrogén, nyomása 50 psig (kb. 4,0 atü)

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

Levegő-nyomás: 45 psig (kb. 3,6 atü)

Egy minta gázkromatográfiai szétválasztása – a megadott körülmények között – kb. 60 perc.

A gázkromatográfiai mérések kiértékelése és a kromatogramok ábrázolása

A gyümölespálinka-minták aromakivonataiból készült kromatogramokat előbbi munkánkban (*Keveiné és Blazovich*) (2) ismertetett vonaldiagramos ábrázolásban mutatjuk be. A vonaldiagramok az egyes aromacsúcsok – a standard vegyület szerint korrigált – magasságainak azonos kiindulási anyagra – 100 ml pálinkára – és azonos érzékenységre – R = 10, A = 32 – átszámított jelölései. A vonaldiagram-ábrákon a hőmérsékletprogramozás kezdetét és végét, valamint az izoterm szakaszokat is megjelöljük. Az egyes csúcsmagasságokat jelentő függőleges vonalakat megszámoztuk. Az első csúcs (1) – szaggatott vonallal rajzolva – az oldószert, a második (2) – vastag vonallal kihúzva – az etanol-csúcsot jelenti.

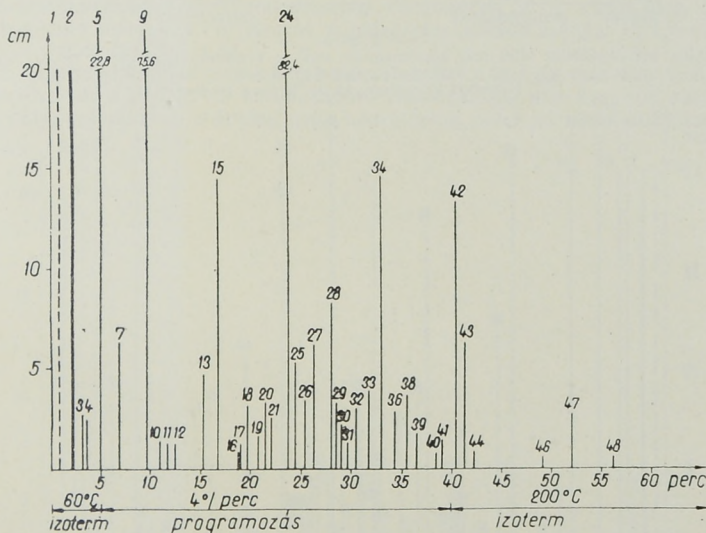
Minden pálinka-minta vonaldiagramján azonos számokkal jelöljük meg az azonos késleltetési idejű (azonosnak vehető) aromacsúcsokat. A 20 cm-nél nagyobb csúcsok magasságát a csúcshoz írt szám jelöli centiméterben.

Kékszilva-pálinka

Igen aromadús pálinkának mutatkozott a kékszilva-pálinka mintánk (1. ábra). Az aromacsúcsok száma itt 38. Amilalkohol (9. csúcs), hexilalkohol (13. csúcs), valamint benzaldehid (24. csúcs) számottevő mennyiségben található benne. Jelentékeny az 5. és a 15. csúcs magassága is. Néhány nagyobb csúcs hányadosát is kiszámítottuk. $13/15 = 0,33$, $34/36 = 4,90$, $42/43 = 1,98$. $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ oszlophőmérséklet elérése után még 6 aromacsúcs válik szét a mintából.

Érdekes egy másik – Jugoszláviából származó – valódi szilvapálinka aromaképének (2. ábra) az első mintával történő összehasonlítása.

Ez is aromadús pálinka, az aromacsúcsok száma itt 36, de a csúcsmagasságok általában kisebbek, mint az 1. ábrán bemutatott mintánál. Az 5., 9., 13. és 15. csúcs elég nagy, de a 24. aromacsúcs (benzaldehid) itt jelentéktelen. Az egyes csúcsarányok a következők: $13/15 = 0,28$, $34/36 = 1,98$ és $42/43 = 2,12$. E számok közül csak a $34/36$ csúcsok hányadosa tér el jelentősen az előbbi szilvapálinka kromatogramjától. Mivel egyik szilvapálinka-minta korát sem ismerjük, csak feltételezzük, hogy a jugoszláv minta érettebb volt, ill. más szilvafajtából készült, mint a Magyar Likőripari Vállalat szilvapálinkája.



1. ábra

Kékszilva-pálinka (100 ml) kivonatának azonos érzékenysége ($R = 10$ és $A = 32$) számított vonaldiagramja

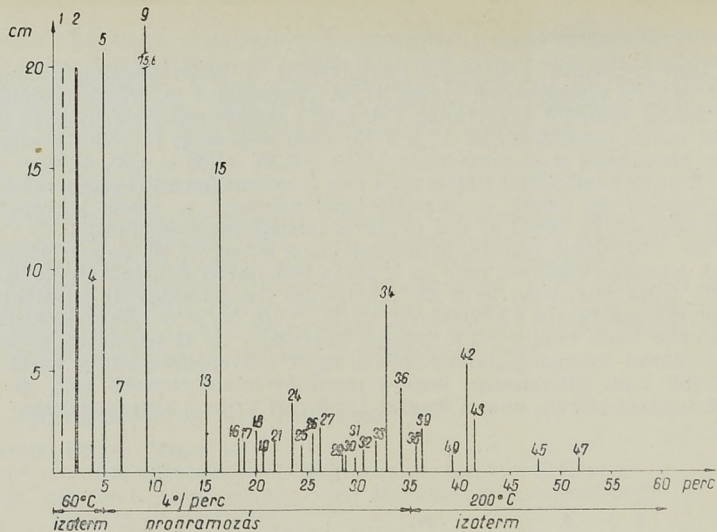
Aromasűrítvény: 5 ml, mintamennyiség: 20 μl

Oszlop: 10% Reoplex Celiten

Kromatografálás: 5 perc $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, program: $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig,

tartás $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on 30–35 percig

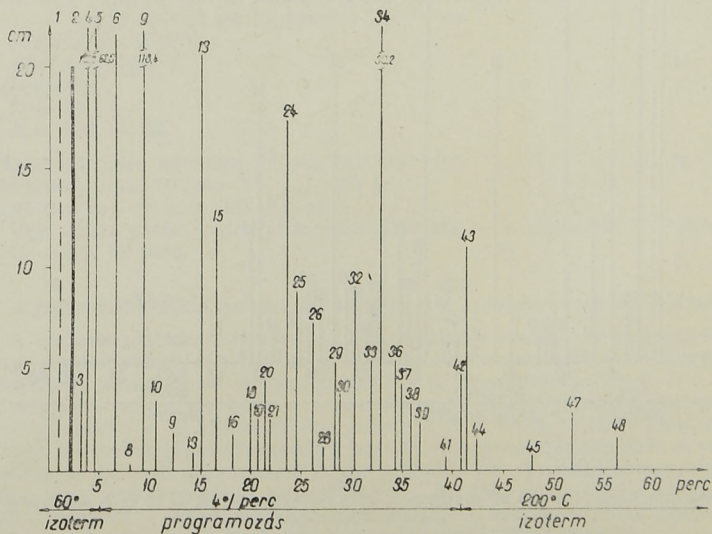
1 = oldószer, 2 = etanol, 3–49 = az egyes aromacsúcsok.



2. ábra

Jugoszláv szilvapálinka (100 ml) kivonatának azonos érzékenységre (R = 10 és A = 32) számított vonaldiagramja

Kísérleti körülmények az 1. ábra szerint



3. ábra

Sárgabarack-pálinka (100 ml) kivonatának azonos érzékenységre (R = 10 és A = 32) számított vonaldiagramja

Kísérleti körülmények az 1. ábra szerint

Sárgabarack-pálinka

Ez a pálinka-minta (3. ábra) még több, ill. nagyobb mennyiségű aroma-komponenst tartalmaz, mint a kékszilva-pálinka kivonata.

A csúcsok száma valamivel kevesebb 36., de a csúcsmagasságok általában nagyobbak. Jelentékeny aromakomponenseket takar a 4., 5., 6., 9., 13., 15., 24., 25., 32., 34., 36., 42. és 43. csúcs. A jellemző csúcsok hányadosa a következő: $13/15 = 1,75$, $34/36 = 5,6$, $42/43 = 0,44$. A sárgabarack-pálinkára e hányadosokon kívül a 4., 5., 6., 13. és 34. csúcsok igen magas volta jellemző.

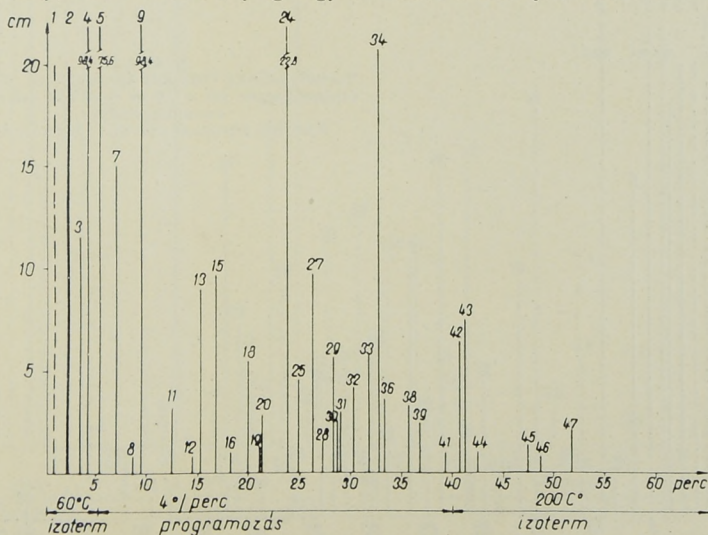
Meggy-pálinka

Egy valódinak jelzett meggy-pálinka-mintát (4. ábra) és egy kereskedelmi forgalomban levő kecskeméti cseresznyepálinka-mintát (5. ábra) vizsgáltunk meg.

A meggy-pálinka-mintában a jelentékenyebb csúcsok sorszáma a következő: 4., 5., 7., 9., 13., 15., 24., 27., 34., 42. és 43. A benzaldehid csúcsa (24.) itt is, mint a szilvánál, jelentékeny nagyságú. Az egyes csúcsok hányadosai: $13/15 = 0,91$, $34/36 = 5,59$ és $42/43 = 0,86$.

A kecskeméti cseresznyepálinka-minta alkohollal erősen hígított, „vágott” pálinka. Erre utal a kevés számú (16 db), kis csúcsmagasságú aromakomponens jelenléte is. Az amilalkohol (9.) csúcsa ugyan számottevő, de jóval kisebb a valódi, erjesztett italok amilalkohol-tartalmához viszonyítva. A 4. csúcs elég nagy, a benzaldehid csúcsa (24.) is jelentős. A jellegzetes csúcsok aránya: $13/15 = 1,00$, $34/36 = 9,0$ és $42/43 = 1,86$.

E hányadosok közül csak a 13/15 csúcsok arányszáma egyezik meg a meggy-pálinkáéval, de a 34/36 és a 42/43 csúcsok viszony száma már nagyobb azoknál. Ez a tény, valamint az aránylag nagy benzaldehid csúcs jelenléte szokatlan.



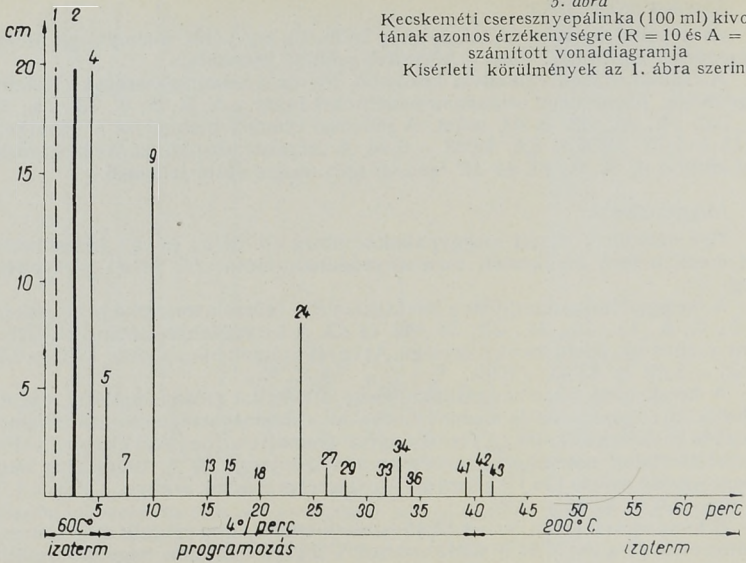
4. ábra

Meggy-pálinka (100 ml) kivonatának azonos érzékenységre ($R = 10$ és $A = 32$) számított vonaldiagramja

Kísérleti körülmények az 1. ábra szerint

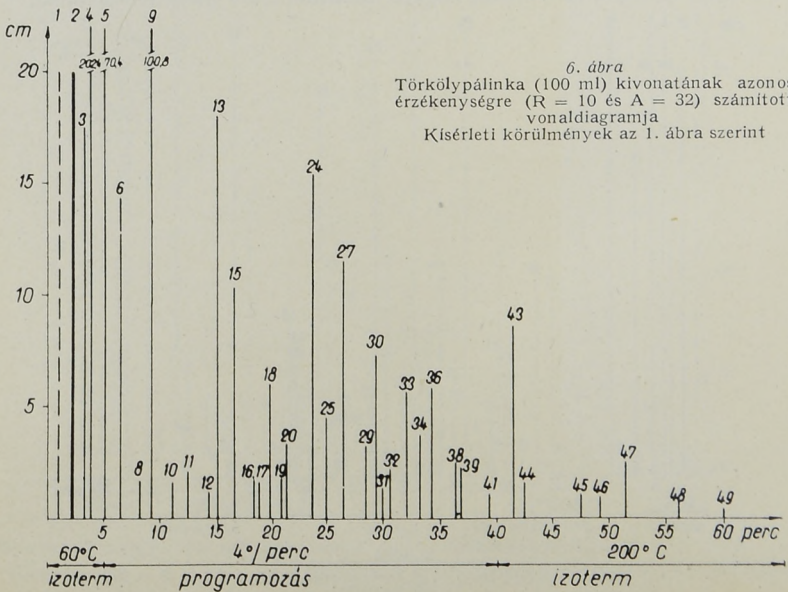
5. ábra

Kecskeméti cseresznye-pálinka (100 ml) kivonatának azonos érzékenységre ($R = 10$ és $A = 32$) számított vonaldiagramja
Kísérleti körülmények az 1. ábra szerint



6. ábra

Törkölypálinka (100 ml) kivonatának azonos érzékenységre ($R = 10$ és $A = 32$) számított vonaldiagramja
Kísérleti körülmények az 1. ábra szerint



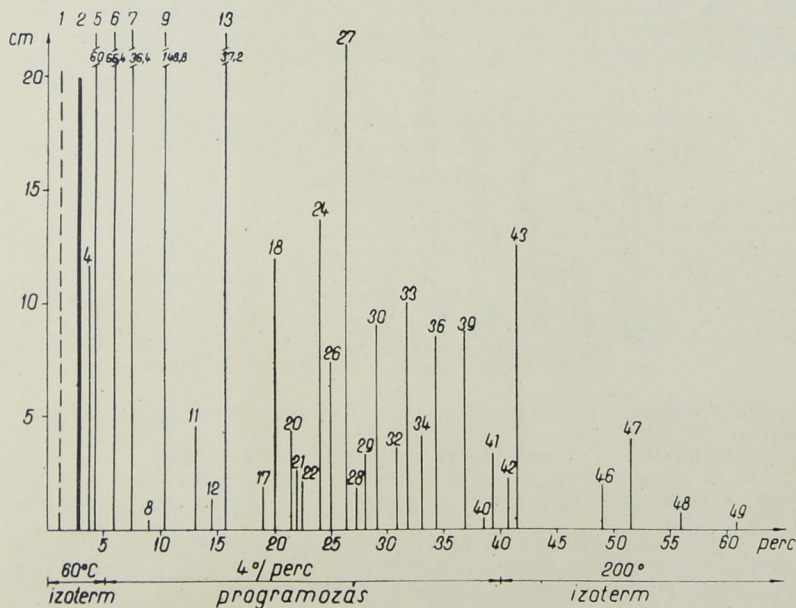
Törkölypálinka

A törkölypálinka aromakivonatának vonaldiagramját a 6. ábrán láthatjuk. 38 db aromacsúcsot mutat az ábra, melyek közül a 3., 4., 5., 9., 13., 15., 24., 27., 30. és 43. csúcs jelentős nagyságú. A jellegzetes aránypárok közül a $13/15 = 1,72$ és a $34/36 = 0,65$. Érdekes, hogy a 42. csúcs itt hiányzik. A könnyen illó alkotórészek (10 perc előtt levált csúcsok) nagy csúcsmagasságukkal tűnnek ki, míg a nehezen illók (30 perc után leváltak) nagy számukkal (14 db). Ez a törkölypálinka-minta sok aromakomponenst tartalmazó valódi szeszesital.

Almapálinka

A 7. ábrán egy valódi almapálinka aromakivonatának vonaldiagramját mutatjuk be.

Az almapálinka aromakivonatában – a többi pálinkához képest – kevesebb aromacsúcsot találunk (33 db), de ezek a csúcsok általában nagyobbak, mint a többi mintánál. A jelentős magasságú csúcsok közül kiemeljük a 7. csúcsot, amely a többi pálinkánál vagy nem fordul elő, vagy csak sokkal kisebb mennyiségben. Az amilalkoholon (9. csúcs) kívül a hexilalkohol (13. csúcs) is nagy magasságával tűnik ki. A 27. aromacsúcs csak ennél a mintánál ilyen jelentős. A többi pálinkánál ismertetett aromacsúcs-magasságok arányszámait itt a következőképpen alakulnak: $13/15 = 0$ (a 15. csúcs hiányzik), $34/36 = 0,51$, $42/43 = 0,17$.



7. ábra

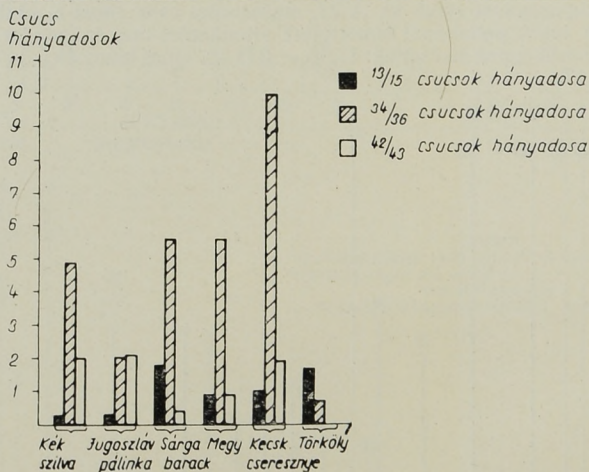
Almapálinka (100 ml) kivonatának azonos érzékenységre ($R = 10$ és $A = 32$) számított vonaldiagramja
Kísérleti körülmények az 1. ábra szerint

Az egyes pálinkák jobb összehasonlíthatósága céljából *táblázatban* és oszlopgrafikonon (8. ábra) foglaltuk össze a felsorolt három aromacsúcs-pár hányadosainak értékét.

Táblázat

Néhány jellegzetes aromacsúcs-magasság hányadosa a gyümölcspálinkák aromakivonatának vonaldiagramjaiból számítva

A hányadosok számítására használt csúcsok száma	Kékszilva pálinka	Jugoszláv szilvapálinka	Sárgabarack pálinka	Meggy-pálinka	Kecske-méti cseresznye pálinka	Törköly-pálinka	Alma-pálinka
13/15	0,3	0,3	1,8	0,9	1,0	1,7	
34/36	4,9	2,0	5,6	5,6	9,0	0,7	0,5
42/43	2,0	2,1	0,4	0,9	1,9	—	0,2



A pálinkaminták kivonatának vonaldiagramjaiból számított néhány aromacsúcs-magasság hányadosa

A táblázatból és az oszlopgrafikonból az alábbi végkövetkeztetés vonható le:

— Az egyes gyümölcspálinkák aromakivonatát az aroma-alkatrészek nagyobb hőmérsékleten történő gázkromatográfiás szétválasztásával is meg lehet különböztetni.

— A Reoplex állófázist tartalmazó kromatografáló oszlopon szétválasztott pálinka-aromák néhány jellegzetes alkatrészének csúcsmagasságaiból számított hányadosok az illető pálinkára jellemző számértékeknek adnak.

IRODALOM

- (1) Spanyol P. és Kevei E.: Élelmezési Ipar, 19, 12, 1965.
- (2) Keveiné Pichler Emilia és Blazovich Márta: ÉVIKE 125, 1971.
- (3) Spanyol, P., Kevei, E. és Blazovich, M.: Ind. Alim. Agric., 87, 1063, 1964.

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИСПЫТАНИЕ АРОМАЭКСТРАКТА ФРУКТОВОЙ ВОДКИ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ. II.

Я. Кэви

Для исследования аромаэкстракта образца фруктовой водки, автор проверил в пределах температуры 60 – 200°C, при постоянной фазе Reoplex 400, хроматографию в приборе Perkin – Elmer 900 содержащий пламеноионизационный детектор.

Экстрагирование аромата проводили методом непосредственного растворителя. Хроматограммы оценили в форме линейной диаграммы, при использовании внутренних стандартов. Вычислением частых величин высоты пиков типичных для составляющих, считали характерным для некоторых фруктовых водок.

GASCHROMATOGRAPHISCHE PRÜFUNG DES AROMA EXTRAKTES VON OBSTBRANNTWEINEN BEI HÖHERER TEMPERATUR II.

J. Kevei

Verfasser chromatographierten zur Prüfung des Aromaextraktes von Obstbranntweinproben an Trennflüssigkeit Reoplex 400 zwischen den Temperaturgrenzen 60 – 200 °C in dem einen doppelten Flammenionisationsdetektor enthaltenden Perkin-Elmer 900 Apparat. Die Aromaextraktion wurde mit einem unmittlbaren Lösungsmittelverfahren vorgenommen. Die Chromatogramme wurden in Form von Liniendiagrammen unter Anwendung eines inneren Standardes ausgewertet.

ANALYSIS BY GAS CHROMATOGRAPHY OF THE AROMA EXTRACTS OF FRUIT BRANDIES AT HIGHER TEMPERATURE II.

J. Kevei

The investigation of the aroma extracts of samples of fruit brandies was carried out by chromatography on a stationary phase of Reoplex 400 in the temperature range from 60 to 200 °C in an instrument equipped with a double ionisation detector of Perkin-Elmer 900 type. Aroma was extracted by direct treatment with the solvent. The chromatograms were evaluated as line diagrams with the use of internal standards. On calculating the quotient of the height values of the individual characteristic peaks of the components, the obtained data proved to be characteristic of the various types of fruit brandies.

ETUDE À CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE À TEMPÉRATURE ÉLEVÉE DES EXTRAITS D'AROMES DES EAUX-DE-VIE DE FRUITS

J. Kevei

Afin d'étudier les extraits d'aromes des échantillons des eaux-de-vie de fruits les auteurs se sont servis de la chromatographie sur une phase immobile de Reoplex 400 entre les limites de température de 60 à 200°C dans un appareil Perkin – Elmer 900 muni d'un détecteur à ionisation de flamme. L'extraction des aromes s'est effectuée par un procédé direct à solvants. Les chromatogrammes ont été évalués en forme de diagrammes de lignes en utilisant un étalon intérieur. Les quotients des hauteurs des pics de quelques composants typiques s'avèrèrent caractéristiques pour certaines espèces d'eaux-de-vie de fruits.