

Plynovochromatografická metóda hodnotenia kvality skladovaných jablák

J. HRIVNÁK, A. PAVLÍKOVÁ

Počas skladovania ovocia dochádza obvykle k zmenám jeho pôvodných vlastností. Tieto zmeny môžu byť žiadúce alebo nežiadúce, závisí to od druhu ovocia a od voľby skladovacích podmienok. Pretože ide o zmeny viac-menej plynulé, zapríčinené rôznymi vnútornými a vonkajšími faktormi, sú zväčša v svojom počiatku ťažko pozorovateľné.

Vôňa, popri chuťových a vonkajších znakoch, patrí medzi najdôležitejšie organoleptické vlastnosti ovocia. Sledovanie zmien arómy ovocia v závislosti od voľby skladovacích podmienok je zvlášť dôležité pri takom ovocí, ktoré má počas skladovania dozrievať, a tak nadobudnúť konečné charakteristické organoleptické vlastnosti. Je známe, že napr. pri niektorých druhoch jablák vzniká typická jablčná vôňa až v priebehu skladovania. (1)

Na objektívne hodnotenie arómy jablák a jej zmien počas skladovania bola vypracovaná metóda plynovej chromatografie.

Experimentálna časť

Prístroj

Pracovalo sa na plynovom chromatografe Perkin-Elmer, model F 11, za použitia plameňového ionizačného detektora a dusíka ako nosného plynu. Éterický extrakt vzorky sa chromatografoval na kapilárnej kolóne z nehrdzavejúcej ocele dĺžky 30 m a vnútorného priemeru 0,25 mm. Kolóna bola impregnovaná 10 %-ným roztokom Tritonu X-305 (alkylarylpolyéteralkohol) v metanole. Na kolónu sa dávkoval 1 mikroliter etyléterového extraktu za použitia 10 mikrolitrovej Hamiltonovej mikroinjekčnej striekačky pri použití deliča 1:100. Chromatografovalo sa za programovania teploty pri tepelnom gradiente 4 °C/min. Pri dávkovaní bola teplota kolóny 70 °C a teplota vstrekovacieho priestoru 120 °C.

Analytický postup

Jablká v množstve 1 kg sa ostrúhajú na sklennom strúhadle a prelisujú cez silicové sito. Po odvážení celkového množstva vylisovanej šťavy sa 100 g

podrobí vákuovej destilácii za použitia vodnej výevy a vodou chladeného chladiča. Teplota vodného kúpeľa destilačnej banky sa udržiava pri 20 °C a destilát sa vymrazuje zmesou tuhého kyslíčnika uhličitého a etanolu pri -60 až -70 °C. Po 15–18 min. destilácii sa získa 9–10 ml destilátu, ku ktorému sa pridá 0,5 g bezvodého síranu sodného a extrahuje 0,5 ml éteru. Éterický extrakt sa priamo chromatografuje za vyššie uvedených podmienok.

Výsledky a diskusia

Prchavé látky spôsobujúce arómu ovocia sa pri jablkách vyskytujú len vo veľmi malých množstvách. Koncentrácie sa pohybujú podľa jednotlivých druhov v intervale len niekoľkých desiatok miligramov na kilogram ovocia. Pre tak nízku koncentráciu sa neukázala vhodná metóda „head space“, t. j. priama analýza ovzdušia nad vzorkou. Predbežné zakoncentrovávanie vzorky pred chromatografovaním si vyžiadalo aj použitie kapilárnej kolóny, ktorú sme volili pre jej vysokú účinnosť (v porovnaní s klasickými náplňovými kolónami), pretože bolo potrebné rozdeliť zlúčeniny s veľmi blízkymi bodmi varu (napr. metanol, etanol, etylacetát, a pod.).

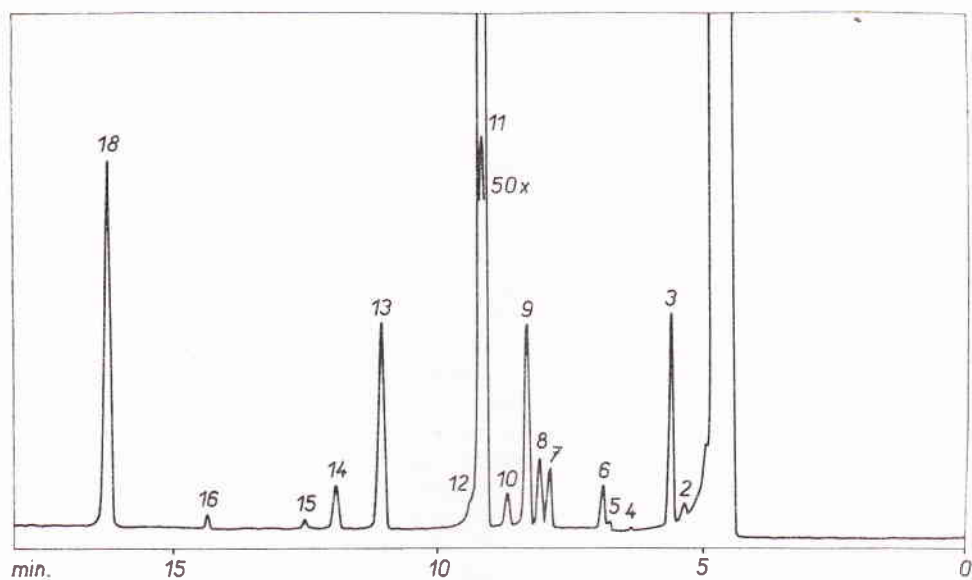
Z literatúry je známych niekoľko separačných metód pri zakoncentrovaní prchavých zložiek z ovocia (napr. 2–5). Niektoré metódy používajú priamu extrakciu šťavy po rozdrvení ovocia, iné metódy zo šťavy prchavé látky napred oddestilujú, resp. vymrazia a až potom extrahujú z destilátu. Známe sú aj spôsoby zachytávania týchto látok adsorpciou, napr. na aktívnom uhlí a pod. Problém izolácie prchavých látok je stále aktuálny a doposiaľ nie je jednoznačne vyriešený. Uvedené metódy, i keď v technológii sa už dávno používajú, majú z hľadiska kvalitatívnej analytickej chémie rad nedostatkov.

Ideálna situácia, t. j., aby zložky v extrakte svojim vzájomným zastúpením presne zodpovedali pomerom v pôvodnom ovocí, je ťažko dosiahnuteľná. Rozpúšťadlá pri extrakcii nevykazujú rovnakú selektivitu pre všetky prchavé zložky. Okrem toho separačné postupy nie sú celkom kvantitatívne. Z doteraz používaných extrakčných činidiel pri skúmaní prchavých zložiek v ovocí sa veľmi často používa dietyléter (5), pretože je jedným z najlepších rozpúšťadiel organických zlúčenín.

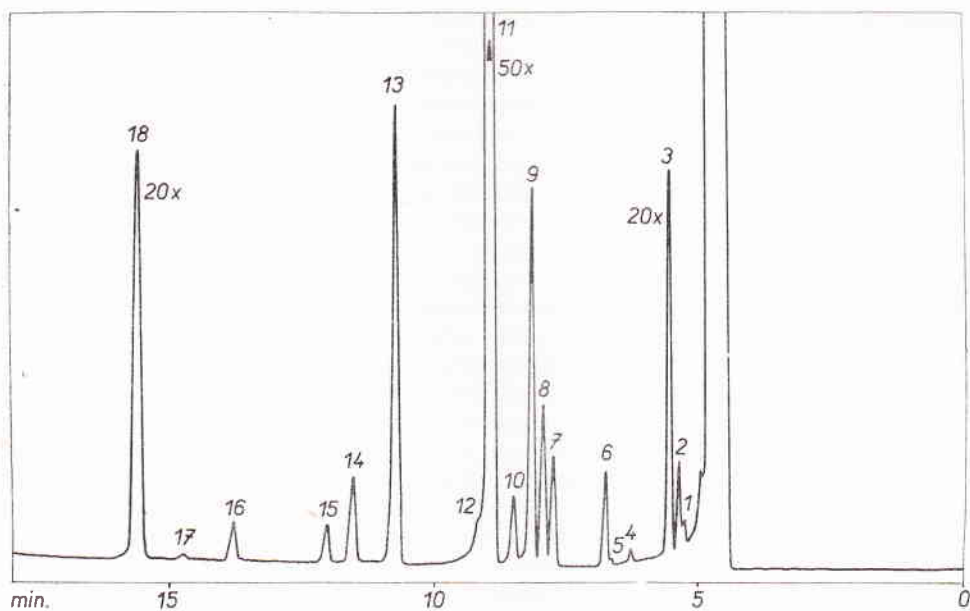
Pri destilácii okrem problému kvantitatívneho zachytenia najmä najprchavejších zložiek v predlohe, vystupuje i otázka kvalitatívneho zloženia destilátu. Pri vyšších teplotách totiž môže dôjsť k rôznym nežiadúcim reakciám (hydrolýza, oxidácia a pod.), a tak v destiláte i k identifikácii zlúčenín, ktoré sa v pôvodnej vzorke nevyskytujú. Podobné ťažkosti môžu byť i pri priamej plynovochromatografickej analýze ovocnej šťavy.

Na základe vyššie uvedených úvah a poznatkov, volili sme ako izolačný postup vákuovú destiláciu pri relatívne nízkej teplote (20 °C) a ako extrakčné činidlo sme použili dietyléter. Z hľadiska pozorovania i malých zmien na aróme jablák počas skladovania je dôležité, aby metóda bola dobre reprodukovateľná. Preto je potrebné presne dodržať izolačný postup, najmä teplotu oboch kúpeľov, rovnakú hodnotu vákua a čas destilácie.

Metódu sme vyskúšali na jablkách Golden delicious skladovaných 9 mesiacov. Z jablák sme vytriedili zdravé, vyhovujúce organoleptickému hodnoteniu, a pokazené, s badateľným nevyhovujúcim vzhľadom, chuťou a arómou.



Obr. 1. Chromatogram éterického extraktu destilátu zo šľavy organolepticky vyhovujúcich jablk Golden delicious. Citlivosť 10X, ostatné, ako je označené.



Obr. 2. Chromatogram éterického extraktu destilátu zo šľavy organolepticky nevhovujúcich jablk Golden delicious. Citlivosť 10X, ostatné, ako je označené.

Na obr. 1 je chromatogram prchavých látok izolovaných zo zdravých jabĺk a na obr. 2 chromatogram prchavých látok z nevyhovujúcich jabĺk.

Pri porovnaní chromatogramov vidieť, že na obr. 1 chýba elučná vlna č. 1 a č. 17. Najväčšie zmeny sú badateľné pod elučnými vlnami č. 1–3, ktoré boli identifikované (pridaním predpokladaných zložiek do extraktu) nasledovne: č. 1 — metanol, č. 2 — etylacetát a č. 3 — etanol. Ostatné elučné vlny sme zatiaľ neidentifikovali.

Relatívne zastúpenie jednotlivých zložiek (počítaných zo sumy plôch bez korekčných faktorov) je uvedené v tab. 1. Z tab. 1 je možné usudzovať, že pri nevyhovujúcich jablkách vzrastá obsah etanolu a klesá obsah etylacetátu, a navyše zistila sa prítomnosť metanolu. U ostatných zložiek sú tiež zmeny vo vzájomnom zastúpení.

Tab. 1. Relatívne zastúpenie zložiek (v %) prítomných v éterických extraktoch destilátu zo šťavy organolepticky vyhovujúcich (A) a nevyhovujúcich (B) jabĺk Golden delicious.

zložka č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
A	—	0,45	3,15	0,08	0,08	0,90	1,26	1,44	5,18	0,93	60,40	0,04	5,86	1,35	0,41	0,53	—	11,90
B	0,03	0,70	9,10	0,15	0,03	1,15	1,65	2,32	5,70	0,93	53,00	0,06	8,22	1,40	0,55	0,83	0,06	14,10

S ú h r n

Bola vypracovaná plynovochromatografická metóda hodnotenia kvality skladovaných jabĺk. Éterický extrakt destilátu zo šťavy sa chromatografuje na kapilárnej kolóne dĺžky 30 m a vnútorného priemeru 0,25 mm, impregnovanej Tritonom X-305, pri programovaní teploty 4°C/min a pri teplote 70°C na začiatku.

Najväčšie zmeny sa zistili v obsahu metanolu, etylacetátu a etanolu.

L i t e r a t ú r a

1. Osman A. E., Z. Lebens. Unters., 128, 333 (1966).
2. Heinz D. E., Sevenants M. R., Jennings W. G., J. Food Sci., 31, 63 (1966).
3. Ralls J. W., Mc Fadden W. H., Seifert R. M., Black D. R., Kilpatrick P. W., J. Food Sci., 30, 228 (1965).
4. Stanley W. L., Brekke J. E., Teranishi R., U. S. Patent No. 3, 113,031, 1963.
5. Schultz T. H., Flath R. A., Black D. R., Guadagni D. G., Schultz W. G., Teranishi R., J. Food Sci., 32, 279 (1967).

Газохроматографический метод оценки качества яблок держимых на складе

Выводы

Был разработан газохроматографический метод оценки качества яблок держимых на складе. Эфирный экстракт дистиллята из сока хроматографируется на капиллярной колонке, длиной в 30 м и внутреннего диаметра 0,25 мм, пропитанной Тритоном X-305. Проектируемая температура 4°C/мин. а в начале 70°C. Самые большие изменения были установлены в содержании метанола, этилацетата и этанола.

Quality evaluation of stored apples by gas chromatography

Summary

A gas chromatographic method was elaborated for evaluation of quality of stored apples. Etheric extract of distillate from juice is chromatographed on capillary column, length 30 m, interior diameter 0,25 mm, impregnated by Tritone X-305, under programmed temperature of 4 °C and temperature at the start being 70 °C.

Biggest changes were recorded in the methanol, ethylacetate and ethanol content.