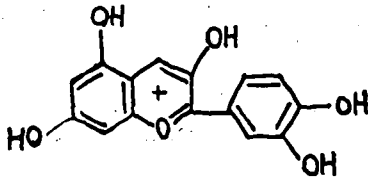


RIBIZLIBEN TALÁLHATÓ ANTOCIÁNOK KINYERÉSENEK KÉRDÉSEI

BARÁNE DR. HERCZEGH OTTÍLIA*

Az antocianinok vízdoldható színező anyagai egyes magasabb rendű növényeknek. Megtalálhatók a virágokban, levelekben, gyümölcsökben, valamint az ezekből készült termékekben (1, 2). Glikozid-típusú vegyületek. Az aglikon-rész fenil-kromán-származék, a flaviliumsók alcsoportjába tartoznak. A kialakuló színárnyalatot nagymértékben befolyásolja a vegyület kémiai jellege, az aromás gyűrűhöz kapcsolódó hidroxil- és metoxycsoportok száma, valamint a közeg pH-ja.

A cianidinszármazékok (1. ábra) az antocianinok egyik alcsoportját képezi. A cianidin származékai a legelterjedtebbek a természetben.



1. ábra. Cianidin (3, 5, 7, 3', 4' — pentahidroxiflavilium)

A cianidin különböző glikozidszármazékok formájában fordul elő a növényekben. A cukor komponens biztosítja a glikozidok jó vízdékonyságát. A vörös ribizliben (*Ribes rubrum*) a cukor komponens a 3-as helyzetű hidroxilcsoportéhoz kapcsolódik (3).

Az antocianinok mint természetes színezékek elvileg az élelmiszeriparban is jól felhasználhatók lennének, a mesterséges színezékekkel szemben nincs káros élettani hatásuk.

A gyümölcsök élelmiszeripari feldolgozása során sok olyan melléktermék és hulladék keletkezik, amelyek jelentős mennyiségű antociánvegyületeket is tartalmaznak. Célszerű ezen anyagokat tanulmányozni a bennük található antociánok kinyerése szempontjából.

Jelen munkánkban a ribizli héjából igyekeztünk a cianidinglikozidokat kinyerni, majd ezt cianidinhidroklorid formában izolálni és tisztítani preparatív méretben.

* Élelmiszeripari Főiskola, Kémiai Osztály

1. FELHASZNÁLT ANYAGOK

1.1 Vörös ribizli (*Ribes rubrum*)

A kísérletekhez szükséges teljes mennyiséget egy időben, azonos forrásból szereztük be. A ribizliben található színezék nagy része cianidin-3-glikozid és cianidin-3-rutinozid (3). A gyümölcsöt feldolgozás előtt polietilénflórába csomagolva -20°C -on fagyasztva tároltuk, így a színezék állás közben nem bomlott el.

1.2 A színezék izolálásához és tisztításához szükséges vegyszerek

0,01% sósavat tartalmazó metanol,
1,5 N sósav,
Etanol—sósav-elegy (pH 2,0),
Metanol—sósav-elegy (pH 2.2),
Sephadex G—25,
Sephadex LH—20,
Whatmann N° 3 szűrőpapír,
Kromatográfias futtatószer,
n-butanol—ecetsav—víz (11:14:25).

2. MÓDSZEREK

2.1. Cianidin-hidroklorid kinyerése ribizliből

A gyümölcs aprítása és szűrése során kapott héjat a sósavas metanollal 3×20 percig 1:2 arányban kezeltük szobahőmérsékleten. A leszűrt extraktumot $45-50^{\circ}\text{C}$ -os vízfürdőn vákuum alatt bepároltuk. A cianidin-glikozidokat sósavval hidrolizáltuk 8 órán át 100°C -on. A hidrolizátumból hűtéssel $+4^{\circ}\text{C}$ -on 1 éjszakai állás után kivált a cianidin-hidrokloridcsapadék. A nyers terméket sósavas metanolban átkristályosítottuk.

2.2 Cianin-hidroklorid kromatográfias tisztítása

A nyers terméket 2 lépéses gélkromatográfiával tisztítottuk.

1. lépés: Sephadex G—25 oszlopon, eluensként etanol—sósav-elegyet használtunk.
2. lépés: tisztítás Sephadex LH—20 adszorbensen, eluens metanol—sósav elegye.

3. AZONOSÍTÁS

A minták tisztaságellenőrzését és azonosítását 3 módszerrel végeztük.

1. Papírkromatográfia:

Felsőzálló módszerrel Whatmann 3-as hordozón *n*-butanol—ecetsav—víz (11:14:25) futtatószerben végeztük (4).

2. Ultraibolya és látható spektrofotometria:

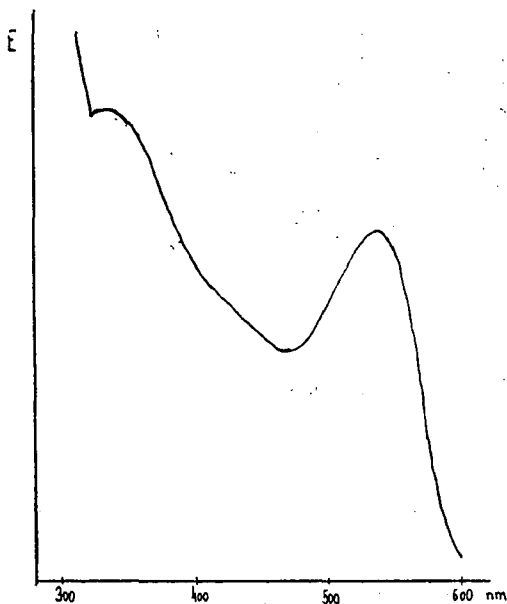
A látható és ultraibolya spektrumokat SP 8—100 Pye Unicam spektrofotométeren készítettük a megfelelő eluensek oldatában. A spektrofotometriás kompenzáló oldat az eluens volt.

3. Infravörös spektroszkópia:

Az infravörös spektrumot Spektromom 2000 műszeren vettük fel. A spektrumokhoz a szilárd minta 1 mg-ját kálium-bromiddal préseltük össze.

4. EREDMÉNYEK

Az 1. kromatográfálás után kapott termék tisztasága még nem volt megfelelő. Papírkromatográfiával 2 foltot kaptunk, melynek R_f értékei: 0,72 és 0,90. A félig tisztított termék spektruma a 2. ábrán látható.



2. ábra. Sephadex G-25 oszlopon tisztított cianidin-hidroklorid látható és ultraibolya spektruma

A 2. lépésben elvégzett gélkromatográfiával már tiszta cianidin-hidrokloridot nyertünk, melynek R_f értéke: 0,72 volt.

Az ultraibolya és látható tartományban felvett spektrum a 3. ábrán látható. A görbe abszorpciós maximuma metanol-sósav-elegyben 538 nm-nél a cianidin-hidrokloridra jellemző (5).

Irodalmi adatok alapján a cianidin-hidroklorid jellegzetes sávjai a következők (6):

Hullámszám

3600—3100 cm^{-1}

3150—3000 cm^{-1}

1720—1690 cm^{-1}

1650—1620 cm^{-1}

1410—1390 cm^{-1}

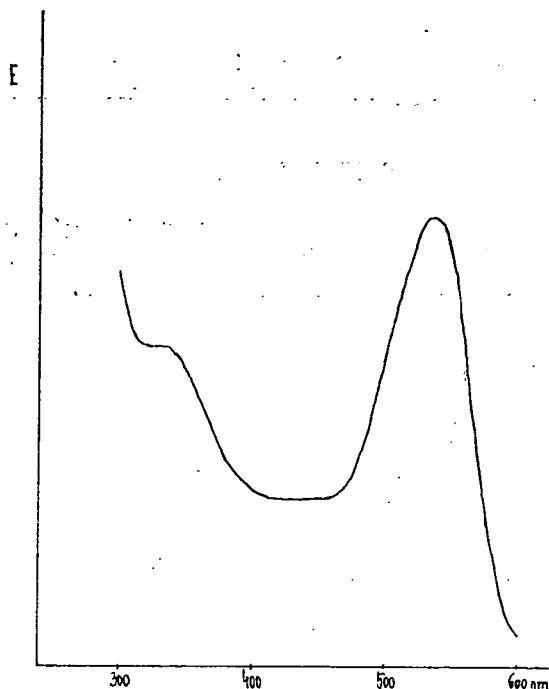
fenolos OH sáv

kondenzált aromás gyűrűváz vegyérték rezgése

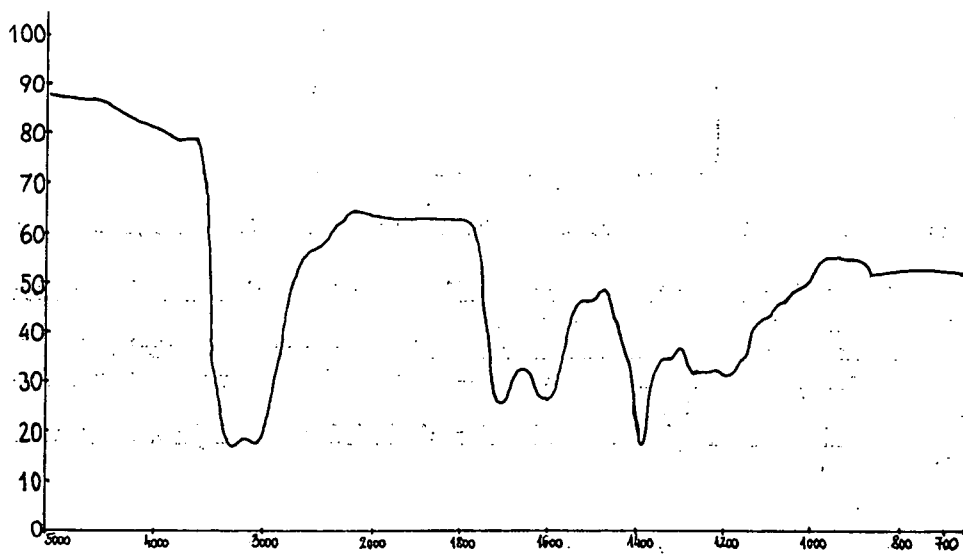
aromás gyűrűhöz kapcsolódó orto OH vegyérték rezgése

a heterociklikus oxigén és az aromás mag konjugációjából adódó rezgés

aromás gyűrűváz vegyérték rezgése



3. ábra. Tiszta cianidin-hidroklorid látható és ultraibolya spektruma



4. ábra. Cianidin-hidroklorid infravörös spektruma

Az általunk felvett spektrum (4. ábra) jellegzetes sávjai pedig 3300 cm^{-1} , 3100 cm^{-1} , 1710 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} , 1395 cm^{-1} . Jó megegyezést mutat az irodalmi adatokkal.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

Megállapíthatjuk, hogy a ribizli héjából metanolos extrakcióval, hidrolízissel és 2 lépéses gélkromatográfiával Sephadex G—25, illetve Sephadex LH—20 tölteteket használva nagy tisztaságú cianidin-hidroklorid nyerhető, preparatív mennyiségben, ami élelmiszeripari színezékek vizsgálatához standardként felhasználható.

A termék tisztaságáról kromatográfias és spektrofotometriás módszerekkel győződünk meg.

A ribizlihéj teljes tömegének mintegy 0,5%-a a nyers cianidin-hidroklorid, amelyből a kétszeres kromatografálás után 15%-os kitermeléssel nyertük a nagy tisztaságú terméket. A módszer vegyszerigényét tekintve is gazdaságosnak mondható.

IRODALOM

1. Geissmann, T. A. (Ed.): The Chemistry of Flavonoid Compounds, Pergamon Press, Oxford, 1962. p. 102, 131.
2. Harborne, J. B.: Comparative Biochemistry of the Flavonoids Academic Press, London, 1967. p. 4.
3. Harborne, J. B., Hall, E.: Phytochemistry 3, 453—463 (1964).
4. Gábor M.-né dr.: Antocianinok antioxidáns hatása, Kandidátusi értekezés, Szeged, 1974.
5. Harborne, J. B.: The Biochemical Journal 70, 22—28 (1958).
6. Holly S., Sohár, P.: Infravörös spektroszkópia, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1968.

EXTRACTION OF ANTHOCYANINS FROM CURRANTS

Dr. O. Herczegh-Bara

By means of methanolic extraction, hydrolysis and two-step gel-chromatography on Sephadex G-25 and Sephadex LH-20, cyanidin hydrochloride can be prepared in high purity and in preparative quantities from the skin of currants; this can be used as a standard for the study of foodstuff industry colouring agents. The purity of the product was demonstrated in chromatographic and spectrophotometric procedures. The crude cyanidin hydrochloride comprises about 0.5% of the total mass of currant skin; from this, the high-purity product is obtained in a yield of 15% after the double chromatography. The method is an economical one from the aspect of chemical demands.

PROBLEME DER AUSBEUTUNG DER ANTOZYANEN AUS DER JOHANNISBEERE

Baráné dr. Herczegh Ottilia

Es kann festgestellt werden, daß aus der Johannisbeerenschale durch Metanolextraktion, Hydrolyse und Gelkromatographie in zwei Schritten Sephadex G-25, bzw. Sephadex LH-20 Füllungen verwendend, Zyanidinhydroklorid von großer Reinheit herzustellen ist, in präparativer Menge, die zur Untersuchung der Farbgebung der Lebensmittel als Standard gebraucht werden kann. Mit Hilfe chromatographischer und spektrofotometrischer Methoden überzeugten wir uns von der Reinheit des Produktes.

Etwa 0,5% der Gesamtmasse der Johannisbeerenschale sind rohes Zyanidhydroklorid, aus dem wir nach zweimaligem Kromatographieverfahren das Produkt großer Reinheit mit 15%-ger Ausbeutung gewonnen haben. Die Methode kann auch in Anbetracht des Chemikalienverbrauchs ökonomisch betrachtet werden.

ВОПРОСЫ ПОЛУЧЕНИЯ АНТОЦИАНОВ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В СМОРОДИНЕ

Баранэ Оттилия Херцег

Мы можем установить, что из кожицы смородины с помощью метаноловой экстракции, гидролиза и 2-х-ступенчатой гель-хроматографии, используя при этом заряды Sephadex G—25 и Sephadex LH—20, можно получить цианидин-гидрохлорид высокой чистоты, в препаративном количестве, что, в свою очередь, может быть использовано в качестве стандарта при исследовании пищевой окраски. Чистота продукта была выявлена нами применением хроматографических и спектрофотометрических методов. Приблизительно 0,5% молной массы кожицы смородины является сырой цианидин-гидрохлорид, из которого после двукратной хроматографии 15%-ым выведением мы получили хорошо очищенный продукт. В отношении и ихмических требований данный метод может считаться экономичным.