

Fontosabb hazai növényolajaink jellemző színanyagai és eltávolításuk lehetőségei I.

PERÉDI JÓZSEF*

Növényolaj- és Mosószeripari Kutató Intézet, Budapest

Érkezett; 1976. július 28.

A nyers növényolajok oldva, vagy kolloidon diszpergálva különböző színanyagokat tartalmaznak. Ezek hatására az olajok színe sárgás, vöröses, barnás, vagy zöldes, illetve e színek különböző keverékeivel egyező.

Valamennyi olaj többféle színezőanyagot tartalmaz, melyek pontos összetétele ma még sem minőségi, sem mennyiségi szempontból pontosan nem ismert. Az utóbbi években azonban — különösen spektrofotometriás vizsgálatok alapján — a vonatkozó ismeretek jelentősen bővültek. Az egyes — összefoglaló néven jelzett — színanyagok mennyiségének meghatározására viszonylag egyszerű elemzési módszerek váltak ismeretessé, melyek segítségével jelentősebb hazai olajaink kromoszorbtartalmát mélyrehatóbban megismertük.

A színanyagok szerkezete és sajátosságai

Az olajok jellemző színanyagai felépítésük és jelentőségük figyelembevételével három csoportba a *karotinoidok*, a *klorofill* és származékai, valamint az egyéb *kromoszorbok* csoportjába sorolhatók.

Karotinoidok

A növényvilágban igen elterjedt, sárgás, vörös színű izoprenoid vegyületek. Jelenleg mintegy 200 képviselőjük létezését igazolták, s ezek legnagyobb részének szerkezetét is felderítették.

Hidrogénezés, dehidrogénezés, oxidáció, ciklizáció, metil-gyök migráció, aromatiszálás, vagy lánctörés által elméletileg valamennyinek szerkezete levezethető a *likopin*ből (1).

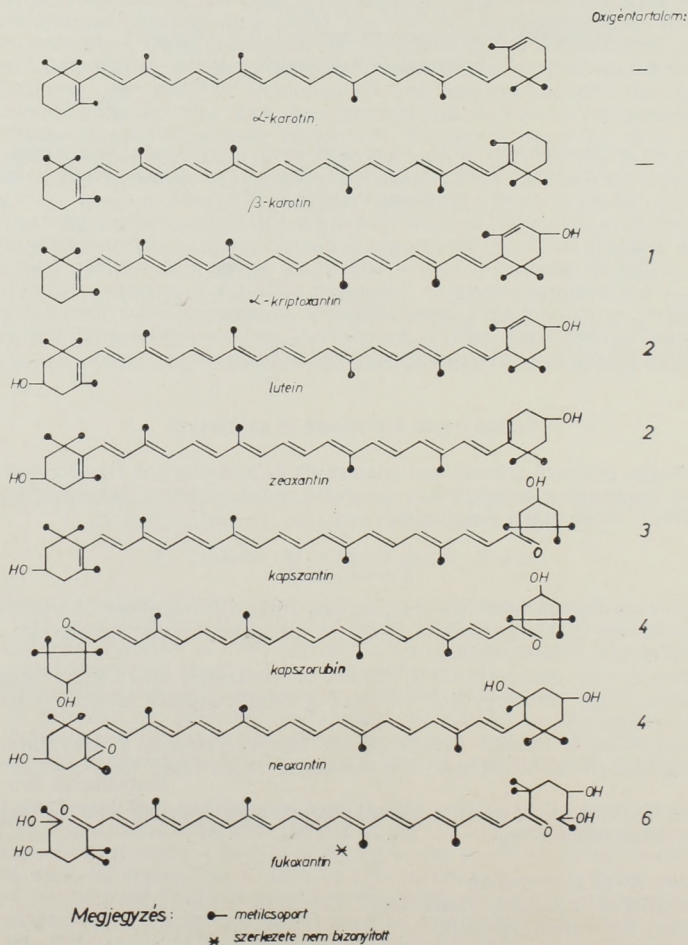
Színük főleg konjugált kettőskötésük következménye, s árnyalata azok számának, térbeli szerkezetének, s a molekula többi része felépítésének függvénye.

A sokféle karotinoid közül a hazailag is kultivált, iparilag jelentős olajnövények olajában eddig főleg

lutein, A- és B-neolutein
(cisz-kötésű luteinek), taraxantin
(hidroxilált lutein epoxid),
fukoxantin (szerkezete pontosan nem ismeretes),
neoxantin, valamint α és β karotin
jelenlétét bizonyították (2, 3, 4).

Az iparilag kevésbé jelentős olajokban más karotinoidokat is kimutattak, pl. a paprikaolajban zeaxantint, kriptoxantint, kapszantint, kapszorubint (5, 6) Néhányuknak szerkezetét az 1. ábra vázolja.

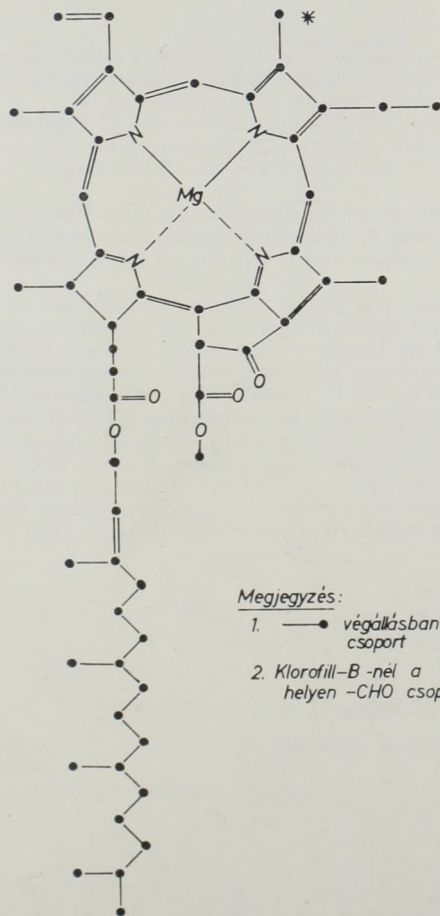
Fényabszorpciós sajátágaik, színük és szerkezetük közötti összefüggés még nem tisztázott minden részletében, de erre vonatkozóan néhány következtetés már levonható. Ilyenek:



1. ábra
Karotinoidok

- a konjugált kettőskötések számának növelése az abszorpciós maximumokat a hosszabb hullámhossz felé tolja el (7).
- OH-csoport beépülés hasonló eredményre vezet (8).
- ugyanez tapasztalható, de igen erőteljes hatással, ha a konjugált kötérendszerhez keto-kötésű oxigén kapcsolódik (9).

Valamennyi karotinoid abszorpciós görbéjének több – általában 3–4 – abszorpciós maximuma van, s ezek a növényolajokban levők esetében 400–500 nm között találhatók (3). Az oxigéntől mentesek a kisebb hullámhosszú tartományban abszorbeálnak a sárgásszínűek, az – OH – csoportokat és főleg az epoxi-



Megjegyzés:

1. —● végállásban metil csoport
2. Klorofill-B-nél a * -gal jelzett helyen -CHO csoport van

2. ábra
Klorofill-A

és keto – csoportokat tartalmazók vöröses színűek, s viszonylag nagyobb hullámhossznál abszorbeálnak.

Az olajok sárgás-vöröses színét döntő módon ezek a vegyületek okozzák, s minthogy egy – egy olajban nem egy, hanem több karotinoid található, az olaj 400–500 nm tartományban tapasztalt fényabszorpciója azok összhatásának következménye.

A különböző karotinoid-komponensek mennyiségét tekintve egyes olajok, pl. a pálmaolaj, karotinoidjainak zömét a β -karotin alkotja, a hazailag is kultivált olajoknál azonban azok főleg hidroxil- és karbonil- csoportokat is tartalmazó karotinoidokból állanak, s csak kevés szénhidrogén-karotint (pl. β -karotint) tartalmaznak (3, 4).

Klorofill és származékai

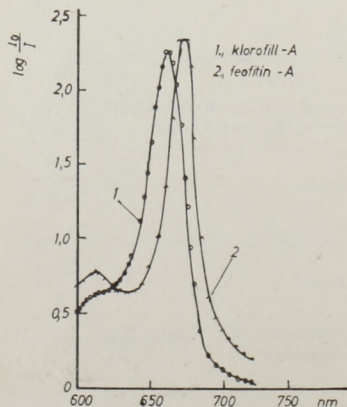
A klorofill a növények kloroplasztjainak zöldes színű pigmentje. Szerkezetét tekintve a klorofillin nevű dikarbonsav fitil- metilésztere (1).

A növényekben kétféle klorofill, a klorofill-A és a klorofill-B található (10). Előzőnél a négy pirrolgyűrű egy-egy $-\text{CH}_3$ csoportot tartalmaz, utóbbinál az egyik pirrol gyűrűn a $-\text{CH}_3$ csoport helyett aldehid-csoport helyezkedik el (2. ábra).

E vegyületek a látható fényt legjellemzőbben a 600–700 nm-es tartományban abszorbeálják. A klorofill-A jellemző abszorpciós maximuma növényolajban oldva 663,8 nm-nél (11) (mások szerint 662 nm-nél (12)), a klorofill-B-é, pedig 645,5 nm-nél van. (11)

Azokból a magvakból, melyek klorofillt is tartalmaznak, az olajkinyerés folyamán mindkét klorofill egyrésze bejut az olajba, sőt az olaj azok destrukció révén létrejött származékait, főképpen a Mg-kilépéssel előálló feofitin-A-t és-B-t is tartalmazza. Ezek maximumai a szerkezetváltozás miatt eltérőek a klorofillokétól: a feofitin-A-é 668,0 nm-nél (11) (mások szerint 672 nm-nél (12)), a feofitin-B-é pedig 655,8 nm-nél található (11 (növényolajban oldva) (3. ábra).

E négy színanyag keveréke okozza a növényolajok, zöld, zöldes színét. A friss magvak olajában főként a klorofill-A dominál. A tárolt, különösen a károsodott magvak olajában, s a finomítás egyes szakaszai után vett olajmintákban elsősorban feofitin-A található, mert a klorofill komplexen kötött Mg atomja már viszonylag enyhe kezelés hatására, pl. savkezelés hatására, kilép a vegyületből.



3. ábra
A klorofill-A és a feofitin-A jellemző
abszorpciója (12)

Ezáltal a jellemző λ max. mintegy 5 nm-el a nagyobb hullámhosszú tartomány felé tolódik (12.) (3. ábra).

Egyéb kromoszorbok

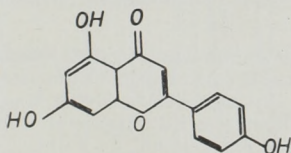
Az e csoportba sorolt vegyületek normál esetben csak igen kevésbé hatnak az olajok színére, mert mennyiségük igen kicsi. Emiatt a pigment-anyagok mennyiségi meghatározásánál is rendszerint csak az előző két csoport, a karotinoid- és a feofitin-tartalom, mérésére terjednek ki. (4).

Ilyenek:

Flavonoidok

A növényekben széles körben elterjedt, rendszerint sárga színű vegyületek. Némely növényolajban is előfordulhatnak (pl. hidroxi-, metoxi-, oxiflavonok. (3).

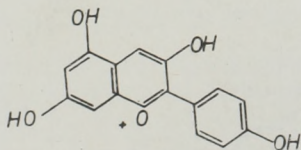
trihidroxi-flavon



Antocianinok

A virágok színét okozó glükozidok. Olajokban nem oldódnak, de aglikonjaik, az antocianidinek, egyes szerzők szerint bejuthatnak azokba. (3).

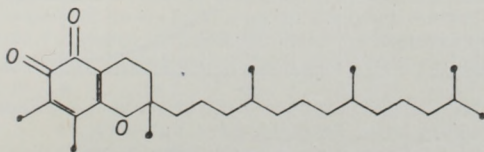
antocianidin



Tokoferol-oxidációs termékek

pl. a kroman — 5,6 — kinonok. Az olajokban levő tokoferolokból képződnek. Vörös színűek.

tokoferolvörös: metilcsoport



Romlás, nagyobb hőhatás által keletkezett, nagyrészt ismeretlen szerkezetű vegyületek.

A magokban pl. szénhidrátokból, fehérjékből maillardizáció által képződnek, s az olajokban oldódnak, vagy kolloidan oldódnak (13). „Idegen” kromoszorbok magának az olajnak hevítésekor is keletkezhetnek. Az olajok barna színét gyakran ilyen színanyagok okozzák.

Kísérleti rész

Anyagok és módszerek

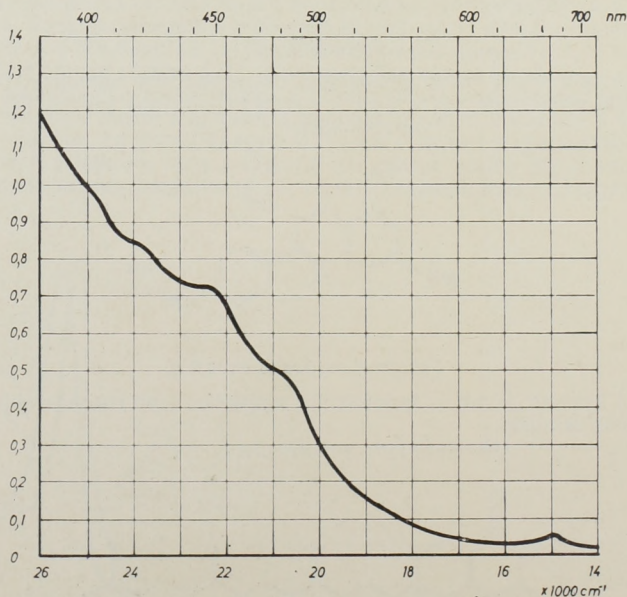
Munkánk során a hazailag legjelentősebb olajnövények, a napraforgó, a repce, a szója és a len olajainak vizsgálatával foglalkoztunk.

Minden esetben szűrt, üzemi nyersolaj-mintákat (sajtolt- és extrahált olajok elegyei) vizsgáltunk

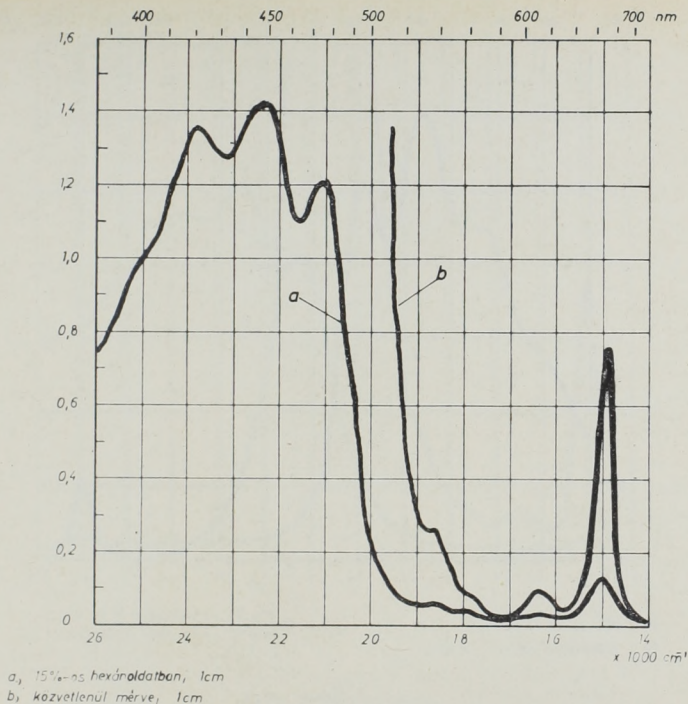
- közvetlenül (at. hexánnal szemben), vagy
- saját derített olajukhoz (2% Tonsil, 85 °C) keverten, 15 súly/térfogat %-os elegy formájában, at. hexánnal szemben, vagy
- 15 súly/térfogat %-os at hexánoldatuk formájában (at hexánnal szemben.)

A vizsgálatokra olyan színintenzitású olajokat választottunk, melyek tapasztalataink szerint üzemi nyersolajaink színét általánosságban jól reprezentálják.

Vizsgálati műszereink: Unicam SP 800, illetve Specord UV VIS (Carl Zeiss, Jena) regisztráló spektrofotométerek. Küvetteméret: túlnyomórészen 1 cm, a kisebb abszorpciómaximumok értékelésnél 2–3 cm.



4. ábra
Nyers napraforgóolaj színképe. Közvetlenül mérve, 1 cm



5. ábra
Nyers repceolaj színeképe

A mennyiségi méréseknél a TLG 21466 előírásai szerint (DDR szabvány) jártunk el, s az extinkció-nagyságokat Spektromom 203 spektrofotométerrel (MOM, Budapest) mértük.

Az olajok színeképei

Az olajok jellemző színeképeit a 4, 5, 6, és 7. ábrákon tüntettük fel. Az ábrákból levonható következtetések az alábbiak:

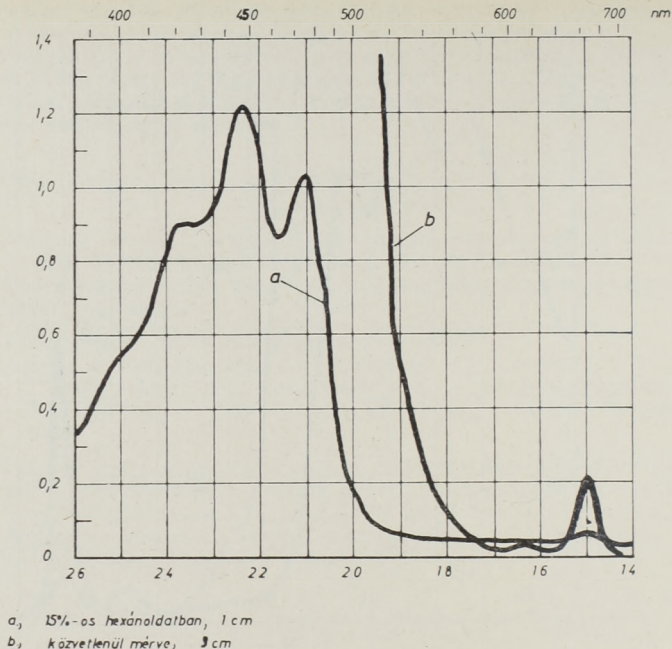
Napraforgóolaj

A színeképnek (4. ábra) a 400–500 nm tartományban egy enyhe és három erősebben kifejezett maximuma van, ami karotinoidok jelenlétére utal.

Az abszorpció feltűnően kicsi, s jellege a legtöbb esetben „lefelé tartó.”

Rendszerint a spektrum vörös részében is tapasztalható csekély abszorpció az olaj klorofillt, illetve klorofillszármazékot is tartalmaz, de csak igen kis mennyiségben.

E mennyiség a mag tisztaságának és érettségének függvénye. A nagy olajtartalmú fajták jó minőségű vetőmagjainak laboratóriumban extrahált olaja klorofilltói, illetve annak származékaitól gyakorlatilag teljesen mentes.



6. ábra
Nyers szójaolaj színképe

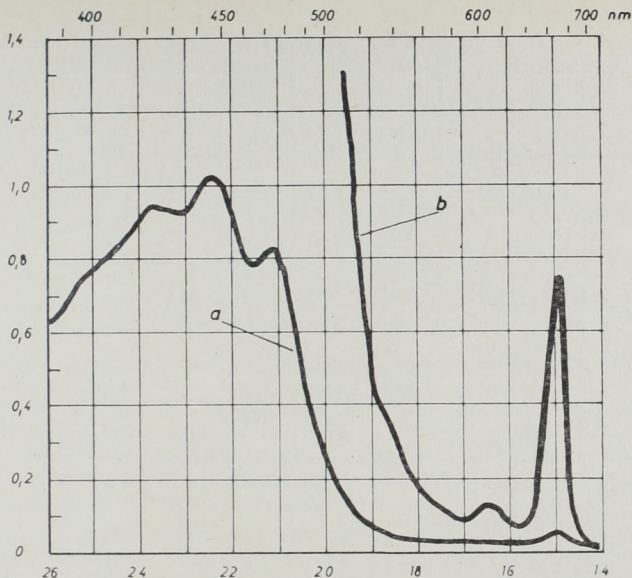
Repceolaj

Színképe (5. ábra) a napraforgóolajétól igen elütő képet mutat. A karotinoid-régióban négy, kifejezően erős abszorpciós maximuma van. Ezenkívül a spektrum távolabbi része is jellegzetes abszorpciót – egy nagyobb és három kisebb abszorpciós maximum – mutat, melyek közül kettő klorofillszármazékok jelenlétét bizonyítja. Színezékanyaga tehát karotinoidok és klorofill-féleségek elegye. Ez utóbbiak főleg feofitin-A-ból állanak. (λ max. = 670).

Szójaolaj

Színképe (6. ábra) jellegében a repceolajéhoz hasonló. A 400–500 nm tartományban az olaj karotinoidjainak kifejező abszorpciója – négy abszorpciós maximum – látszik. Az 500 nm-en túli területen nem négy, hanem csak két abszorpciós maximum (610 és 670 nm-nél) látható. Ezek klorofillszármazékok (elsősorban feofitin) jelenlétére utalnak.

Az olaj színét tehát a repceolajéhoz hasonlóan – szintén karotinoidok és klorofill-féleségek elegye alakítja ki, de az a repceolajénál sárgásabb, feltehetően azért, mert 550 nm közelében abszorpciója kisebb és viszonylag kevesebb klorofill-származékot tartalmaz.



a, 15%-os hexánoldatban, 1 cm
b, közvetlenül mérve, 2 cm

7. ábra
Nyers lenolaj színeképe

Lenolaj

Színeképe (7. ábra) ugyancsak a repceolajéhoz hasonló. Karotinoidjai a 400–500 nm tartományban erőteljesen abszorbeálnak (4 abszorpciós maximum), s az olaj jelentős mennyiségű klorofill-féleséget is tartalmaz. Úgy, mint a repceolajnál a lenolaj spektrumánál is az 500 nm-en túli területen négy abszorpciós maximum tapasztalható.

A négyféle olaj abszorpciós maximumjainak helyei a vonatkozó irodalmi adatokkal jól megegyeznek (3, 14). Az értékeket az 1. táblázat tartalmazza. A táblázat adatai szerint:

- a karotinoidokat tekintve valamennyi olajnál négy abszorpciós maximum figyelhető meg, s azok csaknem azonos hullámhosszaknál lépnek fel.
- A klorofilltartalmú olajoknál (repce-, szója-, lenolaj) a nagyobb hullámhosszú régióban szintén csaknem azonos helyeken egy kisebb (609 nm) és egy nagyobb (670 nm) maximum látható. Ez utóbbi helye arra utal, hogy az üzemekben nyert olajokban a klorofill már feofitinné alakult.
- A klorofilltartalmú olajok közül a repce- és a lenolajnál, az 530 és az 550 hullámhosszak közelében két kisebb abszorpciós maximum tapasztalható.

Ezek szerint a napraforgóolaj színét főként sárga és vörös, a többiét pedig sárga, vörös és zöld-zöldekék színanyagok elegye alkotja.

A vizsgált olajok abszorpciós maximumai (nm)*

Napraforgó- olaj	Közvetlenül	****	425	455	483	—	—	**** kb. 609	670
	Hexan oldatban***	****	418	447	475	—	—	**** kb. 609	669
Repceolaj	Közvetlenül	404**	427**	455**	482**	535	563	609	670
	Hexan oldatban***	397	420	447	474	534	562	609	669
Szójaolaj	Közvetlenül	404**	429**	454**	484**	—	—	609	670
	Hexan*** oldatban	396	422	447	476	—	—	609	669
Lenolaj	Közvetlenül	406**	428**	454**	482**	535	563	609	670
	Hexan oldatban***	398	421	447	476	534	561	608	669

* Hexánnal szemben mérve

** Saját derített olajában 15 s/tf. %-os elegyben

*** 15 s/tf. %-os hexán oldatban

**** Alig észrevehető abszorpciós maximum

2. táblázat

A vizsgált olajok karotinoid- és feofitin tartalma (mg/kg)

	Karotinoid-tartalom		Feofitin tartalom		Összesen
	mért adat	irodalmi adat	mért adat	irodalmi adat	mért adat
Napraforgóolaj	3,0	—	0,2–0,4	—	3,4
Repceolaj	38,0	42,5* 7,0** 33,3***	15,7	18,5* 28,2** 7,6***	53,7
Szójaolaj	32,0	34,9***	1,4	1,9*** 1,5****	33,4
Lenolaj	29,2	46,1***	7,2	23,6***	36,4

* (4)

** (11)

*** (3)

**** (15)

Az olajok karotinoid- és feofitin tartalma

A két jellemző kromoszorb-csoport mennyiségére a β -karotin és a feofitin-A extinkciós koefficiensei nagyságának ismeretében, az olajnak vagy oldatának 450 nm-nél és 670 nm-nél mért extinkció-értékeiből következtethetünk (4).

Ily módon a 2. táblázat adataihoz jutottunk, melyben ugyanazon adatokra vonatkozóan néhány irodalmi értéket is feltüntettünk.

Meg kell jegyezni, hogy a táblázat adatai elsősorban a feofitin-tartalom nagyságát illetően csak tájékoztatásul szolgálhatnak, de tapasztalatunk szerint nyersolajainkra általánosságban jól jellemzőek. Szélsőséesebb esetekben azonban ezektől eltérő adatok is előadódhatnak, mert az olajok színanyag-tartalma jelentős mértékben a mag állapotának függvénye. Pl. az éretlen magvak olaja az érettekéhez jóval több klorofillt tartalmaz (16), a károsodott magvakban végbemenő változás pedig a „karotinrégió” abszorpcióját megváltoztathatja.

A táblázat adatai szerint

- a legtöbb színező anyagot a repce- (kb. 50 mg/kg) és a lenolaj (kb. 30 mg/kg) tartalmazza.
- A szójaolaj karotinoid-tartalma az előzőkével nagyságrendileg azonos (30 mg/kg), de azoknál kevesebb feofitint tartalmaz (1,4 mg/kg).
- A napraforgóolaj karotinoid-tartalma jóval kisebb, mint a másik három olajé (3 mg/kg), a feofitin-tartalma is csekély (0,2–0,4 mg/kg).

(A legtöbb vetőmag laboratóriumban extrahált olaja gyakorlatilag nem tartalmaz klorofillszármazékokat.)

Ezek az adatok a hazailag legjelentősebb olajunk egy újabb előnyét bizonyítják. Ismeretes ugyanis, hogy a napraforgóolaj a gyakorlatilag jelentős nővényolajok között az egyik legjobb minőségű, mert linolénsavat nem tartalmaz, esszenciális linolsav-tartalma pedig igen nagy. E sajátságok mellett a fenti adatok alapján meg kell említeni azt is, hogy

- lipokró-m-tartalma viszonylag igen csekély, s emiatt
- kevés derítőfölddel, vagy derítés nélkül olyan tetszetős színű étolaj állítható elő belőle, amilyennek gyártásához a repce- ill. a szójaolaj esetében aránylag sok derítőanyag szükséges, ezért
- derítése a másik három olajéhoz képest kevesebb munkát okoz és kisebb olajvesztéssel jár,
- a kevesebb abszorbens az olaj fitoszterin – és E vitamintartalmát derítés közben viszonylag kisebb mértékben csökkenti.

A napraforgóolaj e sajátsága tehát, mind az étolajgyártást, mind az étolaj-felhasználást tekintve igen kedvező.

IRODALOM

- (1) Bruckner, Gy.: Szerves kémia, Budapest, 1961.
- (2) Tomita, S.: J. Soc. Chem. Ind. Japan, 43, 246, 1940.
- (3) Box, A. G., Bockennoogen, H. A.: Fette Seifen Anstr. 69, 724, 1967.
- (4) Franzke, C. L., Grünert, K. S., Kroschel, H.: Die Nahrung, 17, 587, 1973.
- (5) Cholnoky, J., Szabolcs, J.: Naturwissenschaften 19, 513, 1957.
- (6) Vidács, F.: Konzerv és Paprikaipar, 1972. 186.
- (7) Karrer, P., Junker, E.: Carotenoids, 1950. New York.
- (8) Dale, J.: Acta Chem. Scand. 8, 1235, 1954.
- (9) Zechmeister, L.: Fortschr. Chem. org. Naturstoffe 15, 31, 1958.
- (10) Pais, I.: Szerves kémia 1965. Budapest.
- (11) Niewiadomski, H., Bratkowska, I., Mossakowska, E.: J. Am. Oil Chem. Soc. 42, 731, 1965.
- (12) O'Connor, R. T., Field, E. T. etc.: J. Am. Oil Chem. Soc. 26, 710, 1949.
- (13) Kurucz, É., Perédi, J.: Proc. Sixth Int. Sunflower Conf. 1974. Bukarest.
- (14) Mironova, A. N.: Trudi VNIIZS-a, 20, 90, 1960. Leningrád.
- (15) Pritchett, W. C., Taylor, W. G., Carroll, D. M.: J. Am. Oil Chem. Soc. 24, 225, 1974.
- (16) Larsson, R., Gottfridsson, K.: Proc. 4. Int. Rapskongressen, 1974, Giessen.

ХАРАКТЕРНЫЕ КРАСИТЕЛИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ ВЕНГЕРСКОГО ПРОИЗВОДСТВА И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Й. Перэди

Согласно спектрографическим исследованиям было установлено что большинство хромасомов промышленного сырого рапсового, соевого и лян-ного масла состоят из каратиноидов и хлорофильных производных фео-фитина. В отличие от этих сырое подсолнечное масло содержит очень мало хлорофильных производных.

На основе количественных измерений было установлено что содержание каратиноидов в сыром рапсовом масле среднего цвета и лянном масле сос-тавляет 30–40 мг/кг, а содержание феофитина 15 и 7 мг/кг. Содержание каратиноидов в соевом масле подобного качества по величине анологично прежнему, но по содержанию феофитина меньше (1,4 мг/кг). Сырое под-солнечное масло по сравнению с упомянутыми маслами содержит меньше каратиноидов (3 мг/кг). Содержание феофитина тоже очень мало (0,2–0,4 мг/кг) и по этому с применением небольшого количества осветляющего вещества возможно получить очищенное пищевое масло приятного цвета.

KENNZEICHNENDE PIGMENTE VON UNGARISCHEN PFLANZENÖLEN UND MÖGLICHKEITEN IHRER ENTFERNUNG. TEIL I

J. Perédi

Die Chromosorbe der im industriellen Mass erzeugten rohen Raps-, Soja- und Leinöle bestehen auf Grund ihrer Spektren hauptsächlich aus Carotinoiden und einem Chlorophyllderivat: Pheophytin. Das rohe Sonnenblumenöl enthält im Gegensatz nur sehr kleine Mengen dieses Chlorophyllderivates. Nach den Ergebnissen der quantitativen Messungen ist der Carotinoidgehalt des rohen Raps- und Leinöls von durchschnittlicher Farbe etwa 30–40 mg/kg, während ihr Pheophytin-gehalt 15 bzw. 7 mg/kg beträgt. Der Carotinoidgehalt des Sojaöls ähnlicher Qualität ist der gleichen Größenordnung, jedoch sein Pheophytin-gehalt geringer ist (1,4 mg/kg). Rohes Sonnenblumenöl enthält eine viel geringere Menge von Carotinoiden (3 mg/kg) und sehr wenig Pheophytin (0,2–0,4 mg/kg). Daher kann letzteres mittels einer verhältnismässig geringer Menge von Bleicherde zu einem Speiseöl von wohlgefälliger Farbe gereinigt werden.

CHARACTERISTIC PIGMENTS IN THE OILS OF PLANTS GROWN IN HUNGARY AND POSSIBILITIES OF THEIR REMOVAL. PART I.

J. Perédi

The chromosorbs of raw rapeseed, soybean and linseed oils grown on industrial scale consist on the basis of their spectra mostly of carotenoids and of a chlorophyll derivative: pheophytin. In contrast to that, the raw sunflower oil contains only very small amounts of the chlorophyll derivative.

According to the results of quantitative measurements raw rapeseed and linseed oils of average colour contain about 30–40 mg/kg of carotenoids and 15 and 7 mg/kg of pheophytin, respectively. Soybean oil of similar quality has a carotenoid content of the same order of magnitude than mentioned above but its pheophytin content is smaller (1.4 mg/kg). In raw sunflower oil, in turn, the amount of carotenoids is much smaller (3 mg/kg) and the amount of pheophytin very small (0.2–0.4 mg/kg), therefore it can be processed to a cooking oil of attractive colour with a relatively small amount of fuller's earth.