

Alma vízgőzzel illó komponenseinek változása a tárolás során*

POZSÁRNÉ HAJNAL KLÁRA, VÁMOSNÉ VIGYÁZÓ LILLY,
KISSNÉ KUTZ NATÁLIA, HEGEDÜSNÉ VÖLGYESI
ERZSÉBET

Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet, Budapest

Érkezett: 1976. december 5.

Intézetünk Enzimológiai Osztályán több éve foglalkozunk az alma-aroma tárolás közben bekövetkező változásának és az aroma-anyagok enzimes képződésének vizsgálatával. E munkánk során többek között nyírségi Jonathán-almával tárolási kísérleteket végeztünk és gázkromatográfiásan vizsgáltuk az almahús, ill. almahéj vízgőzzel illó aroma-anyagaiban bekövetkező változást.

Anyagok és módszerek

A vizsgálathoz használt Jonathán-almát a Kertészeti Egyetem Kutató állomásáról, Újfehértóról szereztük be és a felhasználásig 8 °C átlaghőmérsékleten, pincében tároltuk 159 napig.

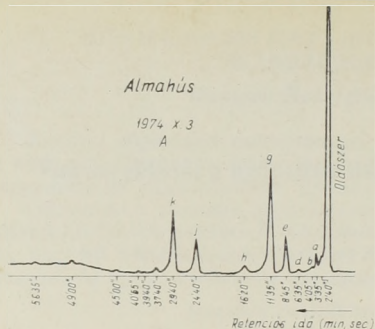
Az időszakos mintavételek alkalmával az alma héjának és húsának illó komponenseit külön-külön vízgőzdesztillációval különítettük el, éter – i-pentán 2:1 arányú elegyében töményítettük, majd vízmentesítettük Na_2SO_4 -tal és a felesleges oldószert N_2 árammal elűztük. Az így nyert aroma-koncentrátumot gázkromatográfiásan vizsgáltuk (1). Minden mintavételi időpontban mind az almahúsból, mind a héjból 2–2 vízgőzdesztillátumot és azokból 2–2 kromatogramot készítettünk.

A gázkromatográfiásan elválasztott komponenseket retenciós időikkel jellemeztük. A komponensek egy részét a] Reanal, ill. Fluka cégtől beszerzett modell-anyagok segítségével, ugyancsak a retenciós idők alapján azonosítottuk. A mennyiségi becsléshez az egyes csúcsok alatti területeket számítottuk és ezeket az összes csúcs alatti terület %-ában fejeztük ki. A vízgőzdesztillációval nyert kivonatok illó komponenseinek összes területét a gyümölcs, ill. gyümölcshéj 100 g-jára számítva adtuk meg.

Eredmények

A tárolás kezdetén a Jonathán-alma húsból és héjából vízgőzdesztillációt követő oldószeres extrakcióval elkülönített illóanyagok gázkromatogramját az 1. és 2. ábra mutatja.

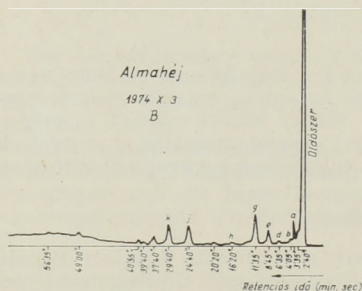
* Elhangzott a Magyar Kémikusok Egyesülete Biokémiai Szakosztálya, a MTA Élelmiszer-tudományi Komplex Bizottsága és a Magyar Élelmiszeripari Tudományos Egyesület által szervezett Élelmiszerbiokémiai Konferencián (Budapest, 1976. november 18–19.).



1. ábra

A Jonathán-alma húsból szedés után vízgőz-desztillációval elválasztott illó komponensek kromatogramja.

A kis betűkkel jelzett, modell-anyagokkal azonosított csúcsoknak megfelelő vegyületek a következők: *a* = etil-acetát, *b* = metanol - i-propanol - etanol, *d* = *i*-butil-acetát, *e* = n-butil-acetát, *g* = propil-butirát, *h* = n-pentanol, *j* = hexil-acetát, *k* = n-hexanol.



2. ábra

A Jonathán-alma héjából szedés után vízgőz-desztillációval elválasztott illó komponensek kromatogramja. A jelölések azonosak az 1. ábrában leírtakkal.

Az ábrákon kis betűkkel jelölt csúcsok az azonosított komponenseket jelentik. Ezek a következők voltak: *a* – etil-acetát; *b* – metanol-i-propanol-etanol; *d* – *i*-butil-acetát; *e* – n-butil-acetát; *g* – propil-butirát- N – butanol; *h* – n-pentanol; *j* – hexil-acetát; *k* – n-hexanol.

A kromatográfiai csúcsok alatti összes területek változását a tárolás folyamán, 100 g almahúsról, ill. héjról vonatkoztatva a 3. ábra szemlélteti.

Az ábrából kitűnik, hogy – a közvetlenül a szedést követő állapottól (1 napi tárolás) eltekintve – azonos súlyú almahús és héj vízgőzzel illó anyagainak mennyisége nem tér el szignifikánsan egymástól, bár számszerűen a héj illóanyag-tartalma mindvégig nagyobb, mint a húé.

Az ábra szerint a tárolás idejével az alma vízgőzzel illó komponenseinek mennyisége kezdetben nő, majd gyakorlatilag visszatér a kiindulási értékre és a továbbiakban lényegében már nem változik. A variancia analízis csak a héj esetében mutatta szignifikánsnak ezeket a változásokat. A héj vízgőzzel illó komponenseinek mennyisége a tárolás 68. napjáig mutatkozott nagyobbaknak, mint a szedés után közvetlenül meghatározott érték. A 40. napon a görbén látható törés valószínűleg annak következménye, hogy ebben az időpontban véletlenül kisebb aromataralmú egyedek kerültek a mintába.

Az almahús és -héj vízgőzzel illó komponensei számában és arányában a tárolás során több változás következett be. Ezek könnyebb áttekintését szolgálja az 1. és 2. táblázat.

A Jonathán-alma húzában a tárolás különböző fázisaiban előforduló, vízgőzzel illó aromakomponensek

A komponens retenciós ideje min, sec	A tárolási idő, nap						
	1	16	40	68	98	130	159
2'40"	⊕	⊕	⊕	+	+	+	+
3'35" (a)	+	+	+	+	+	+	+
4'05"	+	+	⊕	⊕	—	±	+
5'20"	—	—	⊕	+	±	—	+
5'50"	—	+	—	+	+	+	+
6'35" (b)	+	+	+	+	+	+	+
7'45"	—	—	—	+	+	+	+
8'45" (c)	+	+	+	+	+	+	+
11'35" (d)	+	+	+	+	+	+	+
16'20" (e)	+	+	+	+	+	+	+
20'20"	⊕	+	—	—	—	—	—
24'40" (f)	+	+	+	+	+	+	+
29'40" (g)	+	+	+	+	+	+	+
37'40"	+	+	+	±	+	±	+
39'40"	⊕	+	+	—	—	—	+
40'55"	⊕	+	—	—	—	—	+
45'00"	+	+	—	—	—	—	+
47'55"	—	+	—	—	—	—	+
49'00"	+	+	+	±	—	—	+
56'35"	+	+	+	±	—	+	—

Az alkalmazott jelölések a következők:

⊕ = a komponens előfordul; — = a komponens nem fordul elő;

± = a komponens a párhuzamos minták nem mindegyikében fordul elő;

⊕ = a komponens minden mintában, vagy a párhuzamos minták közül egyesekben nyomokban fordul elő.

A zárójelben levő kisbetűk a modell-anyagokkal azonosított komponenseket jelentik, amelyek minden vizsgálati időpontban a mintákban jelen voltak: a = etil-acetát; b = i-butil-acetát; c = n-butil-acetát; d = propil-butirát — n-butanol; e = n-pentanol; f = hexil-acetát; g = n-hexanol.

A tárolás folyamán a vízgőzzel illó aromakomponensek száma mind a húsbán, mind a héjban változik. A szedés után 1 nappal az alma húsa összesen 16, héja 15 vízgőzzel illó komponenset tartalmazott. A különbség abból adódott, hogy az alma húzában nyomokban ki tudtuk mutatni a 45'00" retenciós idejű komponenset, amely a héjban a tárolás egész ideje alatt nem fordult elő.

16 napi tárolás alatt az almahús aromakomponenseinek száma 18-ra nő, a héjból kimutatathatóké viszont 12-re csökken; egy kivétellel az összes komponens becsülhető területű csúcst ad mindkét esetben, egyedül a 2'40" retenciós idejű fordul elő nyomokban. Az almahúsból kimutatott komponensek közül a héjból több hiányzott.

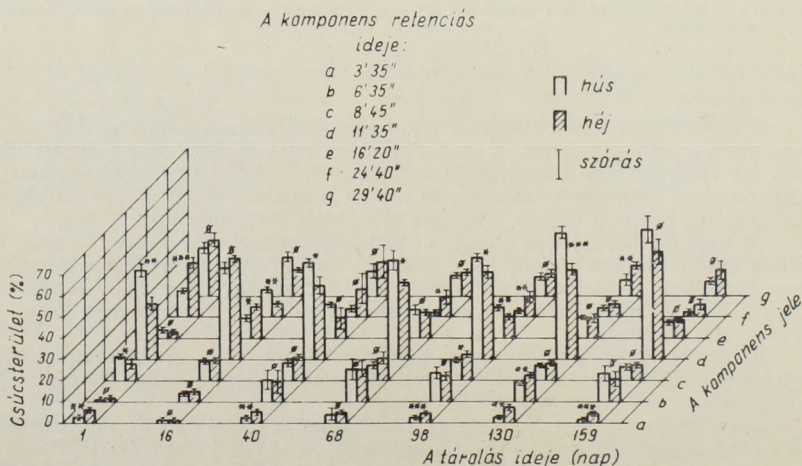
A tárolás 40. napjától kezdve a héjban találtunk több aromakomponenset és a komponensek száma a tárolás további szakaszában gyakorlatilag fokozatosan növekedett (a 98. nap kivételével).

Az aromakomponensek száma az almahúsból a tárolás 16. és 159. napján volt a legnagyobb, 98. napján pedig a legkisebb, az almahéj vízgőzdesztillátumában a legtöbb frakciót az utolsó, a legkevesebbet pedig a második mintavételi időpontban tudtuk kimutatni. Érdekes, hogy — átmeneti csökkenés után — az aromakomponensek száma mind a héjban, mind a húsból a tárolás végére nőtt a legnagyobb értékre.

A Jonathán-alma héjában a tárolás különböző fázisaiban előforduló, vízgőzzel illó aromakomponensek

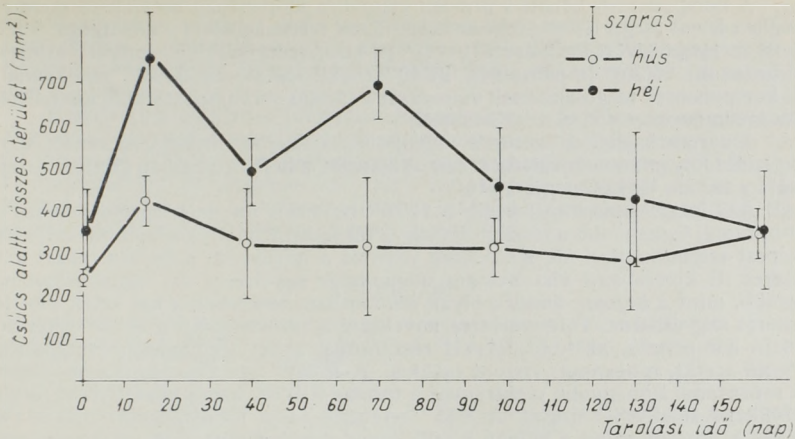
A komponens retenciósi ideje min, sec	A tárolási idő, nap						
	1	16	40	68	98	130	159
2'40"	⊕	⊕	⊕	+	+	+	+
3'35" (a)	+	+	+	+	+	+	+
4'05"	+	—	+	+	±	—	+
5'20"	—	—	±	—	—	—	—
5'50"	—	+	—	+	+	+	+
6'35" (b)	+	+	+	+	+	+	+
7'45"	—	—	—	+	+	+	+
8'45" (c)	+	+	+	+	+	+	+
9'05"	—	—	—	—	—	—	+
11'35" (d)	+	+	+	+	+	+	+
16'20" (e)	+	—	+	+	—	+	+
20'20"	±	—	+	±	—	±	+
24'40" (f)	+	+	+	+	+	+	+
29'40" (g)	+	+	+	+	+	+	+
37'40"	+	+	+	⊕	—	±	+
39'40"	+	—	+	+	+	±	+
40'55"	+	—	+	+	+	—	±
47'55"	—	—	—	+	±	—	±
49'00"	+	+	+	+	±	—	±
56'35"	+	+	+	+	+	+	+

Az alkalmazott jelölések az 1. táblázatban leírtakkal azonosak.



3. ábra

A Jonathán-alma húsának és héjának 100–100 g-jából vízgőzdesztillációval elkülöníthető összes illó anyagtartalom változása a tárolás során



A héj aroma-tartalma eltéréseinek szignifikancia-szintjei:

nap	1	16	40	68	98	130	159
1		*	β	*	β	β	β
16			*	β	β	β	*
40				*	β	β	β
68					*	*	*
98						β	β
130							β
159							

β a különbség nem szignifikáns

* a különbség 95%-os valószínűségi szinten szignifikáns

4. ábra

A Jonathán-alma húzában és hézában a tárolás minden fázisában becsülhető mennyiségben jelenlévő, vízgőzzel illó és gázkromatográfiásan elválasztott aromakomponensek arányainak változása a tárolás folyamán.

A kis betűkkel jelzett, modell-anyagokkal azonosított csúcsoknak megfelelő vegyületek a következők:

a = etil-acetát, b = i -butil-acetát, c = n -butil-acetát, d = propil-butirát — n -butanol, e = n -pentanol, f = hexil-acetát, g = n -hexanol.

∅ = a különbség nem szignifikáns

* = a különbség 95%-os valószínűségi szinten szignifikáns

** = a különbség 99%-os valószínűségi szinten szignifikáns

*** = a különbség 99,9%-os valószínűségi szinten szignifikáns

A szignifikancia-szintek az azonos tárolási idő után vizsgált hús és héj-minták adatai közötti különbségekre vonatkoznak.

Említésre méltó, hogy a 7'45" retenciós idejű komponens mind a héjban, mind a húsból csak a tárolás 68. napjától kezdve volt jelen. A 9'05" retenciós idejű hexil-aldehid viszont csak a 159. napon a héjban volt kimutatható. A 2'40" retenciós idejű komponens kezdetben nyomokban fordul elő, becsülhető mennyiségben csak a tárolás 68. napjától jelenik meg.

komponensek között 7 minden vizsgálati időpontban becsülhető mennyiségben jelent meg a kromatogramokon. Ezek retenciós ideje a következő: 3'35" (etil-acetát), 6'35" (i-butil-acetát), 8'45" (n-butil-acetát), 11'35" (propil-butirát – n-butanol), 16'20" (n-pentanol), 24'40" (hexil-acetát) és 29'40" (n-hexanol). E komponensek megoszlásának változását a tárolás során behatóbban vizsgáltuk. Az eredményeket a 4. ábra szemlélteti.

A variancia analízis szerint a 7 komponens összes mennyisége az almahúsból a tárolás folyamán nem változott szignifikánsan, a héjban azonban szignifikánsan nőtt a tárolás első 16 napja alatt.

A 7 komponens közül végig a 11'35" retenciós idejűnek (propil-butirát – n-butanol) legnagyobb a részaránya s ez a tárolás folyamán a kiindulási értékhez képest szignifikánsan nő. Különösen jelentős a növekedés a héjban, közel kétszeres. E komponens viszonylagos mennyisége egyébként az almahúsból nagyobb, mint a héjban, minden olyan időpontban, amelyben a két érték közötti eltérés szignifikáns. Többszörösére növekszik a tárolás során a 6'35" retenciós idejű komponens, az i-butil-acetát részaránya, a két legmagasabb forráspontú (hexil-acetát, n-hexanol) viszont csökken. A 16'20" retenciós idejű komponens, a n-pentanol legnagyobb részarányát a tárolás 40–98. napja között éri el, utána csökkenő tendenciát mutat. A 8'45" retenciós idejű n-butil-acetát részaránya mind a húsból, mind a héjban kisebb ingadozásokat mutat. A legalacsonyabb forráspontú komponens, az etil-acetát részaránya az almahúsból nem változik szignifikánsan a tárolás során.

Következtetések

Az aroma-tartalom a héj vízgőzdesztillátumában – az utolsó mintavételi időponttól eltekintve – végig nagyobb, mint a húsból, bár a különbség a nagy szórások miatt csak a tárolás kezdetén volt szignifikáns. Ez összhangban áll irodalmi megállapításokkal (2, 3). A héj aroma-tartalmát a tárolás 68. napjáig nagyobbak találtuk a kezdeti értéknél. *Drawert* és munkatársai (4) szerint az alma aromája nagyrészt a szedés után, a tárolás során alakul ki. *Grevers és Doeburg* (5) *Golden delicious* 2 hónapi tárolásakor azt találta, hogy a legnagyobb mennyiségű illó anyag a tárolási időszak végén keletkezett. Mindez eredményeinkkel azonos értelmű.

Az egyes aroma-komponensek mennyiségének tárolás alatti változására nézve az irodalmi közlések erősen eltérnek. Ennek oka, a szerzők egybehangzó megállapításai szerint (4, 5, 6, 7, 8, 9), hogy a tárolás során keletkező aromaanyagok mennyisége és összetétele a fajtától, a tárolás hőmérsékletétől, a gáztér összetételétől, a szedési érettségtől, az évjáratától – tehát igen sok tényezőtől – függ.

Fidler és North (7) *Cox Orange Pippin* alma tárolása során az alkohol-tartalom növekedését tapasztalta. A *Jonathán* etanol-tartalma (retenciós ideje 4'05") tárolási kísérletünkben inkább csak ingadozott. *Jonathán* tárolásakor 30 °C-on *Wills* (9) a súly- (víz-) veszteséggel párhuzamosan az alkoholok mennyiségének csökkenését és a megfelelő acetátok növekedését tapasztalta. Eredményeink szerint az észterek közül az i-butil-acetát (retenciós ideje 6'35") relatív mennyisége mind a héjban, mind a húsból többszörösére nőtt, a hexil-acetáté (retenciós ideje 24'40") viszont szignifikánsan csökkent. Egyidejűleg csökkent az alkoholok közül a hexanol (retenciós ideje 29'40") mennyisége, a 16'20" retenciós idejű pentanolé viszont szignifikánsan nőtt. A 11'35" retenciós idejű fő komponensben egy alkoholt (n-butanol) és egy észtert (propil-butirát) mutattunk ki. E kompo-

nens mennyisége a tárolás során szignifikánsan nőtt, nem tudjuk azonban, hogy a növekedést a butanol-, vagy a propil-butirát-tartalom növekedése okozta-e. Eredményeink alapján az észter és alkoholtartalom változása a tárolás folyamán nem egyértelmű.

Kísérleteink alapján a Jonathán-almának mind a héjában, mind a húsában az aroma-összetétel mennyiségi és minőségi változásokon megy keresztül a tárolás folyamán. E változások fontosságát a termék minősége szempontjából a gáz-kromatográfiával párhuzamos érzékszervi vizsgálatokkal célszerű alátámasztani. Ilyen vizsgálatokat a következő idényből származó almákkal végeztünk. Ezek eredményeiről a későbbiekben fogunk beszámolni.

IRODALOM

- (1) Vámosné Vigyázó, L., Pozsárné Hajnal, K. és Kissné Kutz, N.: ÉVIKE, 1976.
- (2) Guadagni, D. G., Bomben, J. L. & Hudson, J. S.: J. Sci. Fd. Agric., 22, 110, 1971.
- (3) Pitnik, W.: Flüssiges Obst, 40, 442, 1973.
- (4) Drawert, F., Heilmann, W., Emberger, R. & Tressl, R.: Z.L.U.F. 140, 65, 1969.
- (5) Grevers, G. & Doesburg, J. J.: J. Food. Sci., 30, 412, 1965.
- (6) Brown, D. S., Buchanan, J. R. & Hicks, J. R.: Proc. Am. Soc. Hortic. Sci., 88, 98, 1966.
- (7) Fidler, J. C. & North, C. J.: J. Sci. Fd. Agric., 20, 521, 1969.
- (8) Paillard, N.: Fruits, 23, 383, 1968.
- (9) Wills, R. B. H.: J. Sci. Fd. Agric., 19, 354, 1968.

ИЗМЕНЕНИЕ ВОДЯННОЙ ПАРОЙ УЛЕТУЧИВАЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ ЯБЛОК В ПЕРИОДЕ ИХ ХРАНЕНИЯ

Пожарнэ-Хайнал Клара, Вамошнэ-Видязо Лили, Кишинэ-Кутэ Наталия, Хегедюшнэ-Велдешэ Эржебет

Авторы при 159 суточном хранении яблок, периодическим отбором проб, газохроматографическим методом исследовали состав водяными парами улетучивающихся компонентов мякоти и кожицы яблок Йонатан. Установили, что все количество водянной парой улетучивающихся компонентов кожицы яблок — согласно литературным данным — сначала повышалось, а до 68-го дня хранения являлось сигнификантно большим, чем исходные величины. На дальнейшем этапе хранения содержание ароматических веществ уменьшалось до исходной величины, а позже уже не изменялось. Подобным образом изменялось и содержание водянной парой улетучивающегося аромата мякоти яблок, но в незначительной степени. В периоде хранения, содержание водянной парой улетучивающихся ароматических веществ кожицы являлось выше весовой единицы мякоти.

Во время хранения произошли изменения в количестве и пропорциях компонентов мякоти и кожицы яблок Йонатан улетучивающихся водянной парой. В периоде 1-го и 16-го дня хранения в мякоти яблок, а от 40-го дня хранения до конца периода хранения обнаружили большое количество компонентов в кожице. Число ароматических компонентов, как в кожице, так и в мякоти — после временного уменьшения — самое высокое было к концу периода хранения. Во всех периодах отбора проб как в мякоте так и в кожице яблок обнаружили семь модельными веществами идентифицированных компонентов. Эти состоят из следующих соединений: этилового ацетата; и-бутилового ацетата; н-бутилового ацетата; пропилового-бутилата; н-бутанола; н-пентанола; гексилового ацетата; н-гексанола.

ÄNDERUNGEN DER WASSERDAMPFFLÜCHTIGEN KOMPONENTEN DES APFELS WÄHREND LAGERUNG

K. Pozsár – Hajnal, L. Vámos-Vigyázó, N. Kiss-Kutz, E. Hegedüs – Völgyi

Die Zusammensetzung der wasserdampfflüchtigen Komponenten des Apfelfleisches und der Apfelschale wurde während einer 159tägigen Lagerung von Jonathan-Äpfeln mittels einer periodischen Musternahme gas chromatographisch untersucht. Es wurde dabei festgestellt, dass die Gesamtmenge der wasserdampfflüchtigen Komponenten der Apfelschale – in Übereinstimmung mit den Literaturangaben – anfänglich zunahm und bis zum 68. Tag der Lagerung signifikant grösser war als der Anfangswert. Im weiteren Abschnitt der Lagerung verminderte sich der Aromagehalt auf den Anfangswert und später veränderte sich schon nicht wesentlich. Der wasserdampfflüchtige Aromagehalt des Apfelfleisches zeigte eine ähnliche, jedoch geringere Änderung. Während der ganzen Lagerungsdauer war der wasserdampfflüchtige Aromagehalt einer Gewichtseinheit der Apfelschale höher als der Apfelfleisches.

In der Zahl und im Verhältnis der wasserdampfflüchtigen Komponenten des Fleisches und der Schale von Jonathan-Äpfeln wurden während der Lagerung auch mehrere Änderungen wahrgenommen. Eine grössere Anzahl von Komponenten wurde im Fleisch am 1. und 16. Tag der Lagerung bzw. in der Schale vom 40. Tag an bis zum Ende der Lagerung bestimmt. Die Zahl der Aromakomponenten war sowohl im Fleisch als in der Schale – nach einer vorübergehenden Verminderung – am Ende der Lagerung die grösste. Sieben – mit Modellsubstanzen identifizierte – Komponenten waren bei jeder Musternahme sowohl im Apfelfleisch als auch in der Apfelschale nachweisbar, uzw. Äthylacetat, Isobutylacetat, n-Butylacetat, Propylbutyrat – n-Butanol, n-Pentanol, Hexylacetat und n-Hexanol.

CHANGES IN THE STEAM-DISTILLABLE VOLATILE COMPONENTS OF APPLES DURING STORAGE

K. Pozsár-Hajnal, L. Vámos-Vigyázó, N. Kiss-Kutz, E. Hegedüs-Völgyesi

The composition of the steam-distillable volatile components of the flesh and peel of apples was studied during the storage of Jonathan apples for 159 days, on applying a periodical sampling and analysis by gas chromatography. It was found that at first the total amount of the steam-distillable volatile components of apple peel increased in accordance with data of literature, and up to the 68th day of storage exceeded significantly the initial values. In the later stages of storage the aroma content decreased to the initial level and did not show later any essential alterations. The steam-distillable volatile aroma content of apple flesh showed a similar but smaller alteration. The steam-distillable volatile aroma content of a unit weight of peels was during the entire storage period higher than that of the flesh.

During storage, several changes occurred also in the number and ratio of the steam-distillable volatile components of the flesh and peel of Jonathan apples. A greater number of components were found in the flesh on the 1st and 16th day of storage and in the peel from the 40th day of storage till the end of storage. The number of aroma components was, after a transitional decrease, the highest at the end of the storage period both in the peels and in the flesh. The following seven components identified by means of model substances were detectable both in the flesh and in the peel of apples: ethyl acetate, i-butyl acetate, n-butyl acetate, propyl butyrate, n-butanol, n-pentanol, hexyl acetate and n-hexanol.