

Kémiai folyamatok hatása a tárolt paradicsomsűrítmény színére II.

Karotinoidok változása tárolás folyamán

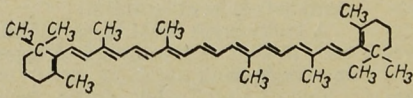
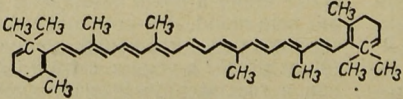
ACZÉL ATTILA

Szegedi Konzervgyár

Érkezett: 1968. február 15.

Mint már előzőleg közöltük [1], tárolás folyamán káros kémiai folyamatok rontják a paradicsomsűrítmény minőségét. A készítmény elszíneződéséhez vezető nem enzimátikus barnulási reakció a közbenső termékkel-hidroximetilfurfurolal volt jellemezhető. A tárolási idő növekedésével a hidroximetilfurfurol mennyisége folytonosan emelkedő tendenciát mutatott. Ezt azzal magyaráztuk, hogy a közbenső termék aktív karbonilcsoportja révén könnyen képes más élelmiszerkomponensekkel reakcióba lépni, ugyanakkor polikondenzációra is hajlamos. Mindezek ellenére a készítményben fellépő káros színváltozást kizárólag a hidroximetilfurfurol képződésével magyarázni nem lehetett, mivel feltétlenül figyelembe kell venni a paradicsomkészítmények színét meghatározó karotinoidok szerkezeti felépítését, valamint a tárolás folyamán fellépő változásait is [2, 3].

Ismeretes, hogy az érett paradicsom főpigmentje a likopin és a β -karotin, mely karotinoid-féleségek mennyisége, valamint megoszlása a készítmény színintenzitását döntően befolyásolja. Mindkét karotinoid hosszú telítetlen szénláncot tartalmaz, melyen folytonos konjugáció vonul végig. Éppen erre a szer-

 <p style="text-align: center;">β-karotin</p>	<p>Olvadáspont</p> <p>$^{\circ}\text{C}$</p> <p>176-182</p>	<p>Abszorpciós maximum nm</p> <p>456 nm 485 nm</p> <p>(ciklohexánban)</p>	<p>Oldhatóság</p> <p>etanol: - víz: - kloroform: + benzol: + széndiszulfid: +</p>
 <p style="text-align: center;">likopin</p>	<p>Olvadáspont</p> <p>$^{\circ}\text{C}$</p> <p>172-173</p>	<p>Abszorpciós maximum nm</p> <p>446 nm 472 nm 505 nm</p> <p>(petroléterben)</p>	<p>Oldhatóság</p> <p>metanol: - víz: - kloroform: + benzol: + széndiszulfid: +</p>

1. ábra

kezeti tényezőre vezethető vissza a karotinoidok élénk színe, nagy reakcióképessége, valamint könnyű oxidálhatósága. Szerkezeti képletüket, olvadáspontjukat, abszorpciós maximumaikat, oldhatóságukat, 1. ábrában foglaltuk össze [4].

A fentiek figyelembevételével érdekesnek mutatkozott a tárolás folyamán bekövetkező karotinoidváltozás regisztrálása. A paradicsomsűrítmény és a nullpróba készítését és tárolását az előzőekben leírtak szerint végeztük.

I. Összehasonlító anyagok előállítása:

β-karotin

Willstätter és Escher leírása alapján [5] a Kuhn és Lederer által ajánlott módosítás [6] figyelembevételével készítettük a preparátumot.

Szárított és darabolt sárgarépa szeletekkel metanolos előextrahálást végeztünk, majd a maradékot szobahőmérsékleten petroléterrel kimerítően extraháltuk. Az egyesített kivonatokat kis vákuumban maximum 45 °C-on amennyire csak lehetséges bepároltuk, a maradékot azonos mennyiségű széndiszulfidba felvettük. Ezt az oldatot etanollal hoztuk össze és kis várározási idő után gyorsan megszárttuk. Az anyalúghoz kevés etanolt adva egy éjjelen át -12 °C-on állni hagytuk. Ez idő után a nyers karotint szűrtük, széndiszulfidba oldottuk és etanol, valamint kevés petroléter hozzáadásával melegén extraháltuk, végül sok petroléterből átkristályosítottuk. Az így nyert karotin-elegyből a β-izomert Karrer és Walker leírása szerint (7) kalciumhidroxid oszlopon petroléterrel izoláltuk.

Likopin

A paradicsom piros pigmentjének izolálását a már közöltek szerint végeztük [8], Kuhn és Grundmann útmutatása alapján [9].

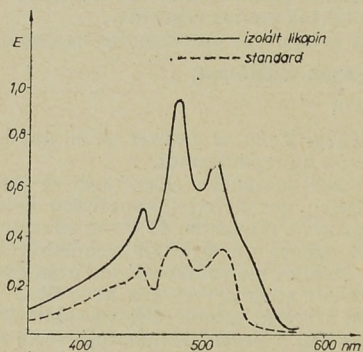
Az izolált két karotinoid azonosítása kalciumhidroxid-Kieselgel G 6:1 arányú keverékből készített 250 μ-os rétegen, normál telítésű kádban, petroléterbenzol 95:5 futtatóval történt Stahl leírása szerint [10].

II. karotinoidok meghatározása paradicsomsűrítményben:

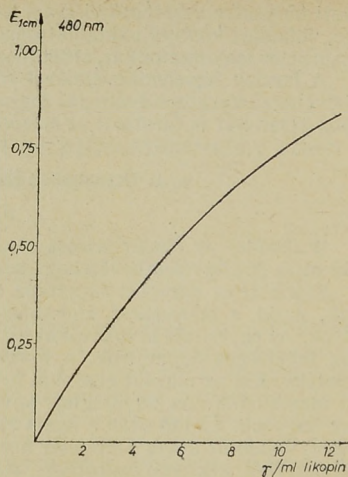
Karotinoidoknak paradicsomkészítményekben történő meghatározására igen sok módszer ismeretes. Vizsgálatainkhoz a Hamed által ajánlott eljárás [11] általunk módosított változatát használtuk.

100 g paradicsomsűrítményt 100 ml vízben alaposan elkevertük. Ebből 10 g-ot pontosan kimértünk és 100 ml metanollal magneses keverő segítségével homogenizáltuk, az oldatot nuccsolva szűrtük, az anyalúgot eldobtuk. A szűrőn maradt anyagot 100 ml hexán-aceton ciklohexán 5:4:1 keverékével intenzív keverés mellett extraháltuk. Ezt követően az oldatot szűrtük és az extrakciót a fenti módon még egyszer megismételtük. Az extraktumot választótlócsérben 200 ml vízzel alaposan összeráztuk, a vizes-acetonos fázist eltávolítottuk. A hexános extrakciót vízzel többször átmostuk, nátriumszulfáton szárítottuk, szűrtük és kromatografáltuk.

A kromatografálást magnéziumoxid-alumíniumoxid (Brockmann II.) 1:1 oszlopon végeztük. Az adszorbensek fölé vízmentes nátriumszulfátot rétegeztünk. Az ún. száraz oszloppal dolgoztunk, erre vittük fel a meghatározandó karotinoidkeverék hexános oldatát. Megvártuk, míg az oldat a száraz adszorbens rétegbe szívódik, ezután kezdtük el az oldószeres kifejlesztést vákuumos szivatás mellett. A β-karotint hexán-aceton 9:1, a likopint hexán-metanol 9:1 keverékével eluáltuk. A frakciókat vízzel mostuk, nátriumszulfáton szárítottuk, szűrtük és nitrogén atmoszférában rotációs bepárolóval az oldószert lepároltuk. A maradékot

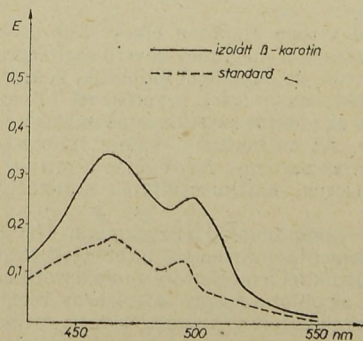


2. ábra

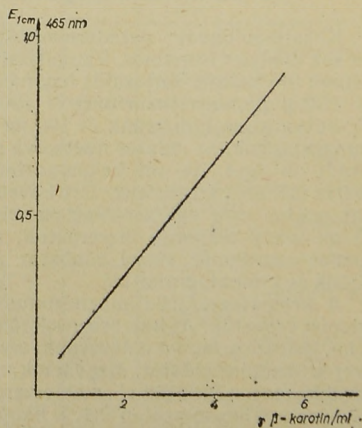


2/a. ábra

petroléterben oldottuk és az oldatok extinkcióját λ_{max} -nál β -karotin esetében 465 nm-nél, likopin esetében 480 nm-nél – 1 cm-es küvettában „Spektromom 360” készülékkel meghatároztuk. A kalibrációs görbét tiszta β -karotin és likopin preparátummal vettük fel (2/a, 3/a ábra). Ugyancsak „Spektromom 360” spektrofotométerrel felvettük a két standard és a két izolált karotinoid abszorpciós spektrumát a szinkép 360–600 nm-ig terjedő tartományában, az extinkciókat 10 nanométerenként mértük. Likopin esetében három, β -karotinnál két maximummal rendelkező görbét nyertünk (2., 3. ábra).



3. ábra

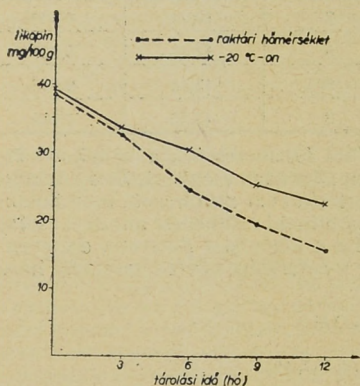


3/a. ábra

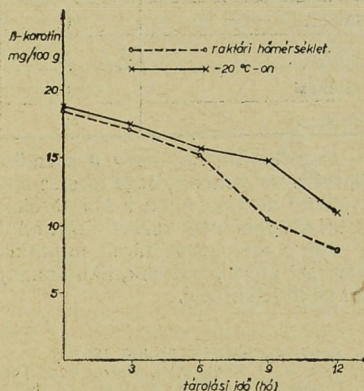
Vékonyrétegekromatográfiára minden esetben kalciumhidroxid-Kieselgel G 6:1 arányú keverékéből készített lemezt használtunk, futtatószer petroléter-benzol 95:5 elegye volt. A kromatografálásnál kapott frakciók rétegen jól elkülöníthető két foltot adtak a standard anyagok R_f -értékével közel egy magasságban.

III. Eredmények értékelése:

Mennyiségi meghatározásnál nyert eredményeinket táblázatokban (1., 2. táblázat) foglaltuk össze. A kétféleképpen raktározott minták karotinoidjainak változását a tárolási idő függvényében grafikusán rögzítettük (4., 5. ábra).



4. ábra



5. ábra

1. táblázat

Likopin változása a tárolás folyamán

Tárolási mód	Tárolási idő (hó)	Mérések száma N	Számtani középérték mg/100 g \bar{x}	Szórás s
Raktári	0.	4	38,30	0,176
Raktári	3.	3	32,66	0,070
Raktári	6.	3	24,45	0,156
Raktári	12.	3	15,40	0,035
Hűtőházi	0.	3	39,15	0,174
Hűtőházi	3.	3	35,13	0,700
Hűtőházi	6.	3	30,15	0,072
Hűtőházi	12.	3	22,85	0,035

Tárolási mód	Tárolási idő (hó)	Mérések száma N	Számtani középérték mg/100 g \bar{x}	Szórás s
Raktári	0.	3	18,50	0,495
Raktári	3.	3	16,95	0,070
Raktári	6.	3	15,30	0,495
Raktári	12.	3	8,40	0,027
Hűtőházi	0.	3	18,75	0,070
Hűtőházi	3.	3	17,10	0,028
Hűtőházi	6.	3	15,55	0,146
Hűtőházi	12.	3	11,35	0,089

Megállapítottuk, hogy a paradicsom két főszínezésének a lipokinnal és a β -karotinnal a mennyisége tárolás folyamán állandóan csökkent. Éles különbség figyelhető meg azonban a két tárolási hőmérsékleten raktározott mintáknál: a raktári körülmények között tárolt minták karotinoid csökkenése mindkét esetben nagyobb a mélyhűtve tárolt mintáknál. Ez a különbség β -karotin esetében a betárolást követő hatodik, lipokinnál pedig a betárolást követő harmadik hónap után válik jelentőssé.

IRODALOM

- [1] Aczél, A.: ÉVIKE 13, 315 1967.
- [2] Lüh, B., J. Leonard, G. Marck: Food Technol. 12, 347, 1958.
- [3] Diemar, W., E. Jury: Z. U. L. 113, 189, 1960.
- [4] Borenstein, B., R. H. Bunnell: Advances in Food Research, Vol. 15. Academic Press Inc., New York, 1967.
- [5] Willstätter, H., Escher H.: Z. physiol. Chem. 64, 47, 1910.
- [6] Kuhn, R., Lederer, E.: Berichte 64, 1349, 193.
- [7] Karrer, P., Walker, O.: Helv. Chim. Acta 16, 641, 1933.
- [8] Aczél A.: ÉVIKE 15, 35, 1969.
- [9] Kuhn, R., Grundmann Ch.: Berichte 63, 422, 1930.
- [10] Stahl, E.: Dünnschicht-Chromatographie, Springer Verlag, Heidelberg 1967.
- [11] Hamed, M. G.: Z. U. L. 130, 164, 1966.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ЦВЕТ ХРАНЕНОГО ТОМАТНОГО КОНЦЕНТРАТА II. ИЗМЕНЕНИЕ КАРОТИНОИДОВ В ТЕЧЕНИИ ХРАНЕНИЯ

А. Ацел,

Автор исследовал при хранении томатного концентрата образующихся изменений двух родов каротиноидов в основном определяющих цвет томатного концентрата. Установил, что количество ликопина и β -каротина в течении хранения постоянно уменьшается. Уменьшение их количества в образцах храненных в складских условиях проходит гораздо быстрее, чем при холодильном хранении.

Отделение пигментов происходит хроматографически на колонне окиси магния — окиси алюминия. β -каротин элюировали со смесью гексан ацетона 9 : 1, а ликопин со смесью гексан — метанола. Для идентификации фракций и количественного определения применяли спектрофотометрию и слоистую хроматографию.

EINFLUSS CHEMISCHER VORGÄNGE AUF DIE FARBE VON GELAGER- TEN TOMATENKONZENTRATEN II. ÄNDERUNG DER CAROTINOIDE WÄHREND DER LAGERUNG

A. Aczél

Der Verfasser untersuchte die während der Lagerung auftretende Änderung von zwei Carotinoiden, welche die Farbe von Tomatenkonzentraten entscheidend beeinflussen. Er stellte fest, dass die Menge von Lycopin und β -Carotin im Laufe der Lagerung ständig abnimmt. Bei üblichen Lagerungsumständen erfolgt diese Abnahme viel rascher, als bei tiefgekühlten Proben, besonders nach einer halb-jährigen Lagerungszeit.

Die Trennung der Pigmente erfolgte chromatographisch an einer Magnesiumoxid-Aluminiumoxidsäule. β -Carotin wurde mit Hexan-Aceton 9 : 1, das Lycopin mit einem Gemisch von Hexan-Methanol 9 : 1 eluiert. Die Identifizierung und quantitative Bestimmung der Fraktionen wurde mittels Spektrophotometrie und Dünnschichtchromatographie durchgeführt.

EFFECT OF CHEMICAL PROCESSES ON THE COLOUR OF STORED TOMATO PUREE. II. CHANGES IN CAROTENOIDS DURING STORAGE

A. Aczél

Changes, occurring during storage, in the amount of the two types of carotenoids which decisively affect the colour of tomato puree were investigated by the author. During the storage period, the contents of lycopene and β -carotene showed a monotonous decrease. In model samples stored under the conditions of conventional storage, particularly after storage for six months, the decrease of carotenoids was essentially quicker than in deep-frozen samples.

Tomato pigments were separated from each other by chromatography on a magnesia-alumina column. β -carotene was eluted by a 9 : 1 mixture of hexane and acetone while lycopene by a 9 : 1 mixture of hexane and methanol. For the identification and quantitative determination of the fractions, spectrophotometric and layer chromatographic methods were employed.

INFLUENCE DES PROCESSUS CHIMIQUES SUR LA COULEUR DE LA PURÉE DE TOMATES EMMAGASINÉE II. CHANGEMENT DES CAROTÉNOÏDES AU COURS DE L'ENTREPOSAGE

A. Aczél

L'auteur a soumis à l'examen les changements survenant lors de l'entreposage dans les deux types de caroténoïdes qui exercent un effet décisif sur la couleur de la purée de tomates. Il a constaté que les quantités de la licopine et de la bêta-carotène ont, au cours de l'entreposage, constamment diminué. Dans les circonstances de l'entreposage normal la diminution est, surtout après une période d'emmagasinage dépassant 6 mois, plus vite qu'au frigorifère.

Les pigments ont été séparés par chromatographie sur une colonne d'oxydes de magnésium et d'aluminium. L'élution de la bêta-carotène s'est effectuée avec un mélange hexane-acétone (9 : 1), celle de la licopine avec de l'hexane-méthanol (9 : 1). Afin d'identifier et de doser les fractions on s'est servi de la spectrophotométrie et de la chromatographie en couches minces.