

A tárolt almákból felszabaduló etilén gázkromatográfiás meghatározása

PAIS ISTVÁN, MÉNESI FERENCNÉ és TÓTH ÁRPÁD

Kertészeti Egyetem Kémiai Tanszéke, Budapest

Érkezett: 1970. szeptember 10.

A magvak és termések több olyan anyagot választanak ki, melyek saját, vagy idegen fajok magvaira, illetve termésére gátlólag, esetleg serkentőleg hatnak. Különösen jelentős az érett gyümölcsökből felszabaduló etilén hatása.

Már az 1900-as évek elején megfigyelték, hogy egyes éretlen banánszállítmányok, amelyek közé érettek is kerültek, igen gyorsan megérették. Megállapították, hogy ez nem az intenzív légzés következtében beálló felmelegedés következménye, hanem a jelenség kiváltásában valamilyen más tényező játszik szerepet.

1923-ban már felismerték, hogy a termés érését az érett termésekben nagyobb mennyiségben képződő gáz sietteti, majd azt is sikerült tisztázni, hogy ezt a fiziológiai hatást az etilén váltja ki.

A szakirodalom egyértelmű állítása szerint az etilén elsősorban a légzés (respiráció) intenzitását fokozza, és így az éretlen termések érését gyorsítja (1). Etilén jelenlétében megindul a szénhidrátok elbontása, fokozódik a keményítő hidrolízis, csökken a szerves sav tartalom, mindez együttesen a gyümölcs érését serkenti (2).

Az irodalmi adatokból azt is tudjuk, hogy az etiléntermelés intenzitása szoros korrelációban van a tárolási hőmérséklettel. Fidler (3, 4) megállapította hogy $+3^{\circ}\text{C}$ -on egy tonna alma naponként 0,2–3 g etilént képes termelni.

A gázkromatográfiás mérési módszer felfedezése előtt többnyire az etilén különböző anomáliákat, illetőleg epinasztiát előidéző hatásából megfelelő tesztelessel következtettek a termelt etilén mennyiségére.

Minthogy almák esetében az etilén a közismert klimaktériumot váltja ki és így feltétlen összefüggésben áll bonyolult biokémiai folyamatokkal, ezért az etilén pontos mérését fontos kutatási feladatnak tekintettük. Igen kis mennyiségű gáz pontos meghatározásáról lévén szó, elsődleges feladatunk volt olyan módszer kidolgozása, melynek segítségével az etilént gyorsan, kevés anyag felhasználásával és nagy pontossággal tudjuk mérni; mert így nyomon tudjuk követni a tárolt almákból felszabaduló etilént.

KÍSÉRLETI RÉSZ

Mintavétel

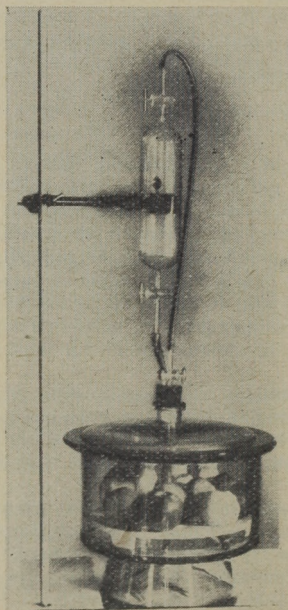
Közvetlen gázmintavétel esetén 1–4 kg almát 16,3 l térfogatú exszikkátorban 1–3 óráig tároltunk. A gázmintát vízzel töltött, 1 l térfogatú gázminta-vevő edénnyel az exszikkátor fedelén levő kettősfuratú dugón keresztül vettük; a levegőmintát vízzel szorítottuk ki az exszikkátorból (1. ábra).

(A berendezés összeállításakor az exszikkátor felett elhelyezett mintavevő edényt és a csatlakoztató csöveket vízzel töltöttük meg. A csapok megnyitásával

a víz az exsikkátor alsó részébe folyik, és a vízzel azonos mennyiségű gázminta a mintavevő edénybe megy át).

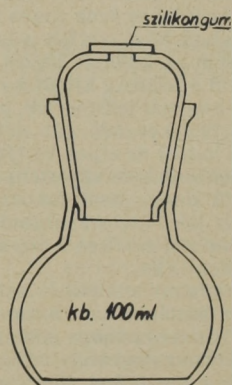
Ezzel a mintavételi eljárással a zárt rendszert nem bontottuk meg és nyomás-változást sem idéztünk elő mintavétel közben.

Kismennyiségű mintaanyagból (Pl. egyetlen alma héj-, illetve húsrésze) szintén közvetlenül, a 2. ábrán feltüntetett gázfelfogó edény felhasználásával a minta feletti légtérből vettünk mintát.



1. ábra

Mintavétel az almák feletti légtérből



2. ábra

Gázfelfogó edény. (A lombikot lezáró csiszolatos dugó furatát fedő szilikongumi lapot vagy ragasztással, vagy a csiszolat peremére bilincselve rögzítettük)

A gázmintát a lombikot lezáró szilikongumi lapon keresztül gáztömören záró fecskendővel nyertük.

Közvetett mintavétel esetén az almamintát tartalmazó edényen folyamatos, lassú levegőáramot vezettünk át. Az edényből kilépő levegőáramot gázmosó palackba vezettük: az etilént 0,25 mólos higany(II)-perklorát 2 mólos perklórsavval készült oldatában nyelettük el. A perklórsavas oldat aliquot részét 1 l-es gázmintavevő edénybe vittük, és 2 N sósav hozzáadásával magában a gázmintavevő edényben szabadítottuk fel az etilént (5, 6).

Méréseinkhez többnyire a közvetlen gázmintavételt használtuk, mert egyszerű eljárással igen jól reprodukálható eredményeket adott. A fecskendővel történő gázmintavétel csak akkor célszerű, ha igen kevés mintaanyag áll rendelkezésre, tehát ajánlatos minél kisebb térfogatú gázfelfogó edényt használni. A

higany(II)-perklorátos módszer esetén az eredmények szintén jól reprodukálhatók, de a gyakorlati kivitel körülményesebb és nem laboratóriumi mintavétel esetén nehezen valósítható meg. Előnye a módszernek, hogy a higany(II)-perklorát-komplexbe kötött etilén 0 °C-on az etilén-tartalom észrevehető csökkenése nélkül 10 – 12 napig tárolható.

A mintavételnél fokozott figyelmet kellett arra fordítani, hogy a rendszer teljes hőegyensúlyban legyen. Miután hűtőházban tárolt almák etiléntermelését vizsgáltuk, a laboratóriumi mintavételt is alacsony hőmérsékleten kellett megvalósítani. Reprodukálható eredményeket csak akkor kaptunk, ha a gázmintavételt megelőzően mind az almákat, mind az exszikkátorokat hosszabb ideig azonos hőmérsékleten tartottuk. Tapasztalataink szerint 6 – 10 óra kell ahhoz, hogy az almák felvegyék a kívánt mérési hőmérsékletet és még hosszabb idő kell ahhoz, hogy etiléntermelésük az adott hőfoknak megfelelő értéket érje el.

Az etilén gázkromatográfiás meghatározásának paraméterei

A méréseket Carlo Erba gyártmányú, FRACTOVAP D típusú gázkromatográf-fal, lángionizációs detektálással végeztük. Munkánk során 3 m hosszú, 5 mm belső átmérőjű kolonnát használtunk, aktivált alumínium-oxid töltettel (Carlo Erba kódszám: 08. 52. 12000). A méréseket 96,0 °C izoterm kolonnahőmérsékleten végeztük. A vivőgáz tisztított nitrogén volt 40,6 ml/min. áramlási sebességgel. (96,0 °C-on, 1 atm. kilépő nyomáson). A hidrogén áramlási sebessége 26,9 az oxigén áramlási sebessége 382 ml/min. volt (25 °C-on és 1 atm. nyomáson). A gázmintát gázbemérő csappal mértük be, minden mérésnél 3 ml-t.

A fenti paraméterek mellett az etilén 6'29" ± 03" retenciós idővel éles, jól értékelhető csúcsot adott. Ezzel a módszerrel a mérhető legkisebb etilén-koncentráció 0,1 µl etilén/1 l levegő volt.

A mennyiségi értékelést – a kromatogramon kapott jelterület és a bemért térfogat ismeretében – tiszta etiléngáz hígításával kapott gázelegy mérése során esetenként felvett kiértékelő görbe alapján végeztük.

Az almák által termelt etilén mennyiségének számításánál a mintavételre használt exszikkátor térfogatából természetesen levontuk az almák össztérfogatát, és az így kapott légtérfogattal számoltunk.

Az eredményeket 1 kg alma által 1 óra alatt termelt etilén µl-ben, illetve 1 tonna alma által 1 nap alatt termelt etilén g-ban mért egységekben adtuk meg.

Mintavételi és mérési módszerünket sikerrel alkalmaztuk almaminták etilén termelésének mérésére, valamint almát tároló hűtőházak levegőjében levő etilén meghatározására. (Ebben az esetben a szokásos levegő-mintavételi eljárást használtuk). Tekintve, hogy jelen cikkünkben az általunk alkalmazott eljárás metodikai leírását kívántuk ismertetni, vizsgálati eredményeink részletezésére nem térünk ki, csak néhány olyan adatot közlünk, melyek különböző almafajták etiléntermelésének mértékét jól szemléltetik.

Különböző almafajták etiléntermelése

Fajta	Etiléntermelés µl/kg óra egységekben		Etiléntermelés g/t. nap egységekben	
	+7 °C-on	+20 °C-on	+7 °C-on	+20 °C-on
Jonathán	130	260	2,5	5,3
Golden Delicious	340	620	6,7	12,7
Starking	55	60	1,1	1,3

A vizsgált almamintákat szedéstől január végéig $+1 - +2^{\circ}\text{C}$ -on hűtőházban tárolták. Az egyes fajták etiléntermelésének eltérését természetesen azok különböző érési stádiuma is befolyásolta, de vizsgálatainknak nem is volt célja az érési állapot és az etiléntermelés közötti – ma már jól ismert – összefüggés tanulmányozása.

A szerzők köszönetüket fejezik ki Kocsi Emília laboránsnak a mérések elvégzésében nyújtott segítségért, és Völgyi László üvegtechnikusnak a szükséges eszközök elkészítéséért.

I R O D A L O M

- (1) *Porpáczy A.*: A korszerű gyümölcsstermelés elméleti kérdései 178–83. o. Mezőgazdasági Kiadó. Bp. 1964.
- (2) *Szalai I.*: Növényélettan, 375–6. o. Tankönyvkiadó, Bp. 1968.
- (3) *Fidler, J. C.*: J. Hort. Sci. 25, 81, 1950.
- (4) *Fidler, J. C.*: Handbuch der Pflanzenphysiologie. hrsg. von Ruhland, W. Springer Bd. Berlin-Göttingen-Heidelberg. 12/2 pp. 347–59 1960
- (5) *Young, R. E., Pratt, H. K. and Biale, J. B.*: Anal. Chem. 24, 551, 1952.
- (6) *Balázs, E. et al.*: Acta Phytopathologica Ac. Sci. Hung., Vol. 4/4), 355, 1969.

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭТИЛЕНА ОСВОБОЖДАЮЩЕГОСЯ ИЗ ЯБЛОК ПРИ ИХ ХРАНЕНИИ

И. Паши, Ф. Мэнеси и А. Том

Авторы разработали газохроматографический метод измерения используемого для точного измерения количества этиленового газа образующегося при созревании фруктов и ускоряющего процесс их созревания. В качестве исследуемого материала применяли такие сорта яблок, которые имеют важное значение с точки зрения хранения. При отдельных измерениях применяли 1–4 кг яблок, но измерение возможно осуществить тоже и с единственным фруктом.

Этилен измеряли непосредственным отбором проб – помощью анализа газового пространства над образцами яблок находящихся в закрытом пространстве, или поглощением этилена в перхлорате ртути и освобождением его перед измерением. Газохроматографические измерения проводили на газовом хроматографе производства Carlo Erba типа FRACTOVAP D, пламенно-ионизирующей детектацией, на заряде активированной окиси алюминия. Разными сортами яблок производимое количество этилена, в середине времени хранения, при комнатной температуре, изменялось в пределах значений 60–620 $\mu\text{л}/\text{кг}$. ч. (1,3–12,7 г/тон. сутки).

GASCHROMATOGRAPHISCHE BESTIMMUNG DES AUS GELAGERTEN ÄPFELN FREIWERDENDEN AETHYLENS

I. Pais, F. Ménesi und Á. Tóth

Die Verfasser arbeiteten eine gaschromatographische Methode zur genauen quantitativen des während der Reifung von Früchten entstehenden, bzw. deren Reifung beschleunigenden Aethylengases aus. Als Versuchsmaterial wählten sie die vom Standpunkte der Lagerung besonders wichtigen Äpfelsorten. Zu den einzelnen Messungen verwendeten sie 1–4 kg Äpfel, die Bestimmung kann jedoch auch unter Verwendung einer einzelnen Frucht durchgeführt werden.

Das Aethylen wurde durch Analyse des über den – im geschlossenen Raum placierten – Äpfelproben befindlichen Gasraumes, durch unmittelbare Probenahme oder durch Absorption des Aethylens in Quecksilberperchlorat und nachträgliche Freimachung vor der Messung – bestimmt. Die gaschromatographischen Messungen wurden in einem Gaschromatographen Carlo Erba, Typus Fractovap D vermittelt Flammenionisations-detektierung, auf aktivierter Aluminiumoxideinfüllung durchgeführt. Die Menge des von verschiedenen Äpfelsorten produzierten Aethylens wechselte in der Mitte der Lagerungsperiode, bei Raumtemperatur zwischen den Werten 60–620 μ l (kg. Stunde) 1,3–12,7 g/t.

DETERMINATION BY GAS CHROMATOGRAPHY OF ETHYLENE EVOLVED FROM APPLES ON STORAGE

I. Pais; F. Ménesi and Á. Tóth

A gas chromatographic method of measurement has been developed by the authors for the accurate quantitative determination of ethylene gas formed during the ripening of fruits and, respectively, enhancing their ripening. For these investigations, apple varieties of prominent importance from the aspect of keeping qualities have been selected. Though amounts of 1 to 4 kg apple were used for each measurement, even one single fruit is sufficient for carrying out the determination of ethylene. Ethylene was determined by analyzing the gas area over the apple samples located in a closed space. Gas samples were withdrawn either by direct sampling or by absorbing ethylene by mercury perchlorate and liberating it prior to measurement. Gas chromatographic measurements were carried out by a gas chromatograph of type FRACTOVAP D made by Carlo Erba, applying detection by flame ionization, and using activated alumina as filling substance. The quantity of ethylene produced by different apple varieties ranged at room temperature at the middle of the storage period from 60 to 620 μ l/kg. hour i.e. from 1.3 to 12.7 g (tonne. day).

LE DOSAGE À CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE DE L'ÉTHYLÈNE LIBÉRÉ DES POMMES EMMAGASINÉES

I. Pais, F. Ménesi, et Á. Tóth

On a développé une méthode à chromatographie en phase gazeuse afin de mesurer exactement la quantité d'éthylène formée au cours de la maturation, c'est-à-dire accélérant la maturation des fruits. On a choisi pour les essais des variétés de pommes importantes du point de vue d'entreposage. On a utilisé 1 à 4 kg de pommes pour les mesurages individuels qui peuvent d'ailleurs s'effectuer aussi sur un seul fruit.

On a mesuré l'éthylène en analysant la phase gazeuse au-dessus des échantillons de pommes placés dans une espace close, par prélèvement directe ou par absorption de l'éthylène dans du perchlorate de mercure suivie de la libération de celui-ci avant le mesurage. On a effectué la chromatographie en phase gazeuse dans un instrument du type FRACTOVAP D, marque Carlo Erba, avec détection à flamme ionisante, utilisant un support d'oxyde d'aluminium activé. La quantité d'éthylène produite par différentes variétés de pommes était – au milieu de la période d'entreposage – entre 60 et μ l/kg heure (1,3–12,7 g) tonne jour à température ambiante.