

Konzervipari folyamatok rétegekromatográfiás követése I. Zöldborsó színváltozása a konzerválás folyamatában

ACZÉL ATTILA

Szegedi Konzervgyár

Érkezett: 1969. szeptember 12.

A rétegekromatográfia alig egy évtized alatt tért hódított a tudományos kutatás szinte valamennyi területén, azonban az egyes anyagok konzerválása során bekövetkező változásokról, minőségi és mennyiségi átalakulások rétegen való követéséről meglehetősen kevés irodalmi adat áll rendelkezésre. Mivel a téma időserű, érdekesnek mutatkozott különböző konzervipari nyersanyagok feldolgozása során fellépő változások rétegekromatográfiás vizsgálata. Elsőként a zöldborsó konzerválása során fellépő színváltozás rétegen való nyomon követésével foglalkoztunk.

Vizsgálati mintáinkat a Szegedi Konzervgyárba beérkezett jelzett tételekből szereztük be. Átlagminta vételére törekedtünk, két kifejtő- (Rajnai, Glória) és két velő-borsó (Malenkoje Csudo, Kőbri) színváltozását vizsgáltuk a konzerválás során. Mintavételi helyeink a következők voltak:

- I. nyers zöldborsó feldolgozás előtt
- II. blansírozott zöldborsó közvetlen előfőzés után
- III. sterilizett késztermék 24 óra állás után.

A borsó zöld színének technológiai folyamat alatt bekövetkezett változását Bacon (1) – általunk módosított – eljárásával követtük.

Pigmentextraktum előállítása

Légszáraz zöldborsót kvarchomok és kalciumkarbonát jelenlétében porcelántálcán előre hűtött acetonnal alaposan eldörzsöltünk, az acetonextraktumot G4-es szűrőn szűrtük, kevés oldószerrel utánamosztuk és rotációs lepárlóval bepároltuk. Az így nyert színanyagot 10 ml acetonban felvettük és rétegre történő felvitelig hűtve tároltuk.

Vékonyréteg készítése

18 g Mackerey Nagel MN 300 cellulózport 100 ml deszt. vízzel elektromos turmixban alaposan elkevertünk, majd 20×20 cm-es üveglemezre Desaga készülőékkel 250 μ -os réteget húztunk. A lemezeket 25 percig levegőn szárítottuk, 105 C°-on 30 percig aktiváltuk, felhasználásig temperált hőmérsékleten tároltuk.

Acetonos extraktum felvitele réteglemezre

A hűtve tárolt acetonos pigmentből pipetta segítségével 0,5 ml-t részletekben a startvonalra vittünk fel. Az oldószer elpárologtatását hideg levegő] ráfúvással végeztük. Az anyag felvitele után a kromatografálást azonnal megkezdtük.

Kromatografálás

A kromatografálást normál telítésű kádban petroléter (40–70 C°)-aceton-n. propanol 90:10:1 keverékével végeztük 18 cm magasságig, a futtatás lemezenként kb. 40 percig tartott. A foltok pontos körülhatárolása UV-fényben történt.

Eluálás és mérés

Kromatografálás után a körülhatárolt foltokat külön-külön azonnal lekapartuk a lemezről és kimért mennyiségű acetonnal hoztuk össze, a keveréket centrifugáló csőbe helyezve egy percig intenzíven centrifugáltuk, majd a folyadékot óvatosan lepipettztuk és az extinkciót spektrofotometriásan 660 nm-nél meghatároztuk.

Kalibrációs görbe segítségével megállapítottuk a mért extinkciónak megfelelő pigment-mennyiségeket, s a bemért anyagmennyiség, a vizsgált oldat térfogat, a használt kvettavastagság ismeretében a zöldborsó klorofilltartalma kiszámítható volt.

Modellkísérlet a módszer pontosságának vizsgálatára

Bemért standard keverékből a fent leírt módon határoztuk meg a klorofill- és feofitin-izomereket. A vizsgálatához használt anyagok a következők voltak:

- klorofill a standard (Koch-Light Ltd)
- klorofill b standard (Koch-Light Ltd)
- feofitin a (klorofill a-ból izolált)
- feofitin b (klorofill b-ből izolált)

Feofitineket az általában használatos eljárással nyertük: klorofillstandardokat 5 ml acetonban feloldottunk és 0,15 g oxálsav hozzáadásával a keveréket szobahőmérsékleten egy napon keresztül állni hagytuk. A teljes átalakulás után a pigmenteket dietiléterben átvittük, majd a maradék oxálsavat bő vízzel kimostuk. Az így nyert keveréket nátriumsulfáton szárítottuk, az oldószert rotációs bepárlón hidegen lepároltuk, a maradékot mért mennyiségű acetonban felvettük. A kromatografálásnál nyert eredményeinket táblázatban foglaltuk össze (1. táblázat).

1. táblázat

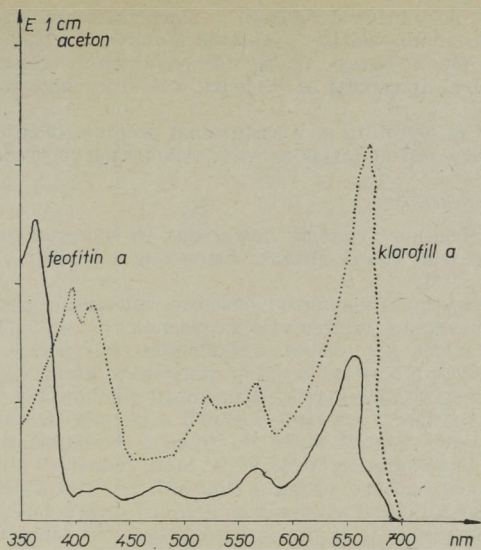
Alkalmazott módszer pontosságának meghatározása

Mérések száma	Klorofill a			Klorofill b			Feofitin a			Feofitin b			Használt adszorbens
	1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.	
1.	50	42	84	25	22	88	25	20	80	25	22	88	Mackerey Nagel MN 300 cellulóz por
2.	50	48	96	25	22	88	25	24	96	25	22	88	
3.	50	44	88	25	24	96	—	—	—	—	—	—	
4.	50	40	80	25	22	88	—	—	—	—	—	—	
Átlag:	50	44	87	25	23	90	25	22	88	25	22	88	

1. bemért µg

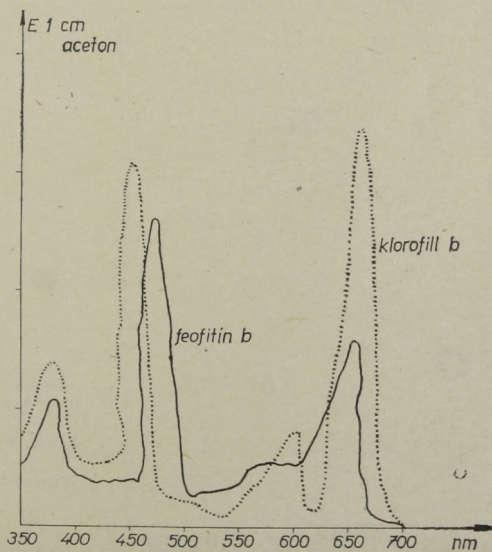
2. visszamért µg

3. visszanyert %



1. ábra

Klorofill a – feofitin a abszorpciós spektruma acetonos oldatban



2. ábra

lorofill b – feofitin b abszorpciós spektruma acetonos oldatban

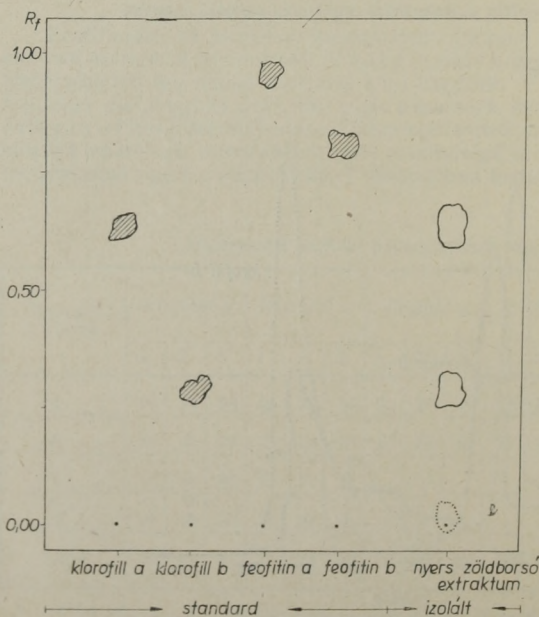
Látható, hogy négy mérés átlagaként – Mackerey Nagel MN 300-as cellulózporon végezve a kromatografálást – klorofill a esetében a bemért anyag 87%-t, klorofill b-nél pedig a bemért anyag 90%-át sikerült visszanyerni. Feofitinekénél két-két mérés átlagaként az izomerek 88%-a kromatografálás után meghatározható volt.

Klorofill a, b és a feofitin a, b spektrumát acetonos oldatban vettük fel, a kapott görbék jó egyezést mutattak az irodalomból ismert értékekkel (1., 2. ábra).

Eredmények értékelése

A kromatografáláshoz használt adszorbens és oldószerkeverék megfelelt a kitűzött célnak, sikerült éles elválást biztosítani a vizsgált klorofill-izomerek esetében.

Érdekes megfigyelni a zöldborsó-feldolgozás különböző fázisban vett minták extraktum-komponenseinek rétegen való megjelenését (3., 4., 5. ábra). Nyers zöldborsó extraktum esetén két világosan elkülönített folt jelenik meg a lemezen futtatás után, melyek R_f -értékei a felvitt standardok közül a klorofill a, illetve a klorofill b R_f -értékével megegyezik. Blansirozott zöldborsóból vett minta esetében egy foltot izoláltunk a lemezről, melyből a két alsó R_f -értéke a már fent említettel azonos, míg a másik kettő R_f -értéke a standardként felvitt feofitin-izomerek értékével gyakorlatilag megegyezik. Steril terméknél klorofillt kimutatni még nyomokban sem tudtunk, viszont a feofitinek együttes izolálása világosan és egyértelműen lehetséges volt. Kromatografálásnál nyert foltok R_f -értékeit, a foltok színét UV-fényben a jobb áttekinthetőség kedvéért táblázatban rögzítettük (2. táblázat).



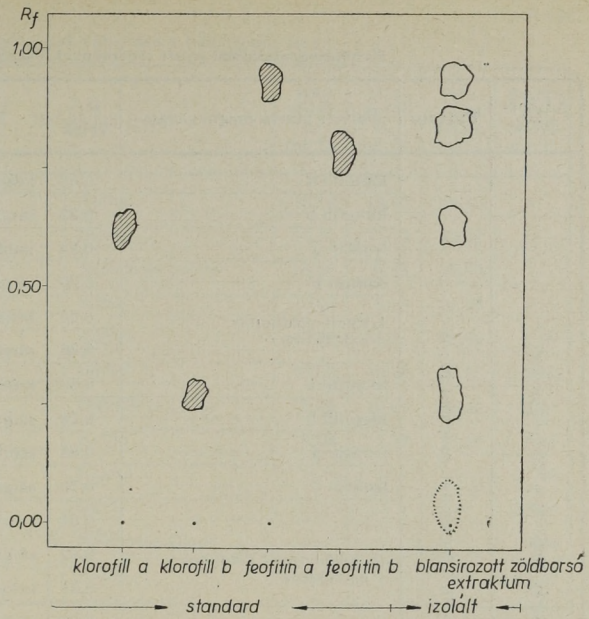
3. ábra
Standardok és nyers zöldborsó extraktum rétegekromatogramja

Réteg: Mackerey Nagel
MN 300

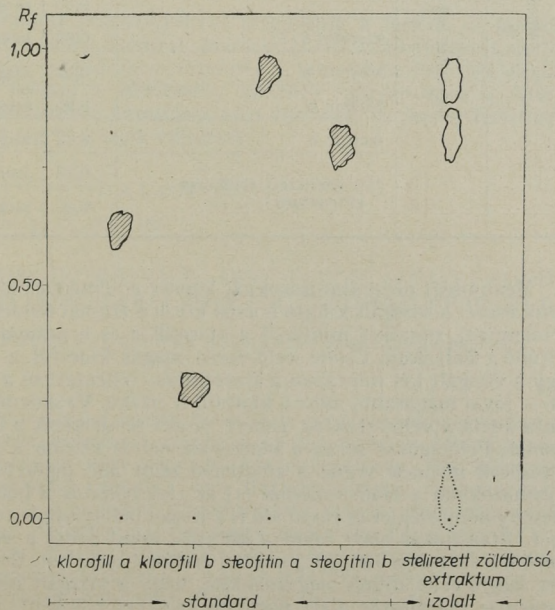
Oldószer: petroléter (40–70
C°-aceton-n. propanol 90:10:11

Aktiválás: 105 C°-on 30 perc
Oldószerfront távolsága:
16 cm

4. ábra
Standardok és blansirozott
zöldborsó extraktum réteg-
kromatogramja



5. ábra
Standardok és sterilizált
zöldborsó extraktum réteg-
kromatogramja



Kromatografálásnál nyert eredmények összegezése

Adszorbenz	Futtató	Felvitt minta megnevezése	R _f -érték	Folt színe UV-fényben
Mackerey Nagel MN 300 cellulóz por	petroléter (40 – 70 °C)-aceton-n. propanol 90 : 10 : 1	klorofill a	0,68	kékes zöld
		klorofill b	0,32	sárgás zöld
		feofitin a	0,94	szürke
		feofitin b	0,80	sárgásbarna
		I. nyers zöldborsó extraktum	0,64	kékes zöld
			0,36	sárgás zöld
		klorofill a	0,60	kékes zöld
		klorofill b	0,28	sárgás zöld
		feofitin a	0,88	szürke
		feofitin b	0,79	sárgásbarna
		II. blansírozott zöldborsó extraktum	0,94	szürke
			0,89	sárgásbarna
			0,61	kékes zöld
			0,30	sárgás zöld
		klorofill a	0,58	kékes zöld
		klorofill b	0,32	sárgás zöld
		feofitin a	0,90	szürke
		feofitin b	0,82	sárgásbarna
		III. sterilizett zöldborsó extraktum	0,88	szürke
			0,80	sárgásbarna

Mennyiségi meghatározásoknál kapott eredményeinket a 3. táblázatban foglaltuk össze. A vizsgált kifejtő borsók közül a Rajnai rendelkezik nagyobb klorofill tartalommal, mindkét mintánál a klorofill a és b aránya megközelítőleg azonos. Feltűnő a Malenkozé Csudo velő-borsó magas klorofill a tartalma, valamint az, hogy a vizsgált két mintában a klorofill a – ellentétben a kifejtőnél tapasztaltakkal – jóval magasabb, mint a klorofill b értéke. Valamennyi vizsgált nyers borsóminta közül a velőfajtaként ismert Kobri rendelkezik a legkisebb klorofill-tartalommal. Feldolgozás során a blansírozásnál és később a sterilizés alatt lényeges változások mennek végbe a zöldborsó színt adó pigmentjeiben. A technológiai folyamatokban a blansírozásnál éri az első hőhatás a borsót, de ez a viszonylag alacsony hőmérséklet és rövid idő is károsan befolyásolja a zöld pigmentek mennyiségét. Blansírozás alatt mind a kifejtő-, mind pedig a velő-borsók klorofill a és klorofill b tartalma 10–20% közötti értékkel csökkent. Érdekes az a már többször leírt megfigyelés újbóli beigazolódása, hogy a vizsgált négy zöldborsó klorofill a pigmentje blansírozás alatt nagyobb értékkel csökkent, mint a b-izomer. Blan-

Pigmentek változása a feldolgozás során

Mintavétel		Zöldborsó fajta	Klorofil A. mg %	Klorofil B. mg %	Klorofil összes mg %	Feofitín összes mg %
I. Nyers	Kifejtő	Rajnai	15,10	14,78	29,88	—
		Glória	11,49	11,13	22,62	—
	Velő	Malenkoje Csudo	18,55	10,55	29,10	—
		Kobri	12,82	8,18	21,00	—
II. Blansírozott	Kifejtő	Rajnai	13,08	13,21	26,29	3,38
		Glória	10,00	10,33	20,33	2,28
	Velő	Malenkoje Csudo	16,39	10,01	26,40	2,70
		Kobri	9,98	7,17	17,15	3,85
III. Sterilizett	Kifejtő	Rajnai	—	—	—	23,40
		Glória	—	—	—	21,19
	Velő	Malenkoje Csudo	—	—	—	26,84
		Kobri	—	—	—	19,98

sírozásnál alkalmazott hőhatás eredményeként megjelenik a feofitín is fajtától függően 2,28–3,85 mg % közötti értékkel. Sterilizálás során alkalmazott durva hőbehatás a klorofil teljes bomlásához vezetett, a klorofil-feofitín átalakulás befejeződött, melyet jól indikál a készítmény színének megváltozása is. Steril készítményben klorofil-izomereket kimutatni nem tudunk, az összes feofitinek értéke pedig 19,98–26,84 mg % között változott.

IRODALOM

- (1) Bacon, M. F.: J. Chromatog. 17, 322, 1965.

ИСПЫТАНИЕ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПРОЦЕССОВ КОНСЕРВНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ПОМОЩЬЮ СЛОИСТОЙ ХРОМАТОГРАФИИ I.

Изменение цвета зеленого горошка в процессе консервирования

А. Аял

Автор исследовал изменение цвета зеленого горошка образующего в процессе консервирования, помощью слоистой хроматографии. Из образцов отобранных из трех фазовых мест переработки определили, что зеленые пигменты зеленого свежего горошка при бланшировании претерпевают частичное расщепление, а в течении стерилизации вполне расщепляются. Образующийся при этом продукт расщепления феофитин способствует изменению цвета продукта. Хроматографирование в нормально насыщенном чане на целлюлозном порошке Маккерей – Нагел МН 300 осуществляется надводкой петролэтер – ацетон-н. пропанол в соотношении 90 : 10 : 1.

DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHISCHE VERFOLGUNG KONSERVINDUSTRIELLER VORGÄNGE I. FARBÄNDERUNG GRÜNER ERBSEN IN LAUFE DER KONSERVIERUNG

A. Aczél

Verfasser untersuchte die im Laufe der konservtechnischen Aufarbeitung erfolgende Farbänderung grüner Erbsen dünn-schichtchromatographisch. Aus von drei Aufarbeitungsphasen gewonnenen Proben konnte festgestellt werden, dass das grüne Pigment der rohen Erbsen während der Vorbehandlung teilweise, während der Sterilisation aber vollständig zersetzt wird. Das entstandene Zersetzungsprodukt, das Pheophytin ändert auch die Farbe der Fertigware. Die Chromatographie wurde in einer normal gesättigten Wanne auf Macherey-Nagel MN 300 Zellulosepulver mittels des Lösungsmittels Petroläther-Aceton-n-Propanol 90:10:1 durchgeführt.

A THIN-LAYER CHROMATOGRAPHIC STUDY OF CANNING PROCESSES. I. CHANGEMENTS IN THE COLOUR OCCURRING DURING THE CANNING PROCESS OF GREEN PEAS

A. Aczél

Author studied the changes in colour occurring in the canning process of green peas. It could be established from the samples taken from three different phases of processing that the green pigment of the raw peas undergoes a partial decomposition during pre-cooking, whereas it gets totally decomposed during sterilization. The decomposition product, pheophytin, alters the colour of the product as well. Chromatography was carried out in a normal saturation chamber on a Macherey et Nagel MN 300 cellulose layer in the solvent petroleum ether - acetone - n-propanol (90:10:1).

EXAMEN DES PROCÉDÉS DE CONSERVATION À L'AIDE DE LA CHROMATOGRAPHIE EN COUCHES MINCES

A. Aczél

L'auteur a étudié par chromatographie en couches minces les changements de couleur survenant lors du travail en conserverie des petits pois. On a - à partir des prélèvements de trois phases différentes du procédé de fabrication - établi que le pigment vert des petits pois crus subit une décomposition partielle au cours de la cuisson préalable, tandis que pendant la stérilisation il se décompose entièrement. Le produit de la décomposition, la phéophytine, change également la couleur du produit final. La chromatographie s'est effectuée dans une cuve à saturation normale, sur une couche en poudre de cellulose Macherey et Nagel MN 300, dans le solvant éther de pétrole - acétone - alcool propylique normal (90:10:1).