

Adatok kétféle módon tartósított zöld lucerna karotinoid festékeinek összehasonlításáról

RÉTALJINÉ GYÖRGYFY KATALIN és JAKABFI FRIGYESNÉ

*Orvostudományi Egyetem Kémiai Tanszéke, Pécs
és Állattenyésztési Kutató Intézet, Budapest*

A mezőgazdaságban alkalmazott szálastakarmányok közül karotinban legdúsabb takarmánynövény a lucerna. A gyakorlat számára ma már nélkülözhetetlen kétféle módon tartósított formája: a forró levegővel (holland rendszer) készült lucernaliszt és a száraz jéggel tartósított, pépesített lucernaszilázs. Mindkét tartósítási módnak az a célja, hogy a növényben található értékes táplálóanyagok közül pl. a fehérjét veszteségek csökkentése mellett, a hatóanyagok közül pedig az A-vitamin hatású karotinoidokat minél nagyobb mennyiségben megőrizze.

A kétféle tartósítási móddal a növény más és más változást szenved:

A magas hőfokú (800 C°) szárítással a növény víztartalmának rövid idő alatt történő elvonása és a takarmány légszáraz állapotba való vitele megakadályozza a kedvezőtlen erjedési folyamatokat és így a táplálóanyag veszteségei is csökkennek.

A pépesítéssel a növény életfolyamata közben, összes sejtnedvével együtt fény nélküli, anaerob környezetbe jut, a besilózás széndioxid hozzáadással ideális erjedési folyamatot indít meg. Az erjedési folyamat a fehérje veszteségeket nagyrészt meggátolja és minimálisra csökkenti az oxidáció útján történő karotinoid lebontást.

A hazai és külföldi szakirodalomban egyaránt számos közlemény foglalkozik a lucerna, mint takarmánynövény karotintartalmának változásaival, tartósítási eljárásaival, a tárolás okozta karotinveszteségekkel és a veszteségek csökkentésére alkalmazott eljárásokkal.

Eltérő adatokat találunk arra nézve, hogy a származási hely és a varietas mennyire befolyásolja a karotintartalmat. LAUTNER [17] jelentős különbségeket talált a β -karotin-tartalomban a lucernánál a variánsok, a származási hely és a vegetációs fázis szerint. BOTTINI és munkatársa [3] különböző takarmánynövényenél nagy különbséget talált fajták szerint a klorofill és karotintartalomban és a veszteségek mértékében. Ezzel szemben HJARDE és munkatársai [10] a vörösherénél nem találtak jellegzetes különbséget varietások szerint a karotin-tartalomban. A kaszálás ideje, a vegetációs fázis már jelentősebb eltérést okoz.

A hagyományos szárítási eljárások a lucerna betakarításakor igen nagy karotinveszteséget okoztak [7, 15, 24, 26]. A tartósítási eljárások közül a mesterséges szárítással készült lucernaliszt (KUNFFY [16]) és a száraz jéggel készített lucernaszilázs (MENTLER [18]) bizonyult a mezőgazdaság, illetve az állattartás számára legmegfelelőbbnek. WALGER [23, 24] szerint a forró leve-

gővel való szárításkor legkisebb a karotinvészteség, de csak megszabott nedvességtartalom mellett. A nedvességtartalom stabilizálja a karotinoidokat, optimális eredményt a 13%-os nedvességtartalom esetén értek el. Az antioxidánsok használatának jelentősége a raktározási idő alatt rendkívül nagy [1, 15, 21]. WALGER és mtsai [21, 22] szerint a legmegfelelőbb antioxidáns a Santoquin, 41 hét alatti kezeléskor az eredeti karotintartalom 33%-a ment tönkre, az összehasonlító minta karotinvésztesége 66%-os.

A karotinoidok megóvására legkíméletesebb tartósítási módszer a helyesen elvégzett silózás [6, 12, 18, 19, 20, 26]. PODUSOWSZKA [19] szerint a silózási folyamat előnyösen befolyásolja a karotinoidok megőrzését. WUYST [26] eredményei azt mutatták, hogy a silózással a karotinok 74% marad meg a takarmányban, a provitamin megóvása silózással kedvezőbb, mint a szárítási eljárással. A silózott takarmányok karotinlebotlásának idejét és mértékét vizsgálta HOFFMANN és NEHRING [11], a karotin lebomlás eleinte nagyobb, később kisebb mértékű.

Egyes szerzők szerint a silózás után több a karotintartalom a silózott takarmányban, mint eltevéskor. Erre magyarázat az, hogy a β -karotinnal rokon pigmentek pl. a xantofiliek enzimatis hatásra átalakulhatnak olyan pigmentté, mely nem különíthető el a karotintól, de ugyanakkor nincs aktív provitamin hatása [26].

A zöld lucerna karotinoid festékeinek meghatározásához segítséget nyújtott CHOLNOKY [4, 5] és mtsai adatai, kik évek óta foglalkoztak zöld levelek és klorofilltartalmú növényi szervek karotinoid festékeinek meghatározásával.

A vizsgálat célja volt megállapítani és összehasonlítani, hogy a kétféle tartósítási mód milyen mértékben befolyásolja a lucernaliszt és lucernaszilázs karotinoid festékeinek minőségi és mennyiségi összetételét. (Ide vonatkozó irodalmi adat nem áll rendelkezésre.) A mezőgazdasági gyakorlat számára ez az összehasonlítás minősítés szeretne lenni, mely eldönti, hogy a kétféle tartósítási eljárás hogyan befolyásolja a karotinoidok lebomlását.

Kísérleti anyag ismertetése

Vizsgálataink kiindulási anyagai voltak:

1. Szárazjéggel tartósított, pépesített lucernaszilázs, a Herceghalmi Á. G.-ban készült és 5 hónap után bontott silóból való, szárazanyagtartalma 29%-os.

2. Forró levegővel szárított 92%-os szárazanyagtartalmú zöld lucernaliszt, a Palotási Á. G. „Holland rendszerű” forrólevegős dobszárítóján készítve.

A kétféle kísérleti minta anyaga, a zöld lucerna, ugyanazon évben termett, augusztus hónapban történt mindkét tartósítás, a lucernaliszt vizsgálatig duplafalú papírzsákokban hűvös helyen volt tárolva. A kísérlet megkezdésének időpontjától kezdve a mintákat zárt edényben, azonos körülmények között, sötét, hűvös helyen tartottuk a vizsgálat teljes időtartama alatt. A lucernaminták karotinoid festékeit január, április és május hónapban analizáltuk. Így alkalom nyílt a karotinoid tartalom csökkenésének megfigyelésére és összehasonlítására.

Vizsgálati módszer

A feldolgozás a Cholnoky intézetben évek óta kialakult módszer szerint történt. Ez a módszer nem egyezik a mezőgazdasági gyakorlatban használatos gyors eljárásokkal, melyeknél többnyire melegen végzik az extrahálást [2, 22], bár hideg eljárást is alkalmaznak [2, 9]. Szappanosítást sem minden esetben végeznek, így mérési adatainkat nem célszerű összehasonlítani.

A feldolgozás menete röviden: felaprítás, karotinoidok kivonása, szappanosítás, majd szétválasztás *epi-* és *hipo-fázisos* festékekre és azok kromatografálása.

A silózott lucernából január és áprilisban 20–20 g-t, májusban 40 g-t dolgoztunk fel. Tengeri homok segítségével, etilalkohollal nedvesítve, mozsárban eldörzsöltük a lucernaszilázst. Alkohollal víztelenítve, éterrel végeztük a kivonást szobahőmérsékleten. Kb. 10 óra alatt az utolsó festéknyomok is eltűntek a mintából. A víztelenítésre használt alkoholt is vont ki festéket, amelyet éterbe vittünk át víz hozzáadásával. Az éteres festéköldatokat egyesítve vízzel kimostuk, majd szappanosítással szabadítottuk meg a klorofilltől. Ilyenkor a karotinol-észterek is hidrolízist szenvednek. Szappanosításra káliumhidroxid (30%-os) metanolos oldatát használtuk egy éjjelen át szobahőmérsékleten.

A forró légáramlással szárított lucernalisztból január és áprilisban 5–5 g-t, májusban 15 g-t dolgoztunk fel. A mozsárban való porítás itt nem volt alkalmazható. Golyós malomban etanol és tengeri homok jelenlétében finom péppé őrlöttük a lucernalisztet, 10 órás éterrel történő kivonás után azonban még mindig színes maradt. Ezért éter-etano-aceton (1 : 1 : 1) keverékével állni hagytuk egy éjszakán át. Másnap reggel még egy órán át folytattuk a kivonást éterrel. Az egyesített éteres oldatokat szintén elszappanosítottuk. A feldolgozás menete továbbiakban megegyezik mind a két lucernánál. Az elszappanosított, éteres festéköldatokat vízzel lúgmentesre mostuk, szárítás után az étert lepárooltuk. A szárazmaradékot feloldottuk metanol és petroléter (1 : 1) keverékében, majd 10% vizet adtunk hozzá, így a *hipofázikus* és *epifázikus* festékeket szétválasztottuk. Ez a művelet az „Entmischung”, mely oldószerek között való megoszlást jelent, leggyakrabban 90%-os metanol és petroléter között végezzük. *Epifázisos* festékek a petroléteres fázisban vannak, ide kerülnek a karotinoid szénhidrogének, (pl. α -karotin, β -karotin) az egy alkoholos hidroxil csoportot tartalmazó karotinoidok (pl. kriptoxantin) és ezek epoxidjai, furanoidjai. *Hipofázisos* festékek a metanolos fázis alkotói. Ide kerülnek — esetünkben — a két alkoholos hidroxil-csoportot tartalmazó karotinoidok (pl. lutein = xantofill, zeaxantin) és ezek epoxidjai, furanoidjai.

„Entmischung” után az *epi-* és *hipofázisos* festékek kromatografálása külön-külön történik.

Az *epifázisos* festékeket kalciumhidroxidon (50 × 250 mm-es oszlopon) kromatografáltuk. Fejlesztésre petrolétert használtunk. A *hipofázisos* festékek kromatografálása ugyanilyen méretű oszlopon kalciumkarbonáton történt; fejlesztés petroléter-benzol keverékével. A festékeket metanol-petroléter, illetve metanol-benzol keverékével eluáltuk le a szétvágtott adszorbensről. Az *epifázisos* festékek koncentrációját petroléterben, a *hipofázisos* festékeket benzolban mértük Pulfrich fotométeren. Ugyanezekben az oldószerekben határoztuk meg abszorpciós maximumaikat (AM) látható fényben, Löwe-Schum rácsspektroszkóppal.

Példaképpen közöljük a silózott lucerna egyik feldolgozásának kromatogramjait. A rétegek vastagságát mm-ben adjuk meg.

Epifázisos festékek.

	1 szürkés-sárga				
SE ₁	2 világos-sárga	AM	petroléterben	477, 447	m μ
	1 narancssárga	„	„		
SE ₂	5 vöröses sárga	„	„	481, 450	m μ
SE ₃	8 halványsárga	„	„	(480), 456, 425	m μ
SE ₄	30 sárgásvörös	„	„	478, 447	m μ
SE ₅	50 narancssárga	„	„	483, 451	m μ
SE ₆	20 igen halványsárga	„	„	481, 450	m μ

Megjegyzések: SE₁ festék rétegei olyan szorosan csatlakoztak egymáshoz, hogy nem tudtuk őket szétvágni.

SE₃ és SE₄ rétegek egységesek, de több festéket tartalmaznak. Általában a mennyiségi méréseket az első kromatografálás után végeztünk, akár egységes volt a réteg, akár nem. A több komponensből álló rétegeket újrakromatografálással igyekeztünk alkotórészekre szétválasztani. A második (esetleg harmadik) kromatografálás kisebb, 30 × 200 mm, vagy 20 × 200 mm-es oszlopon történt, a festék mennyiségétől függően. A nyert tiszta festékeket már nem fotometráltuk. A táblázatokban megadott mennyiségi adataink így rendszerint keverékekre vonatkoznak.

A kromatogrammban szereplő festékek feldolgozására és azonosítására nézve az 1. táblázathoz fűzött megjegyzések adnak magyarázatot.

Hipofázisos festékek.

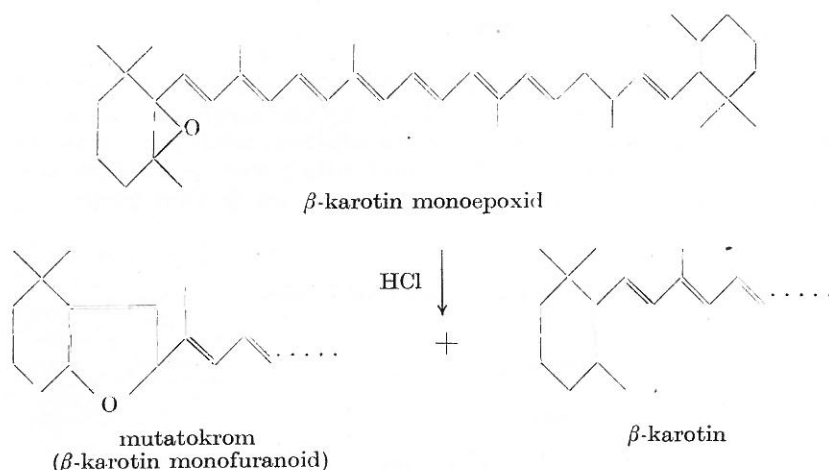
SH ₁	15 m/m	halványsárga (nem egységes)	AM benzolban	(487), 458, 431	m μ
SH ₂	{	5 „	világos citromsárga	„ „	(489), 460, 432
		3 „	okkersárga	„ „	
SH ₃	5 „	sárga (nem egységes)	„ „	488, 457, (429)	m μ
SH ₄	{	4 „	vöröses sárga	„ „	484, 453
		5 „	erős sárga	„ „	
SH ₅	70 „	okkersárga	„ „	489, 458, (429)	m μ
SH ₆	100 „	látszólag színtelen, melyben két alig látható sárgás réteg van		Határozott AM-ai nem voltak	

Megjegyzések: SH₅ kivételével mindegyik réteg keverék. Az epifázisnál említett újrakromatografálást alkalmaztuk szétválasztásukra. Többször előfordult azonban, hogy az ismételt kromatografálással sem sikerült szétválasztani egy keveréket komponenseire. Pl. SH₄ réteg komponensei: violaxantin, ciszlutein-izomer és nyom luteinepoxid. Újrakromatografálásnál sem volt éles elválás a rétegek között. Az ilyen keverékreteg szétválasztásánál sikerrel alkalmaztunk sósavas kezelést különösen, ha a festékek között epoxidok is voltak.

A sósavas kezelés KARRER és munkatársai [13] kutatása óta karotinoid epoxidok kimutatására használt módszer. A karotinoid epoxidok ásványi savak nyomnyi mennyiségének hatására nagy részben az izomer furanoid vegyületté alakulnak, néha kisebb mennyiségben oxigén lehasadása mellett az alapvegyület képződik vissza.

A sósavas kezelést éteres közegben végeztük. A nyert furanoid izomer spektrumának első maximuma eltolódik általában 20–22 m μ -nal a rövidebb hullámhossz felé. Ha diepoxidból difuranoid keletkezik, az eltolódás 40–44 m μ . Meg kell jegyezni, hogy az átalakulás nemcsak ásványi savak, hanem gyengébb szerves savak hatására is bekövetkezik, ami silózásnál játszhat szerepet. A sósavas kezelést éter-metanolos közegben, néhány csepp 10% HCl-ot tartalmazó jégcettel végeztük. A 0,002–0,005%-os HCl koncentráció bizonyult legkedvezőbbnek. Ennél a koncentrációnál az epoxid redukciója az alapfestékké nem, vagy igen kis mértékben következik be és főleg a furanoid-izomer keletkezik. Általában 30–40 percig hagytuk állni a karotinoid oldatot savas körülmények között. Utána nátriumbikarbonátoldattal, majd vízzel savmentesre mostuk az éteres oldatot. Bepárlás után ismét kromatografáltuk.

Karotinoid epoxidok átalakulása sav hatására



Például SH₄ réteg esetében a violaxantinból difuranoidja auroxantin; a lutein monoepoxidból monofuranoidja flavoxantin keletkezett; — míg a lutein ciszizomerje sav hatására tovább izomerizálódott: részben transzlu-teint, részben több réteg cisz-izomert adott. A keletkezett festékek újrakroma-tografálásnál már kitűnően elkülönültek egymástól.

Általában savazást minden rétegnél végeztünk, amelyikből elegendő mennyiség állt rendelkezésre és a vizsgálat elvégzése szükségesnek mutatko-zott. Az átalakítás utáni kromatogramm festékeinek spektrumi azután nem-csak a feltételezett epoxid jelenlétét igazolták furanoid keletkezésével, — (vagy negatív eredmény esetén cáfolták ezt a feltevést), — hanem a sűrűn előforduló cisz-izomerekről rendszerint jó felvilágosítást adtak.

A festékek azonosításánál figyelembe vettük:

1. Helyzetüket az első kromatogrammban.
2. Abszorpciós maximumaikat (AM) látható fényben.
3. Éteres oldatban sósavas kezelés hatására bekövetkező változásokat: az új kromatogrammban való helyzetet, a keletkezett termékek spektrumát.
4. Oldószerek között való megoszlásukat.
5. Néhány esetben a kérdéses és gyanított festék keverék-kromato-grammját.
6. A Cholnoky Intézet más zöld levelekre vonatkozó vizsgálati adatait.

Vizsgálatainknál 5 g lucernalisztból, illetve 20 g lucernaszilázból indul-tunk ki, így a festékek mennyisége nem volt elég a kristályosításhoz. Nagy segítségünkre volt azonban, hogy a Cholnoky Intézet az elmúlt években sokat foglalkozott különböző növények zöld leveleinek karotinoid festékeivel [5]. Ezenkívül gazdag adatgyűjtemény állt rendelkezésre más zöld levélre vonat-kozóan is.

Kísérleti eredmények

a) Silózott lucerna karotinoid festékei.

A karotinoid festékek mennyiségi adatait a januárban végzett mérések-ből számoltuk ki. A mérési eredményeket a kromatografálás előtt mért teljes epi-, illetve hipofázis mennyiségére vonatkoztattuk, tehát a kromatografálási veszteség nélküli teljes karotinoidtartalmat adtuk meg. A festékek sorrendje megfelel a kromatogrammban elfoglalt helyzetüknek felülről lefelé.

1. táblázat

Silózott lucerna karotinoid festékei

(1) Sor- rend	(2) Epigázikus festékek (szénhidrogének)	(3) mg/100 g száraz- anyag	%	(1) Sor- rend	(4) Hipofázikus festékek (fitoxantinok v. xantofillek)	(3) mg/100 g száraz- anyag	%
SE ₁	Lutein + nyomokban ismeretlen festék	hipo- fázis- hoz szá- mol- va	—	SH ₁	Neokróm cisz izomer + lutein cisz izomer	2,90	6,2
SE ₂	Ismeretlen β -karotin cisz izomer	0,56	2,1	SH ₂	Neokróm + lutein cisz izomer	6,00	12,8
SE ₃	Mutatokróm + β -karotin cisz izomer	1,40	5,1	SH ₃	Violaxantin cisz izomer + lutein cisz izomer	4,10	8,7
SE ₄	Neo- β -karotintin U + β -karotin mono-epoxid + karotin diepoxid	3,20	11,7	SH ₄	Violaxantin + lutein cisz izomer + lutein epoxid	6,10	13,0
SE ₅	β -karotin	21,30	78,0	SH ₅	Lutein	25,70	54,6
SE ₆	β -karotin cisz izomer	0,84	3,1	SE ₆	Epifázisba került lutein	2,20	4,7
	Összesen	27,30	100		Összesen	47,00	100

Megjegyzések az 1. táblázathoz:

SE₁ nem egységes réteg. Újrakromatografálva 2–3 rétegre vált szét. (Első analízisnél kettőre, a második és harmadiknál háromra). Oldószerek között való megoszlása és spektruma alapján (AM petroléterben 477, 447 m μ) megállapítottuk, hogy a főtömeg lutein, mely az oldószerek közti megoszlásnál nem vált el jól az epifázisos festékektől. Kis mennyiségben találtunk olyan festéket, mely esetleg kriptoxantin lehet. Kis mennyisége miatt nem tudtuk identifikálni. Az áprilisi és májusi analízisnél jelentkező harmadik, (kromatogrammban a legfelső) réteg eloxidálódott, tönkrement karotinoidok. (AM-ok gyakorlatilag nem értékelhetők.) SE₁-réteg tehát zömében xantofill, így a hipofázishoz számoltuk. Esetleg volt benne nyomokban kriptoxantin is.

SE₂ ismeretlen festék. Újrakromatografálva β -karotin spektrumú réteget is adott, tehát valószínűleg a β -karotin cisz-izomerje, amely állásnál transz vegyületté alakult át.

SE₃ spektruma alapján mutatokróm, (AM petroléterben 456, 425 m μ), de spektruma 480 m μ -nál is mutatott egy halvány abszorpciót, tehát van mellette más festék is. Újrakromatografálva mutatokrómot, β -karotint és β -karotin-cisz-izomert adott. Tehát

mutatokrómot (β -karotin-monoepoxid furanoid izomerje) és β -karotin-cisz-izomert tartalmazott, ami állás közben részben transz β -karotinná alakult.

SE₄ — egységes réteg, de több festéket tartalmazott, amelyek kromatografálási körülményeink között nem váltak szét. Sósavas kezelés utáni kromatogrammban azonban mutatokrómot, β -karotin-cisz-izomereket (köztük neo- β -karotin-U-t) és transz β -karotint kaptunk. Egy esetben aurokróm spektrumu réteget is találtunk. SE₄ — alkotórészei tehát: neo- β -karotin-U, mely sósav hatására részben transz- β -karotinná alakult; β -karotin monoepoxid, amelyből sósav hatására furanoid izomerje, mutatokróm keletkezett; és esetleg nyomokban β -karotin-diepoxid, mely sósav hatására az aurokróm spektrumú réteget adta.

SE₃ — kromatogrammban való helyzete, spektruma és keverékkromatogrammban alapján kétséget kizáróan transz- β -karotin volt.

SE₆ — réteget csekély mennyisége miatt nem sikerült pontosan azonosítani. Nem α -karotin, mint ahogy más zöld levéllel végzett vizsgálataink alapján várnánk. Főzéssel izomerizálva, majd újrakromatografálva adott egy réteget, mely valószínűleg β -karotin. SE₆ — réteg tehát valószínűleg β -karotin cisz-izomer.

SH₁ — nem egységes réteg. Spektruma alapján fóliakrómm, = neokróm (AM benzolban 458, 431 m μ), de spektruma 487 m μ -nál is mutatott egy halvány abszorpciót, tehát neokrómon kívül más festéket is tartalmazott. (Fóliakrómm az 1966-ban felderített szerkezetű foliixantin furanoid izomerje. Megelőző közleményekben [4, 5] fóliixantinnek és fóliakrómnak nevezett festékek az irodalomban neoxantin, illetve neokróm néven szerepelnek. Azonosságuk kétségtelen. Megállapodás szerint a továbbiakban a neoxantin és neokróm nevet használjuk.) Régebbi vizsgálataink alapján tudjuk, hogy a legfelső réteg a neokróm (ill. rendszerint neoxantin) cisz-izomerjét tartalmazza. Sósavas kezelés hatására izomerizálódott: neokrómot, cisz-izomerjét, és nyomokban luteint (xantofill-lutein) adott. SH₁ réteg, tehát nagy százalékban neokróm cisz-izomert, kis mennyiségben lutein izomert és eloxidálódott festéket tartalmazott.

SH₂ — szintén nem egységes réteg. Spektruma szerint neokróm, (AM benzolban 460, 432 m μ), de spektruma 489 m μ -nál is mutatott egy halvány abszorpciót, tehát más karotinoidot is tartalmazott. Sósavas kezelés hatására izomerizálódott, újrakromatografálva neokrómot és izomerjét, luteint és cisz-luteint tudtunk elkülöníteni. Megelőző vizsgálataink alapján tudjuk, hogy ez a réteg tartalmazza a transz neokrómot. Kb. megegyező mennyiségben tartalmazott a réteg lutein izomert is, mely sósavas kezelés hatására tovább izomerizálódott és részben transz luteint adott.

SH₃ — réteget sósavas kezelés után újrakromatografálva, kevés auroxantint (violaxantin difuranoid izomerje), illetve cisz-izomerjét, luteint és lutein izomereket tudtunk kimutatni. Zöld levelekre vonatkozó részletesebb vizsgálataink alapján SH₃ réteget zömmel lutein izomernek és kevés violaxantin izomernek tekintjük.

SH₄ — réteg sósavas kezelés utáni kromatogrammból kevés auroxantint, még kevesebb flavoxantint (lutein-epoxid furanoid izomerje), több réteg lutein-izomert és transz-luteint tudtunk elkülöníteni. SH₄ réteg violaxantint, lutein-cisz-izomert és feltehetően lutein-epoxidot tartalmazott. Nem minden esetben sikerült kimutatni lutein-epoxidot, valószínűleg kis mennyisége miatt.

SH₅ — spektruma, kromatogrammban való helyzete és keverékkromatogrammban alapján kétséget kizáróan lutein volt.

A silózott lucerna vizsgálati eredményeit más zöld levelekre vonatkozó adatainkkal [4, 5 és a nyomtatásban meg nem jelent adatok] összehasonlítva: a festékek nagyjából megegyeznek.

*Epifázikus festékek*nél a főtömeg β -karotin, melyet ennek cisz-izomerjei és β -karotin monoepoxid kísér.

Eltérések:

1. A zöld levelekben majdnem minden esetben találunk α -karotint, melyet itt nem tudtunk kimutatni.

2. A β -karotin alatt elhelyezkedő cisz-izomer (SE₆) mennyisége nagyon csekély. Szemmel látható réteget csak a januári analízisnél találtunk. Az áprilisi és májusi analízisnél a β -karotin alatt kivágott látszólag szintelen részről

került ki az SE_6 festék. Más növények zöld levelében (pl. paprika levele) neo- β -karotin- β -t [4, 5] és neo- β -karotin-U-t [4] tudtunk kimutatni. A β -karotin felett viszont a neo- β -karotin-U-n kívül, még két cisz-izomert találtunk a lucernában (SE_2 -es részben SE_3). Egyéb zöld levelekben nem mindig találtunk a β -karotin felett cisz-izomereket.

3. A kriptoxantin jelenlétét nem tudtuk biztosan igazolni, de más zöld levelekben való előfordulása is igen kétséges. Legfeljebb nyomokban fordulhatott elő.

4. Egyéb növények zöld leveleiben nem találtunk mutatókrómot. Jelenléte itt azzal magyarázható, hogy a silózásnál lejátszódó tejsavas erjedés savanyú pH-t biztosít. Így a β -karotin monoepoxidból részben furanoidja, mutatókróm is keletkezett a silózott lucernában.

Hipofázikus festékek főtömege a silózott lucernánál: lutein, melyet ennek cisz-izomerjei, neoxantinból alakult neokróm, violaxantin és ezek cisz-izomerjei kísérnek, mint más zöld leveleknél.

Eltérések:

1. Neoxantin helyett természetesen furanoidja: neokróm fordult elő (SH_1 és SH_2 rétegben). A hipofázikus epoxidok közül a neoxantin a legérzékenyebb savra. Így már a tejsavas erjedés következtében is teljes mennyiségében furanoid izomerjévé alakult.

2. Anteraxantint (zeaxantin monoepoxid) nyomokban sem sikerült kimutatni. Zöld levelekben néha megtaláltuk.

3. A májusi analízisnél a lutein alatt is találtunk két réteget, melyeket nem tudtunk biztosan azonosítani igen csekély mennyiségük miatt. (Ez lenne az SH_6 réteg, mely a táblázatban nem szerepel. A táblázat ugyanis a januári analízis eredményeit tartalmazza.)

b) *Forró levegővel szárított lucernaliszt karotinoid festékei.*

A szárított lucernaliszt vizsgálatánál a feldolgozás menetében kis eltérést okozott, hogy a felaprítás és kivonás sokkal hosszabban és nehezebben volt elvégezhető. Szárított lucernaliszt karotinoid festékeit 2. táblázatban tüntetjük fel.

Megjegyzések a 2. sz. táblázathoz:

A silózott lucerna festékeire vonatkozó megjegyzések nagy vonásokban érvényesek a lucernalisztre is.

Összefoglalva: LE_1 , LE_2 , LE_6 réteg festékei megegyeztek SE_1 , SE_2 és SE_6 festékekkel. Pontos azonosításuk csak nagyobb mennyiségű lucernából végzett részletesebb vizsgálat alapján lett volna lehetséges.

LE_5 és SE_5 azonosak voltak (β -karotin).

LE_4 és SE_4 szintén megegyezőek. Nem tekinthetjük lényeges különbségnek, hogy LE_4 rétegnél β -karotin diepoxidnak a gyanúja sem merült fel. LE_3 és SE_3 között találtunk némi különbséget. SE_3 mutatókróm és valamelyik cisz- β -karotin keveréke volt, LE_3 nagyobb mennyiségben cisz- β -karotin. A januári analízisnél mutatókróm is volt benne, de ez keletkezhetett feldolgozás közben is. Az áprilisi, illetve májusi analízisnél sósavazás hatására adott mutatókrómot, tehát β -karotin monoepoxidot, vagy ennek cisz-izomerjét tartalmazta. Tekintve, hogy LE_4 is tartalmazott β -karotin monoepoxidot, valószínűleg LE_3 tartalmazta ennek cisz-izomerjét.

LH_1 réteg neoxantin izomert, SH_1 neokróm izomert tartalmazott, míg LH_2 transz neoxantint, SH_2 pedig transz neokrómot. Ezt a különbséget a silózás savanyú

2. táblázat

Szárított lucernaliszt karotinoid festékei

(1) Sorrend	(2) Epifázikus festékek (szénhidrogének)	(3) mg/100 g szárzá- anyag	%	(1) Sorrend	(4) Hipofázikus festékek (fitoxantinok v. xantofillok)	(3) mg/100 g szárzá- anyag	%
LE ₁	Luetin + nyomokban ismeretlen festék	Hipo- fázis- hoz szá- molva	—	LH ₁	Neoxantin cisz-izomer + nyomokban lutein cisz-izomer	2,3	3,4
LE ₂	Ismeretlen β-karotin cisz-izomer	1,3	4,2	LH ₂	Neoxantin + neoxantin cisz izomer + luetin cisz izomer	7,9	11,7
*LE ₃	β-karotinmonoepoxid ill. mutatókróm + karotin cisz-izomer	0,3	1,0	LH ₃	Violaxantin + cisz violaxantin + cisz lutein + lutein-epoxid v. cisz-izomerje	7,9	11,7
LE ₄	Neo-β-karotin U + β-karotin mono-epoxid	2,8	9,0	LH ₄	Cisz lutein + lutein epoxid	4,9	7,3
LE ₅	β-karotin	26,5	85,2	LH ₅	Lutein	41,7	62,0
LE ₆	β-karotin cisz-izomer	0,2	0,6	LE ₁	Epifázisba jutott lutein	2,6	3,9
	Összesen	31,1	100		Összesen	67,3	100

pH-ja idézte elő. Nem lényeges különbség. LH₃ és SH₅ réteg festékei azonosak voltak (lutein).

LH₃ és LH₄ esetében találtunk némi, inkább látszólagos eltérést SH₃ és SH₄-től. SH₃- cisz violaxantint és cisz-luteint tartalmazott. LH₃-összetétele bonyolultabb: violaxantin cisz-izomer, transz violaxantin, cisz-lutein és lutein-epoxid vagy izomerje volt a komponense. SH₄-réteg violaxantint, cisz-luteint és lutein-epoxidot tartalmazott, míg LH₄-rétegben cisz-lutein és lutein-epoxid fordult elő. A szereplő komponensek végeredményben azonosak, csak kombinációjukban volt különbség.

LH₆-bomlástermék már az áprilisi analízisnél jelentkezett. SH₆ szintén bomlástermék, csak a májusi analízisnél lépett fel.

Azt nem tudjuk eldönteni, hogy a cisz-izomerek, melyek elég nagy számban és mennyiségben fordultak elő a vizsgált lucernákban, — benne voltak-e eredetileg az élő növényben, vagy pedig a feldolgozások során keletkeztek, illetve izomerizálódtak. Köztudomású, hogy a karotinoidok magasabb hőmérséklet, fény, sav és katalizátorok hatására, de szobahőmérsékleten is pár nap, vagy pár óra alatt, részben cisz-izomerjeiké izomerizálódnak. A lucernaliszt szárításánál alkalmazott hőmérséklet, a silózás során fellépő tejsavas erjedés, a tartósítástól a vizsgálatokig eltelt idő és a több napot igénybevevő feldolgozás alatt is sok lehetősége van az izomerizációnak. De az sincs kizárva, sőt valószínű, hogy a cisz-karotinoidok (vagy legalább egyrészüket), már a zöld növényben is előfordulnak [4].

A-vitamin hatás szempontjából a hipofázikus karotinoidok nem jönnek számításba. Az A-vitamin hatás előfeltétele ugyanis a szubsztituátlan β -jonongyűrű és olyan telítetlen oldallánc, mint az A-vitaminban szerepel. Az epifázikus karotinoidok közül maximális A-vitamin aktivitással rendelkezik a β -karotin. A lucernánál az epifázisnak átlag 70–80%-a β -karotin, kísérletünkben a silózott lucernánál 78%, a forró levegővel szárított lucernalisztnél 85%.

Az epifázikus festékek A-vitamin aktivitása [8, 14]:

β -karotin	100%
α -karotin	53%
neo- β -karotin U	38%
kriptoxantin	57% [27]
β -karotin diepoxid kb.	15% x

(: x = az irodalomban [14] a β -karotinra és diepoxidjára nézve megadott, állatkísérletben hatásos napi mennyiségek arányából kiszámolva:).

A β -karotin monoepoxid és mutatókróm is mutat A-vitamin aktivitást, sőt a cisz- β -karotinok is. Az irodalom [27] négy karotin cisz-izomer vitamin aktivitását említi meg, mely értékek 20 és 53% között ingadoznak. A lucernában levő β -karotin cisz-izomerek biológiai hatását hasonlóan értékelhetjük.

A lucernák epifázisos festékeinek zömét legnagyobb mértékben β -karotin, kisebb arányban β -karotin monoepoxid és neo- β -karotin U alkotja. Az A-vitamin aktivitást főleg a β -karotin képviseli.

Eredmények értékelése

Végeredményképpen megállapíthatjuk, hogy a silózott lucerna és a forró levegővel szárított lucernaliszt karotinoid festékei *minőségileg megegyeznek* egymással és általában a zöld levelek festékeivel, (nem jelentős eltérésektől eltekintve).

Mennyiségi szempontból bírálva a kétféleképpen tartósított takarmány karotinoid festékeit, nagyon érdekes eredményeket ad az összehasonlítás.

3. táblázat

β -karotin tartalom csökkenése (szárazanyagra számítva)

(1) Időpont	(2) Silózott lucerna		(3) Szárított lucernaliszt	
	mg/100 g	%	mg/100 g	%
Január	21,3	100	26,5	100
Április	13,8	65	9,4	36
Május	12,9	60	7,5	28

A forró levegővel szárított lucernaliszt karotinoid tartalma nagyobb, különösen a hipofázikus festékek (fitoxantinok vagy xantofillok) mennyisége több, mint a silózott lucernában. Ezt igazolja a 3. táblázat, mely a januári mérések adatai alapján szemlélteti a mondottakat.

4. táblázat

**Karotinoid tartalom csökkenése (szárazanyagra számítva)
(5 hónap alatt)**

(1) Mérési időpont	(2) Epifázikus festékek szénhidrogének				(3) Hipofázikus festékek (fitoxantinok v. xantofilok)			
	(4) Silózott lucerna		(5) Szárított lucernaliszt		(4) Silózott lucerna		(5) Szárított lucernaliszt	
	mg/100 g	%	mg/100 g	%	mg/100 g	%	mg/100 g	%
Január	27,3	100	31,1	100	47,0	100	67,3	100
Április	17,2	63	12,9	41	34,1	73	39,8	59
Május	16,6	61	11,2	36	27,3	58	39,0	58

A tárolás folyamán azonban a lucernaliszt festéktartalma lényegesen nagyobb mértékben csökken, mint a silózott lucernáé. Különösen az epifázikus festékek csökkenése nagy. A karotinoid tartalom csökkenését a 4. táblázat ábrázolja.

A januárban végzett meghatározások eredményeit 100%-nak vettük, ehhez viszonyítottuk %-ban a későbbi (ápr.—máj.) analízisek eredményeit.

A szárított lucernaliszt epifázikus karotinoid-tartalma januári mennyiségének 36%-ára csökkent le május végéig. A silózott lucerna esetében csak 61%-ra csökkent le az epifázikus festéktartalom. Így az áprilisi, májusi analíziseknél már lényegesen kisebb a szárított lucerna epifázikus festéktartalma. A hipofázikus karotinoid-tartalom a szárított és a silózott lucernánál egyformán 58%-ra csökken le januártól május végéig. Tehát itt nincs különbség.

Az epifázikus festékek közül a β -karotin A-vitamin aktivitása 100%-os, a többi festéké kisebb értékű.

Bár a pépesített lucernaszilázs és a forró levegővel szárított lucernaliszt nem azonos körülmények között termesztett lucernából származott, tehát karotintartalmuk sem volt szükségszerűen azonos a friss növényben, mégis a vizsgálatok közben eltelt öt hónap alatti veszteség nagysága az eredményekből jól látható és összehasonlítható. A szárított lucernaliszt januárban több β -karotint, illetve A-vitamin hatású epifázikus karotinoidot (4. táblázat) tartalmazott, mint a silózott lucerna. Ápriliséig, illetve májusig azonban a silózott lucerna A-provitamin-tartalma kisebb mértékben csökkent, mint a lucernaliszté. A 4. táblázat mutatja, hogy a provitamintartalom csökkenése különösen januártól ápriliséig volt nagy, áprilistől májusig kisebb volt a veszteség.

Silózott lucernánál a maximális A-vitamin hatású karotin és az összes epifázikus festékek mennyisége körülbelül azonos arányban csökken. A szárított lucernalisznél a β -karotin csökkenése jelentősen nagyobb.

Tanulmányunk célja eredetileg kizárólag a lucernaszilázs és a forró levegővel szárított lucernaliszt karotinoid festékeinek minőségi és mennyiségi összehasonlítása volt. Vizsgálatunk kiindulási anyaga a zöld lucerna közel azonos nagyságrendű karotintartalommal rendelkezett, a tartósítás után 5 hónappal került vizsgálatra és még 5 hónapig kísértük figyelemmel karotinoid tartalmuk csökkenését. Nem közöltük azonban a zöld lucerna karotinoid tartalmát és a tartósítási eljárások okozta veszteségek nagyságát. Az Állat-

tenyésztési Kutatóintézet rendelkezik évekre visszamenően idevágó irodalmi adatokkal, melyeket a mezőgazdasági gyakorlatban alkalmas egyszerű és gyors vizsgálati módszer használatával nyertek. Ezek az adatok azonban nem hasonlíthatók össze a karotinkémiában alkalmazott módszerekkel kapott adatokkal, melyeket ezen tanulmány tartalmaz. Ezért mellőzzük ezen adatszerű kiegészítést.

A kétféle tartósítási eljárással készített lucerna karotintartalom szempontjából történő értékelhetősége úgy alakul ezen tanulmány eredményei alapján, hogy *a lucerna forró levegővel szárítottan, tehát lucernaliszt formájában nagy karotinértékét nem tudja a tavaszi hónapokig úgy megtartani, mint silózott formájában.*

Mint ahogy mindkét tartósítási módra az állattartás különböző területén szükség van, tehát mindkét tartósítási módot fenn kell tartani. Arról viszont gondoskodni kell, hogy a forró légáramlással való szárításkor a zöld lucernában levő és a tartósítás után kis veszteséggel megmaradt nagy karotin mennyiségeket a karotin antioxidánsokkal való stabilizációjával tavaszig meg tudjuk őrizni. Az Állattenyésztési Kutatóintézet behatóan foglalkozik a kérdés megoldásával.

Hálás köszönetet mondunk Dr. Cholnoky László professzor úrnak és Dr. Tangl Harald professzor úrnak, akik munkánkat értékes tanácsaikkal támogatták.

Ö s s z e f o g l a l á s

Összehasonlítást végeztünk, hogy a szárazjéggel történő silózás és a forró levegővel végzett szárítás milyen mértékben befolyásolja a takarmányminták karotinoid festékeinek minőségi és mennyiségi összetételét. A vizsgálat a karotinkémiai kutatásokban általánosan használt módszerek alkalmazásával történt.

A festékek azonosítása a kromatogrammban elfoglalt helyzetük, látható tartományban mért AM-aik, sósavas kezelés hatására bekövetkezett változások, oldószerek közt való megoszlásuk és néhány esetben keverék-kromatogram alapján történt. Megállapítottuk, hogy a kétféle tartósítási eljárással készült takarmány karotinoid festékei *minőségileg* megegyeznek egymással és általában a zöld levelek festékeivel. A β -karotin, neo- β -karotin U, β -karotin monoepoxid, mutatókróm, lutein, violaxantin, neoxantin, neokróm. β -karotin diepoxid és luteinepoxid előfordulása valószínű. Megtalálhatók az említett karotinoidok cisz-izomere is. A karotinoid festékek mennyiségi szempontból történő összehasonlításakor a forró levegővel szárított zöld lucernaliszt karotinoid tartalma nagyobb, különösen a hipofázikus festékek mennyisége több, mint a silózott lucernában. A téli—tavaszi tárolás folyamán azonban a lucernaliszt festéktartalma lényegesen nagyobb mértékben csökken, mint a silózott lucernáé. Feltűnően nagy az A-vitamin hatás szempontjából figyelembe vehető epifázikus festékek (mezőgazdaságban oly fontos „karotin”) csökkenése.

A kétféle eljárással tartósított takarmány karotintartalom szempontjából történő értékelése a következő: A silózott lucerna januárban 12%-kal kevesebb A-vitamin hatású karotint (epifázikus festékek) tartalmaz, mint a zöld lucernaliszt. Április—májusra a lucernaliszt karotinvesztése 59%, ill.

64%-os, míg a silózott lucernáé csak 37%-os, ill. 39%-os. Miután a lucernaliszt a kezdetben nagyobb karotintartalmát nem tudja úgy megőrizni mint a silózott lucerna, a tavaszi hónapokban az utóbbi karotintartalmaleész a ténylegesen nagyobb.

Irodalom

- [1] ASTRUP, H.: Antioxidants for grass meal. *Acta Agric. Scand.* **12.** 199—209. 1962.
- [2] BOOTH, V. H.: Carotene — Its determinations in biological materials. Heffer & Sons. Cambridge. 1967.
- [3] BOTTINI, E. & CERESA, G.: L'evoluzione dei pigmenti pirrolici e carotenici in alcune leguminose e graminacee da foraggio. *Ann. Sper. Agrar. Roma.* **14.** 575—594. 1960.
- [4] CHOLNOKY, L. et al.: Vizsgálatok a karotinoid festékekről. I. A vörös paradicsompaprika festékei. *MTA Kémiai Oszt. Közlem.* **5.** 419—441. 1955.; Untersuchungen über Carotinoid-Farbstoffe. I. Die Farbstoffe des roten tomatenförmigen Paprikas. *Acta Chim. Hung.* **6.** 143—171. 1955.
- [5] CHOLNOKY, L. et al.: Vizsgálatok a karotinoid festékekről. III. A sárga paradicsompaprika festékei. *MTA Kémiai Oszt. Közlem.* **10** 23—39. 1958.; Untersuchungen über die Carotinoid-Farbstoffe. III. Die Farbstoffe des gelben tomatenförmigen Paprikas. *Acta Chim. Hung.* **16.** 227—246. 1958.
- [6] DANILENKO, I. A. & KALININA, A. A. C.: Szoderzsanie karotina v kukuruze bobovüh, kul'turah i szaharnoj szvekle. *Vesztr. Szel'szk. hozj. Nauki. Moszkva.* **3.** (4) 71—74. 1963.
- [7] DÖRNER, L.-né: A fonyasztás és a Na-metabiszulfit szerepe a fehérjedús takarmányok silózásakor. *Állattenyésztés.* **7.** 245—253. 1958.
- [8] FRAGNER, I.: Vitamine Chemie und Biochemie. I. Bd. VEB Fischer. Jena. 1964.
- [9] GOODWIN, T. W.: Carotenoids. *Moderne Methoden der Pflanzenanalyse.* III. Springer. Berlin. 1955.
- [10] HJARDE, W., HELLSTRÖM, V. & ÅKERBERG, E.: The contents of tocopherol and carotene in red clover as dependent on variety, conditions of cultivation and stage of development. *Acta Agric. Scand.* **13.** 3—6. 1963.
- [11] HOFFMANN, & NEHRING, K.: Carotinuntersuchungen an Futterpflanzen. II. Versuche zum zeitlichen Verlauf des Carotinabbaus bei der Gärfutterbereitung. *Arch. Tierernährung.* **17.** 27—35. 1967.
- [12] IHÁSZ, I.: Takarmányok karotin és klorofill bomlásának vizsgálata. *Agrokémia és Talajtan.* **12.** 379—390. 1963.
- [13] KARRER, P.: Carotinoid — Epoxyde und furanoide Osyde von Carotinoid-Farbstoffen. *Fortschr. Chem. Organ. Naturstoffe.* **5.** 1. 1948.
- [14] KARRER, P. & JUCKER, E.: Carotinoide. Birkhäuser. Basel. 1948.
- [15] KUNFFY, Z.: Pillangós szálastakarmányaink különböző betakarítási és tárolási módjainak vizsgálata. *Állattenyésztés.* **11.** 337—347. 1962.
- [16] KUNFFY, Z., JAKABFI, F.-né & FARKAS, B.-né: A forró levegős lucernaszárítás technológiájának vizsgálata a karotinnegőrzés és stabilizáció érdekében. *ÁKI Évkönyv.* **2.** 833—875. 1966.
- [17] LAUTNER, V.: Vyzkum obsahu β -karotenu a vitamín E v pšenách. *Sbor. CSAZY Živos. Vyr. Praha.* **3.** (9) 707—722. 1958.
- [18] MENTLER, L.: A zúzás és a CO₂ szerepének vizsgálata a lucerna silózásában. *Állattenyésztés.* **14.** 177—191. 1965.
- [19] PODUSOWSKA, I.: Zawatosc niectomych skladnikow mineralnych i karotenu w zielonce, sianie i kiszonce owsa, uzyshanych z surowca zebranego w roznychokresach vegetacji. *Roczn. Nauk. Rolniczych. Ser. B.* **33.** (3) 465—478. 1963.
- [20] THOMPSON, C. R. et al: Carotene stability in alfalfa as affected by laboratory- and industrial-scale processing. *Techn. Bull. Washington. Agric. Res. Service.* No. 1232. 1—14. 1960.
- [21] WALGER, J. & THURÁNSZKY, A.-né: Egyszerű módszer zöldnövények és szénák karotin tartalmának meghatározására. *Agrokémia és Talajtan.* **11.** 443—454. 1962.
- [22] WALGER, J. & THURÁNSZKY, A.-né: Gyorsszárított lucernaliszt karotintartalmának stabilizálása antioxidánsokkal. *Agrokémia és Talajtan.* **14.** 87—94. 1965.

- [23] WALGER, J., THURÁNSZKY, A.-né & EÖRDÖG, L.: Különböző nedvességtartalmú lucernalisztek karotintartalmának változása a tárolás folyamán. *Agrokémia és Talajtan.* **12.** 391—396. 1963.
- [24] WALGER, J. et al: Különböző zöldtakarmány-szárításmódok összehasonlítása a karotintartalom megmaradása szempontjából. *Agrokémia és Talajtan.* **13.** 263—270. 1964.
- [25] WALSH, K. A. & HEUGE, S. M.: Carotene factors affecting destruction in alfalfa. *J. Agric. Food Chem.* **1.** 1001—1004. 1953.
- [26] WUYST, A. et al: Le carotene, sa production, sa conservation et son importance en nutrition animale, avec nos constatations, sur les fourrages belges. *Agricultura (Louvain)* **10.** 181—239. 1962.
- [27] ZECHMEISTER, L.: *Cis — trans isometric carotenoids, vitamins A and arylpolyenes.* Springer. Wien. 1962.

Érkezett: 1968. június 1.

Comparative Data on Carotinoid Pigments of Green Lucerne Preserved in Two Ways

K. RÉTALJI-GYÖRGYFY and M. JAKABFI

Chemical Department of the Medical University, Pécs, and Research Institute of Animal Breeding Budapest (Hungary)

Summary

Comparative investigations were carried out to ascertain to what extent the qualitative and quantitative composition of the carotinoid pigments of fodder samples are influenced by ensilage done with dry-ice and dried with hot air. The investigations were conducted with the methods generally applied in carotin chemical research.

The pigments were identified on the basis of their position in the chromatogram, their A-m-s measured in the visible wave length, their change due to the effect of hydrochloric acid treatment, their distribution among the solvents, and, in a few cases, on the basis of chromatogram mixture. It was established that the carotinoid pigments of fodder prepared in two ways are qualitatively the same and generally also agree with the pigments of green leaves. The presence of β -carotin, neo- β -carotin U, β -carotin monoepoxid, mutatochrome, lutein, violaxantin, neoxantin and neochrome was demonstrated. The occurrence of β -carotin diepoxide and luteinepoxide is quite likely. The cis-isomers of the above mentioned carotinoids can be found too. According to the quantitative comparison of the carotinoid pigments, the carotinoid content — particularly the quantity of hypophasic pigments — of green lucerne flour dried with hot air was higher than that of silaged lucerne. However in the course of winterspring storage, the pigment content of lucerne flour decreased much more than that of silaged lucerne. The decrease of epiphasic pigments (the "carotin" which is so important in agriculture) considered from the point of view of Vitamin A, is markedly high.

Evaluation of the fodder preserved by means of two procedures is the following from the point of view of the carotin content: the silaged lucerne contained 12% less vitamin A effect carotin (epiphasic pigment) than the green lucerne flour. For April and May, the carotin loss of lucerne flour was 59% and 64%, while that of silaged lucerne was only 37% and 39%. Considering that the lucerne flour cannot save its initially higher carotin content as the silaged lucerne does, it follows that the carotin content of the latter will be substantially higher.

Table 1. Carotinoid pigments of silaged lucerne. (1) Order. (2) Epiphasic pigments (hydrocarbons). (3) mg/100 g dry matter. (4) Hypophasic pigments (phytotoxins or xanthophilles).

Table 2. Carotinoid pigments of dried lucerne flour. Markings: see Table 1.

Table 3. Decrease of β -carotin content (calculated for dry matter). (1) Time. (2) Silaged lucerne. (3) Dried lucerne flour.

Table 4. Decrease of carotinoid content (calculated for dry matter). (1) Time of measurement. (2) Epiphasic pigments (hydrocarbons). (3) Hypophasic pigments (phytotoxins or xanthophilles). (4) Silaged lucerne. (5) Dried lucerne.

Données pour la comparaison des matières colorées caroténoïdes de la luzerne verte conservée de deux manières différentes

K. RÉTALJI—GYÖRGYFY et M. JAKABFI

Chaire de chimie de l'Université de Médecine, Pécs et Institut de Recherches Zootechniques, Budapest
(Hongrie)

Résumé

Les auteurs ont étudié la question en quel degré la conservation en silo avec de la glace sèche et le dessèchement avec de l'air chaud influencent la composition qualitative et quantitative des colorants caroténoïdes des échantillons de fourrage. Les essais ont été exécutés selon les méthodes généralement adoptées pour les recherches dans la domaine de la chimie des carotènes.

Les auteurs se sont servis pour l'identification des colorants de leur place dans le chromatogramme, de leur adsorption en région visible (AM), de leur changement par le traitement à l'acide chlorhydrique, de leur répartition entre des solvants et, en quelques cas, de chromatogrammes de mélanges. Elles ont établi que les colorants caroténoïdes des fourrages traités de deux sortes sont *qualitativement* concordantes, de même d'ailleurs qu'avec les colorants des feuilles vertes. Elles ont démontré la présence de la carotène- β , de la néo-carotène- β U, de la carotène- β -monoepoxide, de la mutatochrome, de la lutéine, de la violaxanthine, de la néoxanthine et de la néochrome. La présence de la carotène- β -diepoxide et de la lutéineepoxide est vraisemblable. Elles ont aussi trouvé les isomères-cis des caroténoïdes mentionnés. Du point de vue quantitatif la teneur en caroténoïdes de la farine de la luzerne verte séchée à l'air chaud est plus grande, surtout celle des colorants d'hypophase, que celle de la luzerne conservée en silo. Mais au cours du stockage d'hiver-printemps la teneur en colorants de la farine de luzerne diminue à un degré considérablement plus grand que celle de la luzerne ensilée. La diminution des colorants d'épiphasse importants au point de vue de l'effet de la vitamine-A (du «carotène» si important en agriculture) est notablement grande.

L'évaluation du fourrage conservé des deux sortes d'après sa teneur en carotène, peut se faire de la manière suivante: la luzerne ensilée contient en janvier 12% de moins de carotène (colorants d'épiphasse) que la farine de luzerne verte. En avril-mai la perte de carotène atteint 59%, et même 64%, tandis que la perte de la luzerne ensilée n'est que 37% et, respectivement, 39%. Comme la farine de luzerne ne retient pas sa valeur initiale en carotène plus grande que celle de la luzerne ensilée, au printemps la teneur en carotène de celle-ci sera effectivement plus grande.

Tableau 1. Colorants caroténoïdes de la luzerne ensilée. (1) No d'ordre. (2) Colorants d'épiphasse (hydrocarbures). (3) mg/100 g de matière sèche. (4) Colorants d'hypophase (phytoxanthines ou xanthophylles).

Tableau 2. Colorants caroténoïdes de la farine de luzerne séchée. Pour les signatures voir tabl. 1.

Tableau 3. Diminution de la teneur en carotène (rapportée à la matière sèche). (1) Temps. (2) Luzerne ensilée. (3) Farine de luzerne séchée.

Tableau 4. Diminution de la teneur en caroténoïdes (rapportée à la matière sèche). (1) Date du dosage. (2) Colorants d'épiphasse (hydrocarbures). (3) Colorants d'hypophase (phytoxanthines ou xanthophylles). (4) Luzerne ensilée. (5) Farine de luzerne séchée.

Содержание каротиноидных красителей в зеленой люцерне при двух различных способах хранения

К. РЕТАЛЬИ и М. ЯКАБФИ

Кафедра Химии Медицинского Университета в г. Печь, и Научно-исследовательский институт животноводства, Будапешт (Венгрия)

Резюме

Авторы провели сравнение, в какой степени силосование с сухим льдом и сушка горячим воздухом влияет на качество и количественный состав каротиноидных красителей в образцах кормов. Исследования проводились общепринятыми методами, применимыми в изучении химии каротина.

Опознавание красителей проводилось на основании их месторасположения на хроматограмме, АМ измеренных в видимом свете, изменений, наступивших под влиянием обработки соляной кислотой, их распределения между растворителями и в некоторых случаях на основании смешанных картограмм. Определили, что каротиноидные красители качественно не отличаются друг от друга в кормах, консервированных двумя вышеупомянутыми методами и в основном подобны красителям в зеленых листьях. Весьма возможно присутствие β — каротина, нео- β -каротина U, β — каротин моноэпоксида, мутаохрома, лютеина, виолаксантина, неоксантина, неохрома, β — каротина-диэпоксида и лютеинэпоксида. Можно найти также цисизомеры упомянутых каротиноидов. Сравнивая с количественной точки зрения каротиноидные красители определили, что содержание каротиноида в зеленой люцерновой муке при высушивании горячим воздухом выше, особенно количество гипофазных красителей, чем в засилосованной люцерне. В процессе зимне-весеннего хранения содержание красителей в люцерновой муке в более значительной мере снижается, чем в силосе из люцерны. Особенно значительно снижение эпифазных красителей (важный в сельскохозяйственном производстве «каротин»), ценных с точки зрения влияния витамина А.

Оценивая корма, сохраняемые двумя способами, в отношении содержания в них каротина можно сказать следующее: засилосованная люцерна в январе содержала каротина с меньшим содержанием витамина А на 12% (эпифазные красители), чем зеленая люцерновая мука, в апреле-мае потеря каротина из люцерновой муки составляла 59% или 64%, в то время как в засилосованной люцерне она равнялась 37% или 39%. Так как люцерновая мука не в состоянии удержать значительное количество каротина, находящееся в начале хранения, в весенних месяцах содержание каротина гораздо выше в зеленой засилосованной люцерне.

Табл. 1. Каротиноидные красители в засилосованной люцерне. (1) Номера по порядку. (2) Эпифазные красители (углеводороды). (3) В мг/100 г сухого вещества. (4) Гипофазные красители (фитоксантины или ксантофиллы).

Табл. 2. Каротиноидные красители в сухой люцерновой муке. Обозначения смотри в таблице 1.

Табл. 3. Снижение содержания β — каротина (в пересчете на сухое вещество). (1) Время. (2) Засилосованная люцерна. (3) Сухая люцерновая мука.

Табл. 4. Снижение содержания каротиноида (в пересчете на сухое вещество). (1) Время измерения. (2) Эпифазные красители (углеводороды). (3) Гипофазные красители (фитоксантины или ксантофиллы). (4) Засилосованная люцерна. (5) Сухая люцерновая мука.