

Е. П. КОТИДИ

ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ВЕЩЕСТВ, ВЫЗЫВАЮЩИХ ГОРЕЧЬ В ПРОДУКТАХ ПЕРЕРАБОТКИ МАНДАРИНОВ

(Представлено академиком А. И. Опариным 27 V 1950)

Промышленная переработка citrusовых плодов, в частности мандаринов, связана со значительными трудностями. Дело в том, что в процессе термической обработки или замораживания с последующим быстрым размораживанием продукт приобретает неприятный горький вкус.

До последнего времени по вопросу о природе горьких веществ, содержащихся в мандаринах, известна лишь одна работа ⁽¹⁾, авторы которой пришли к выводу, что веществом, вызывающим горечь мандаринов, является нарингин.

Целью настоящей работы явилось выяснение химической природы горьких веществ, содержащихся в мандаринах, с тем, чтобы облегчить разработку рациональных методов технологической переработки этого вида плодов. Свои исследования мы начали прежде всего с выяснения причин, обуславливающих появление горечи. В результате ряда опытов (влияния кислорода воздуха, ферментативной системы плода, кислотности сока и т. д.) нами выявлено, что горечь образуется лишь в кислой среде (см. табл. 1).

Таблица 1

Буферная смесь			рН	Состояние на холоду *					Кипячение *
0,2 М раствор лимонно-нагревой соли в мл	0,1N HCl в мл	0,1N NaOH в мл		30 м.	1 ч.	2 ч.	4 ч.	24 ч.	
—	—	—	6,5	—	—	—	—	+	++
3,33	6,67	—	2,3	+	++	++	++	++	++
4,5	6,5	—	3,4	+	++	++	++	++	++
6,0	4,0	—	4,2	+	++	++	++	++	++
9,0	1,0	—	4,8	+	++	++	++	++	++
6,0	—	4,0	6,0	—	—	—	—	++	++
5,5	—	4,5	6,3	—	—	—	—	+	++
5,25	—	4,75	6,7	—	—	—	—	—	++
—	—	—	7,0	—	—	—	—	—	+
5,0	—	5,0	9,0	—	—	—	—	—	—

* — негорькая, + слабо горькая, ++ горькая.

Данные табл. 1 показывают, что альbedo плодов (где и сосредоточена горечь), залитое водой, к которой добавлена буферная смесь различного рН, выявляет свою горечь лишь с уменьшением величины рН.

При рН 6,5, свойственном альбедо плодов, горечь появляется лишь после термической обработки или после продолжительного стояния, тогда как при рН 2,3 горечь появляется через 30 мин.

В дальнейшем с целью выделения горького вещества из мандаринов нами были испытаны различные растворители. В качестве исходного сырья служили отходы мандаринов при производстве соков на Батумском цитрусовом комбинате, которые представляли собой пленки плодов. Установлено, что горечь полностью извлекается из водной вытяжки уксусно-этиловым эфиром, хлороформом, пропиловым и изомаловым спиртами. Из густой же вязкой массы, полученной после концентрирования горькой вытяжки под вакуумом, горечь экстрагировалась помимо того и ацетоном.

Из концентрированных до весьма небольших объемов уксусно-этилового эфира и ацетона удалось выделить негорькие мелкие игольчатые кристаллы и горький желтый пигмент. Кристаллическое вещество было идентифицировано как флавоновый глюкозид гесперидин.

Желтый горький пигмент после долгого стояния почти полностью переходил в гесперидин. На этом основании, а также ввиду того, что гесперидин удалось перегруппировать обратно в идентичную форму по известному способу ⁽²⁾, желтый пигмент был отождествлен с халконовым изомером гесперидина.

Выделенный горький халкон не может, однако, служить тем веществом, которым обуславливается горечь, так как он обладает относительно слабо выраженным горьким вкусом и, являясь соединением неустойчивой формы, способен легко переходить в негорькую форму, особенно в кислой среде, являющейся, как уже отмечалось, необходимым условием для образования горечи.

Поскольку халкон не может вызывать появления горечи, мы пытались провести выделение других горьких веществ, содержащихся в мандаринах, в частности нарингина. Однако ни в одном из многочисленных определений, проведенных нами по общеизвестным методам, найти нарингин в мандаринах нам не удалось.

Для извлечения других горьких веществ была применена экстракция изоамиловым спиртом из сильно подкисленных пленок (во избежание извлечения халкона). При этом было извлечено новое вещество, осаждаемое в виде белого аморфного вещества при добавлении петролейного эфира к раствору.

Полученное таким способом вещество отличалось сильно выраженным горьким вкусом. Предел разведения данного вещества, при котором ощущался еще горький вкус, соответствует 1 : 500 000, тогда как для хинина, например, этот предел соответствует 1 : 100 000, для нарингина 1 : 500, для халкона лишь 1 : 25.

Выделенное горькое вещество давало характерную реакцию для лимонина (красно-коричневое окрашивание с конц. H_2SO_4).

Для окончательного установления идентичности полученного вещества с лимонином нами было проведено извлечение лимонина из мандаринов по известной методике, применяемой для извлечения лимонина из апельсинов ⁽⁴⁾, отличающихся относительно высоким содержанием лимонина.

Извлечение проводилось из большого количества сырья (около 100 кг пленок).

Из концентрированной бензоловой вытяжки при охлаждении выпадали длинные игольчатые кристаллы с перламутровым блеском, видимые невооруженным глазом. Данное кристаллическое вещество хорошо растворялось в ацетоне и в едких щелочах, трудно растворялось в бензоле, толуоле, уксусно-этиловом эфире и в спирте этиловом, метиловом, аниловом, бутиловом и не растворялось в серном и петролейном эфирах и в воде. Из-за нерастворимости в воде горечь в кристалличе-

ском веществе не ощущалась, после же растворения в спирте с последующим разведением водой появлялась сильно выраженная горечь.

При перекристаллизации из различных растворителей получались кристаллы различной формы. Из кипящего метилового спирта с последующим разбавлением водой выделялись бесцветные прозрачные гексагональные плитки, из этилового спирта при тех же условиях выделялись бесцветные блестящие гексагональные листочки, из ацетона — белые мелкие игольчатые кристаллы.

Перекристаллизованное тем или иным путем вещество плавилось при 259—262°, вращало плоскость поляризации влево, $[\alpha]_D^{22} = -110$. Молекулярный вес, вычисленный по Рау, равнялся 472. При определении функциональных групп установлено наличие двух лактоновых групп.

Совокупность приведенных данных показывает, что выделенное кристаллическое вещество из мандаринов действительно представляет собою лимонин ($C_{26}H_{30}O_8$), структурная формула которого окончательно еще не установлена. Известно, что он имеет сложное гетероциклическое строение с двумя лактоновыми группами разной природы ⁽²⁾.

Таблица 2

Наименование частей плода	Количество переработанного сырья в кг	Реакция выделенного лимонина с конц. H_2SO_4	Содержание лимонина	
			в г	в %
Альbedo	10	положит.	0,18	0,0018
Пленки	10	»	0,25	0,0025
Сок	10	отрицат.	—	—
Семена	0,5	положит.	0,25	0,1
Оболочки семян	0,05	отрицат.	—	—

Распространение лимонина по всему плоду неодинаковое.

Из данных табл. 2 видно, что лимонин находится в нейтральных частях плода (кожура, пленки), но не ощущается в свежих плодах, несмотря на то, что содержание лимонина превышает порог ощутимой горечи в 10—15 раз (см. табл. 2). Это явление можно, повидимому, объяснить тем, что лимонин находится в этих частях плода в виде свободной дикарбоновой кислоты, не обладающей горечью. Под влиянием же кислот эта негорькая форма переходит в горькую — дилактон лимонин ⁽⁴⁾. В неповрежденных плодах переход может совершиться только при нагревании или замораживании вследствие разрыва клеток и облегчения контакта нейтральных частей плода с кислым соком. В щелочной же среде образуется соль негорького вкуса, которая под влиянием кислот легко перегруппируется в дилактон.

В связи с изложенным становится понятным, почему, например, не-профильтрованные соки мандаринов быстро прогоркают и почему сильно поврежденные механически плоды приобретают горький вкус после некоторого стояния.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность проф. С. С. Филатову за помощь и руководство работой.

Батумское отделение
Всесоюзного научно-исследовательского
Института консервной промышленности

Поступило
26 IV 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Л. Фельдман, О биохимических основах производства цитрусовых соков. Исследование биохимических факторов, влияющих на горечь мандаринового сока. Диссертация, 1947. ² И. Ф. Леонтьев, Усп. совр. биол., 19, в. 1 (1945). ³ А. В. Благовещенский, Биохимия растений, М.—Л., 1934. ⁴ O. H. E m e r s o n, Journ. Am. Chem. Soc., 70, 2, 545 (1948).