

CERCETARI BIOCHIMICE PRIVIND VALORIFICAREA UNOR
 SURSE NATURALE BOGATE IN CAROTENOIDE I. PIGMENTII
 CAROTENOIDICI DIN MEDICAGO SATIVA L.

G. NEAMTU, P. IRIMIE

Abstract

NEAMTU G., IRIMIE P., 1987, New natural carotenoid sources I. Carotenoid pigments of Medicago sativa L. Not. bot. hort. agrobot., Cluj., XVII, 93-98.

The carotenoid content of Medicago sativa L. harvested in May (1985) at Cluj-Napoca have been studied. The main carotenoid pigments found were lutein and β -carotene followed, in decreasing order, by violoxanthine, cryptoxanthine, neoxanthine, zeaxanthine and neo- β -carotene. There were a high content of carotenoids with provitaminic structure (45,9%), and that of β -iononic structure, but a low content in epoxides and zeaxanthine. Only bicyclic carotenoids of α - and β -iononic structures have been found in stems and leaves.

Due to the high biomass yield Medicago sativa seems suitable for industrial carotenoid production, too.

Received: 20 May 1986.

Key words: Carotenoid pigments, Medicago sativa.

Address: "Dr. Petru Groza" Agronomy Institute, Department of Chemistry and Plant Biochemistry
 3400, Cluj-Napoca, Mănăştur nr. 3, România.

In prezent, atât în țara noastră, cât și pe plan mondial, se manifestă o preocupare susținută pentru înlocuirea pigmentilor sintetici din industria alimentară, industria farmaceutică, medicină, cosmetică, zootehnie etc., cu carotenoide sau alți pigmenti naturali ne-toxici (clorofile, antociani, flavone, pigmenti indolici etc.), care

sînt ușor metabolizați de om și de animale. (Goodwin 1976, 1981; Bauernfeind și colab. 1971).

Avîndu-se în vedere numeroasele utilizări ale carotenoidelor în diferite domenii de activitate (Isler 1971; Neamțu 1981; Neamțu și Tămaș 1986), se impune cu necesitate descoperirea și valorificarea unor noi surse naturale bogate în carotenoide, neutilizate în alimentația oamenilor, care să servească ca materie primă pentru extragerea industrială sau semiindustrială a pigmentilor carotenoidici. Prin utilizarea unor produse alimentare convenționale ca surse de carotenoide (morcovi, tomate, ardei, măcieșe, porumb, fructe citrice etc.) la scară industrială sau semiindustrială, s-ar folosi cantități mari, fapt ce ar îngreuna în diferite țări aprovizionarea populației cu aceste produse (Bodea și colab., 1964). Din aceste considerente se impune cercetarea pigmentilor carotenoidici din diferite plante furajere și din flora spontană, precum și din unele subproduse obținute la fabricile de amidon, întreprinderile de conserve, subproduse ale pădurii etc., în vederea descoperirii unor noi surse neconvenționale bogate în carotenoide.

În această lucrare se prezintă felul și conținutul pigmentilor carotenoidici din Medicago sativa L. (lucernă), plantă perenă, cu producție mare de fitomasă la hectar (65-75 t/ha), care are în plus avantajul de a înbegăți solul în azotați. Datele din literatură referitoare la carotenoidele din lucernă, sînt unilaterale, referindu-se fie la conținutul total de carotenoide, fie la conținutul xantofilelor sau al β -carotinei (Lotti 1968; Williams și colab. 1960; Bickoff 1954; Goodwin 1976), fără să se prezinte felul și conținutul tuturor carotenoidelor existente în frunze și tulpini.

Material și metodă

Ca material vegetal s-a folosit lucernă proaspătă (tulpini cu frunze), recoltată în luna mai 1985, înainte de înflorire, de la S.D.E. Cluj-Napoca. Transportul lucernei s-a făcut în vase închise, pentru a se evita evaporarea apei și degradarea carotenoidelor. În laborator lucerna s-a selectat și sortat, formîndu-se probe medii, care să nu conțină tulpini lignificate sau alte plante. Materialul vegetal astfel pregătit pentru analiză s-a tăiat mărunț cu foarfeca, s-a cîntărit și apoi s-a măcerat în mejar, prin frecare cu nisip fin, într-un amestec de extracție format din eter de petrol - acetona -

metanol, în raport de 6:3:1. Extracția s-a repetat de mai multe ori (3-4 ori) pînă ce materialul vegetal a rămas incolor. Extractele primare se pun împreună într-o pîlăie de separare și se spală cu apă de 25-30 de ori, pentru îndepărtarea acetonei, metanolului și a compuşilor hidrosolubili. Extractul spălat se trece apoi printr-un strat de sulfat de sodiu anhidru, pentru uscare, putîndu-se astfel folosi pentru cromatografie.

Separarea, identificarea și determinarea carotenoidelor s-a făcut prin metode cromatografice și spectrofotometrice, frecvent utilizate în cercetarea carotenoidelor (Goodwin 1976; Isler 1971; Tămaș 1986).

Rezultate și discuții

Felul și conținutul mediu al pigmentilor carotenoidici din lucernă, obținut din trei probe de analiză, se prezintă în tabelul 1.

Tabelul 1

Conținutul mediu al pigmentilor carotenoidici din Medicago sativa, în $\mu\text{g/g}$ material proaspăt

Carotenoide	Maxime de absorbție în eter de petrol, în nm	Conținutul carotenoidelor	
		$\mu\text{g/g}$	%
Neoxantină	418, 442, 467	6,32	2,38
Violexantină	418, 442, 466	11,00	4,15
Zeaxantină	424, 449, 476	5,90	2,23
Luteină	421, 445, 474	120,23	45,40
Criptoxantină	425, 449, 476	7,87	2,98
Neo- β -carotină	423, 446, 474	5,12	1,93
β -carotină	425, 448, 475	108,40	40,95
Total carotenoide		264,84	100,00
Carotenoide provitamice A		121,39	45,89
Dixantofile		126,13	47,62
Eperizi		17,32	6,54

Din determinările efectuate reiese că lucerna are un conținut ridicat și relativ variat de carotenoide, fapt ce poate constitui o sursă naturală importantă pentru extragerea industrială sau semiindustrială a carotenoidelor. Pigmentii principali sînt luteina

și β -carotina, după care urmează în ordinea descrescândă a conținutului lor: violaxantina, criptoxantina, neoxantina, zeaxantina și neo- β -carotina.

Ca aspect caracteristic pentru carotenoidele din lucernă se remarcă predominarea substanțială a carotenoidelor cu structură β -iononică. Dintre carotenoidele identificate numai luteina are structură α -iononică; restul carotenoidelor au structură β -iononică. În lucernă nu se remarcă existența unei simetrii între carotenoidele cu structură α - și β -iononică, așa după cum se remarcă la porumb (Neamtu 1985). Sub aspectul compoziției și a grupărilor funcționale carotenoidele din lucernă se pot grupa astfel:

- hidrocarburi carotenoidice (β -carotina, neo- β -carotina);
- xantofile (criptoxantina, luteina, zeaxantina);
- epoxizi (violaxantina, neoxantina).

Conținutul carotenoidelor oxigenate este de peste două ori mai mare decât al hidrocarburilor carotenoidice.

Dintre carotenoidele identificate, valoare provitaminică A au numai β -carotina, neo- β -carotina și criptoxantina. Conținutul carotenoidelor provitaminice reprezintă 45,89 % din totalul carotenoidelor, fapt deosebit de important pentru valoarea biologică a carotenoidelor din lucernă. Se știe că pigmentii carotenoidici pe lângă proprietățile tinctoriale și de fotoprotecție a țesuturilor în care se găsesc, constituie singura sursă din care omul și animalele își sintetizează vitamina A. Carotenoidele din lucernă sînt valoroase nu numai prin culoarea ce o pot da unor produse alimentare, farmaceutice, cosmetice etc., ci și prin mărirea valorii lor biologice, prin faptul că peste 45 % din carotenoidi se pot transforma în organismul uman și animal, în vitamina A, care are un rol esențial în procesul vederii, în creșterea și dezvoltarea organismelor. Tot ca un aspect caracteristic se remarcă conținutul scăzut de epoxizi și de zeaxantină.

Conținutul dixantofilelor (luteină, zeaxantină) care au proprietăți tinctoriale importante este puțin mai mare decât al carotenoidelor provitaminice.

Sub aspectul culorii carotenoidelor din lucernă, β -carotina, criptoxantina și zeaxantina au o culoare portocalie intensă, iar restul carotenoidelor o culoare galben-portocalie, cu nuanțe diferite, în funcție de structura moleculară.

Avînd în vedere producția mare de biomasă la hectar și conținutul ridicat în carotenoide totale și provitaminice se recomandă utilizarea lucernei proaspete ca o importantă sursă naturală pentru extragerea semiindustrială a pigmentilor carotenoidici.

Concluzii

1. Lucerna, datorită conținutului ridicat de carotenoide totale, producțiilor mari și constante de biomasă la hectar, constituie o sursă naturală importantă pentru extragerea semiindustrială sau industrială a carotenoidelor.

2. Ca aspecte caracteristice se remarcă predominarea carotenoidelor cu structură β -iononică asupra celor cu structură α -iononică; conținutul ridicat al carotenoidelor provitaminice și al dixantofilelor; conținut redus de epoxizi și de zeaxantină. Pigmenții principali sînt luteina și β -carotina, care se găsesc în toate țesuturile verzi.

3. Prin utilizarea carotenoidelor din lucernă ca și coloranți naturali în industria alimentară, industria farmaceutică, cosmetică, zootehnică etc., se va îmbunătăți nu numai coloritul produselor respective ci și valoarea lor biologică, prin creșterea în organism a conținutului de vitamină A.

4. În lucernă se găsesc numai carotenoide biciclice, cu structură α - și β -iononică. Conținutul carotenoidelor oxigenate este de peste două ori mai mare decât al hidrocarburilor carotenoidice.

Rezumat

NEAMTU G., IRIMIE P., 1987. Cercetări biochimice privind valorificarea unor surse naturale bogate în carotenoide I. Pigmentii carotenoidici din *Medicago sativa* L. Not. bot. hort. agr. Cluj-Napoca, XVII.

S-a cercetat felul și conținutul pigmentilor carotenoidici din *Medicago sativa* L. recoltată în luna mai 1985 de la S.D.E. Cluj.

Pigmenții principali sînt luteina și β -carotina, după care urmează în ordinea descrescîndă a conținutului lor violaxantina, criptoxantina, neoxantina, zeaxantina și neo- β -carotina.

Ca aspecte caracteristice se remarcă conținutul ridicat al carotenoidelor provitaminice (45,89 %) și a dixantofililor (47,62 %); predominarea carotenoidelor cu structură β -iononică; conținut scăzut de epoxizi și de zeaxantină. În frunze și tulpini de Medicago sativa s-au identificat numai carotenoide biciclice, cu structură α - și β -iononică.

Intrucît Medicago sativa dă producții de biomasă mari la hectar și are un conținut ridicat de carotenoide totale, dixantofile și de carotenoide provitaminice, ce recomandă utilizarea acestei plante pentru extragerea semiindustrială sau industrială a pigmentilor carotenoidici.

References

1. BAUERNFEIND J.C., BRUBACHER G.B., KLÁNYI H.M., MARUSICH, 1971. Use of Carotenoids, citat din: Carotenoids (ed. O. Isler), Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart, 743.
2. BICKOFF E.M., LIVINGSTON A.L., BAILEY G.P., THOMPSON C.R., 1954. Agric. Food. Chem., 2, 563.
3. BODEA C., PARCASAN V., NICOARA E., SLUȘANSCHI H., 1964. Tratat de biochimie vegetală, Edit. Academiei R.S. România, București, vol. I, 548.
4. GOODWIN T.W., 1976. Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments, Academic Press London and New-York, 624.
5. GOODWIN T.W., 1981. The Biochemistry of the Carotenoids, vol. I, Plants, Chapman and Hall, London and New-York, 77.
6. ISLER O., (Ed.) 1971. Carotenoides, Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart, 11.
7. LOTTI G., 1968. Contente in Carotene e Clorofilla di Piante Spontanee della Sicilia, Editrice Giardini, Pisa, 157.
8. NEAMTU G., 1981. Biochimie vegetală, Editura "Ceres", București, 200.
9. NEAMTU G., LUJERDEAN A., IRIMIE P.L., 1985. Progrese în biochimie, Simpozion, Zilele Academice Clujene, 4.XII.1985. Filiala din Cluj-Napoca al Academiei R.S.R.
10. NEAMTU G., TĂMAȘ V., 1986. Pigmenți carotenoidici și metaboliti vol. II, Editura Ceres, București.
11. TĂMAȘ V., NEAMTU G., Pigmenți carotenoidici și metaboliti vol. I., Editura Ceres, București.
12. WILLIAMS W.P., DAVIES R.E., FERGUSON *M., COUCH J.R., 1960. Poultri Science, 32, 1307.

SELTENE UND NEUE INOCYBE-ARTEN AUS RUMÄNIEN

D. PÁZMÁNY

Abstract:

PÁZMÁNY D., 1987, Rare and new Inocybe species from Romania (In German). Not. bot. hort. agrobot., Cluj., XVII, 99-110. The paper gives a new contribution to the knowledge of the Inocybe species from Romania. 13 species are presented: 4 species, considered as rare, are recorded from new stations; the other 9 species are new for the country's mycoflora. The chorological code used for the localization (MTB) is that published by D. PÁZMÁNY (1986). A conspectus of the Inocybe species identified in Romania is also included in the paper.

Key words: Macromycetes, Cortinariaceae, Inocybe abjecta, I. appendiculata, I. brunneocatra, I. brunneorufa, I. cicatricata, I. commutabilis, I. griseovelata, I. flocculosa, I. lacera, I. napipes, I. pallidipes, I. pseudodestructa, I. subnudipes, chorology, ecology, taxonomy.

Address: Institutul Agronomic, Disciplina de Botanică, 3400 Cluj-Napoca, str. Mănăștur 3, R. S. România.

Received: 15. 9. 1986

Einleitung

Die Inocybe-Gattung ist eine der problematischsten Gattungen der Makromyzeten. Sie unterscheidet sich klar von den verwandten Gattungen (Hebeloma, Alnicola, Cortinarius u. s. w.). Die Identifizierung der Arten im Bereich dieser Gattung ist dagegen um so schwieriger. Eine sichere Bestimmung der Inocybe-Arten, kann nur anhand der mikroskopischen