

32990 0



מינהל
המחקר
החקלאי
מרכז וולקני

המכון
לטכנולוגיה ואיחסון
של
תוצרת חקלאית

המספדית המדעית
למדעי החקלאות
בית-דגן

חקר תנאי הייצור המיטביים
(אופטימאליים) לשימור מישמש שלם,
מקולף ובלתי-מקולף

מאת

סטלה הראל, א' בן-גרא, י' קנר

בולטין מס' 146

כסלו תשל"ה-דצמבר 1974

המחלקה לפירסומים מדעיים * ת.ד. 6, בית-דגן

77
146

CS : 634.21 : 664.802.82,

חקר תנאי הייצור המיטביים (אופטימאליים) לשימור מישמש שלם, מקולף ובלתי-מקולף

מאת

ססלה הראל, א' בן-גרא, י' קנר

ת ק צ י ר

שימור פירות מישמש קטנים בכמויות גדולות נעשה בפירות שלמים, מקולפים או בלתי-מקולפים. בשימורים של מישמש שלם מתפתחים ריח וטעם לא-נעימים, כתוצאה מחומרים הנוצרים מפעילות ה- β גלוקוזידאז על האמיגדלין בחוץ גלעין המישמש. החומרים האלה הם: חומצה הידרוציאנית, בנזאלדהיד וגלוקוז. החומצה ההידרוציאנית היא רעילה מאוד לגוף האדם וכמות של 1 מ"ג/ק"ג-גוף-אדם עלולה לגרום למוות.

בניסוי שנערך בעונות 1971-1973 נבדקו אפשרויות ההיווצרות של

H₂CN במשך תהליך הייצור של שימורי מישמש שלם. מטרת הבדיקה הייתה למצוא את התנאים המיטביים (אופטימאליים) של הייצור שבהם ניתן לעכב את היווצרות ה-H₂CN בשימורי המישמש.

בזן קאנינו נמצא ריכוז של 4.5%-6.0% אמיגדלין בחוץ הגלעין, שיכול לעבור הידרוליזה של 0.27%-34% H₂CN₂ (על בסיס משקל גלעין טרי). כמות ה-H₂CN בקופסות שימורים A₂ יכולה להגיע עד ל-20-24 מ"ג אם כל האמיגדלין מתפרק.

כמו כן נמצאו משך הזמן והטמפרטורה המיטביים של הפיספור שבהם ניתן למנוע היווצרות של H₂CN אם הפיספור נעשה באופן שאינו מעכב את האנזים, עלולה כמות ה-H₂CN המצטברת להגיע לכמויות שהן מסוכנות לבריאות האדם.

לסיכום, כאשר תנאי הייצור מכוונים כך שלא יופעל האנזים בזמן הריקבון, ושהוא יעוכב במזון הפיסטור, כמות ה-HCN הנוצרת בתוך קופסת השימורים היא קטנה מאוד ולא מתפתחים טעמי לוואי.

מבוא

פירות מימשש בגודל קטן, שאינם מתאימים לשימור כחצאים, מעובדים לרוב פפרי שלם. פירות אלו מהווים חלק ניכר מיבול המימשש בארץ. שימורי מימשש שלמים נקלטו יפה על-ידי קהל הצרכנים וכיום קיימת דרישה גדולה לשימורי מימשש מסוג זה. במקרים רבים מתפתח בשימורים אלה זעם וריח-לוואי הפוסלים את המוצר. מקור התופעה - בגלוקוזיד האמיגדלין הנמצא בגלעיניהם של פרי המימשש ופירות גלעיניים אחרים ממשפחת הורדיים. רמת האמיגדלין בגלעיני דובדבנים היא בתחום של 1.5%-8% (8), בשזיפים אירופיים - 2.5% (1), בשקדים מרים - 4.5% (10) ו-1% עד לכמות מירבית של 7% בזן Nocella (11).

האמיגדלין מתפרק לחומצה ציאנית ולבנזאלדהיד על-ידי חומצות או על-ידי פעולה אנזימאטית (2). נמצא (6) כי הידרוליזת האמיגדלין ל-HCN מבוצעת על-ידי שלושה אנזימים: אמיגדלין-ליאז, הידרוכסיניטריל-ליאז והפרונאזין-ליאז; כל אחד מהם אחראי על אחד משלבי הפירוק.

פעילות אנזימאטית זו נמצאה בשימורי שזיפים ודובדבנים גם לאחר סיפול בחום המבטיח עיכוב מיקרוביאלי (4). בניסויים שנערכו בעבר (7) נמצא, כי סיפול ממושך בחום מעכב היווצרות HCN בשימורי שזיפים. מבחינה סוכסיקולוגית ה-HCN רעיל-סאד לאדם, רעילותו גדולה פי שניים ממלחי הציאן וכמות של 1 מ"ג/ק"ג-גוף-אדם עלולה לגרום לתסוחה (4). בשוק המקומי נמצאו קופסאות שימורי מימשש שלם שהכילו כ-27 ח"מ HCN.

לפי קון (3) אין סכנה של הרעלה כרונית כתוצאה מרמות נמוכות של HCN מאחר שהוא מתפרק במהירות ואינו מצטבר בגוף. לעומת זה מציינים חוקרים אחרים (14), כי מגע ממושך של האדם עם HCN ברמות נמוכות, יכול לגרום ל-Hypothyroidism ו-Goiter כתוצאה מיצירת Sulfocyanate בגוף.

נראה, כי עדיין לא ברור מהי מידת הנזק הפיסיולוגי הנגרם מכמויות קטנות של HCN לגוף האדם.

במחקרנו נערך מחקר במטרה ללמוד את הגורמים והתנאים ליצירת ה-HCN בשימורי מימש מפירות שלמים.

שיטות וחומרים

חומר גלם והכנת שימורים: פירות מימש מזן קנינו (רעננה) שימשו לייצור השימורים. עוצמת הצבע של הפרי לפי אטלס צבעים (12) הייתה P1 10-FG/5-6. הפירות ששימשו לניסוי היו בעלי מירקם של 10-6 יחידות Ballauf. תוצאות אלו נחקבלו לאחר בדיקת הפרי בפנסרומטר בעל ראש 5/6 אינץ'. גודל הפרי היה 4.0-2.5 ס"מ.

לפני השימור אוסון חלק מהפרי, בטמפרטורה של 9 מ"צ למשך 15 ו-28 ימים. השימורים נעשו בקופסאות פח A₂, עם ובלי ציפוי לכה, ועל-ידי הוספת סירופ סוכר נתקבלה בקופסה תכולה של 22% כלל מוצקים מסיסים.

תכולת החומצה הציאנית נבדקה בשיטה קלורימטרית (12). בשיטה זו נקלטים אדי ה-HCN לאחר זיקוק בתוך NaOH. בעזרת ברום יוצרים ציאן ברומיד היוצר קומפלס עם פירידין ובנזידין הידרוכלוריד. את הצבע הוורוד של הקומפלס קוראים בספקטרופוטומטר באורך גל של 525.

בדיקה אורגאנולפטית: הערכה האורגאנולפטית נעשתה על-ידי צוות טעימה של 10 אנשים. צוות הטעימה נבחר לאחר בדיקת רגישות האנשים לריכוזים של 5 ח"מ HCN בסירופ של שימורי מימש (מובהקות הבדיקה הייתה 5%). לבדיקות שימשו שימורי פירות מימש שלמים השמונה יצרנים, שנקנו בחנויות בארץ.

האנזים גלוקוזידאז: החומר התקבל מחברת BDH שהפיקה את האנזים

משקרים מחוקים.

הכנת חמצית אנזימאטית מגלעיני מישמש: גלעיני מישמש הוכנסו למים בסמפראטורה של 2 מ"צ, ביחס של 10:1 (U/W) ורוסקו ב-Waring blender במשך 10 דקות. רסק זה שימש לבדיקות פעילות אנזימאטית כחוצאה מפירוק אמיגדלין.

פעילות גלוקוזידאז בגלעיני מישמש טריים: חמצית של 1 גר' רסק גלעיני מישמש הופעלה במשך 90 דקות על תמיסת אמיגדלין בריכוז של 22 mM בבופר ציטראט 0.1M בעל pH 5.1, ובסמפראטורה של 30 מ"צ. מדי 15 דקות הוצאו מידגמים לבדיקת תכולת ה-HCN בתוך המערכת.

השפעת משך הפיסטור על פעילות β גלוקוזידאז בגלעיני מישמש

פירוק מישמש שלמים, בקופסאות פח A_2 המכילות סידפ, עברו שימור על-ידי טיפול בסמפראטורה של 86 מ"צ למשך 20 ו-38 דקות. לאחר קירור הקופסאות הן נפתחו, הגלעינים הופרדו והוכנה חמצית לבדיקת הפעילות כלפי תמיסות אמיגדלין בריכוזים ובחנאים שכבר תוארו.

ת ו צ א ו ת

תכולת ה-HCN בשימורי מישמש מפרי שלם

בבדיקות נמצאו שימורים המשווקים עם תכולה גבוהה מאוד של HCN. שימורים אלו, המאופיינים על-ידי ריח שקד בולט מבחינה אורגאנולפטית, קיבלו ציון נמוך על-ידי צוות הטועמים. שימורים בעלי תכולת HCN נמוכה מ-5 ח"מ, המאופיינים על-ידי ריח שקדים חלש, קיבלו ציון טוב בהערכה האורגאנולפטית (טבלה 1).

פעילות β גלוקוזידאז בגלעיני מישמש טריים

כאשר הופעלה חמצית של גלעיני מישמש טריים (שלא עברו שום טיפול בחום) על תמיסת אמיגדלין, בתנאים המאפשרים פעילות אנזימאטית, נמצאה עליה ניכרת בתכולת ה-HCN. פעילות זו נמשכה כל עוד נמצא אמיגדלין בתוך המערכת. בחמצית גלעיני מישמש שעברה חליטה ב-100 מ"צ במשך 10

דקות לא נראתה כל פעילות ליצירת HCN ובתמיסה נמצאה רק הכמות ההתחלתית של HCN דהיינו - 5 מיקרוגרם/1 גר' בלעין (ציור 1).

טבלה 1

תכולת HCN בשימורי משמש מפרי שלם והערכה אורגאנולפטית

מס' הדוגמה	ריכוז החומצה הציאנית (ח"מ)	הערכה אורגאנולפטית	
		ס ע ס	ר י ח
1	27.50	ירוד	שקדי בולט
2	13.80	ירוד	שקדי
3	9.00	ירוד	שקדי
4	5.25	בינוני	שקדי
5	5.00	טוב	בינוני
6	2.60	טוב	חלש
7	1.57	טוב מאד	חלש
8	1.04	טוב	חלש
9	0.94	טוב	חלש
10	0.91	טוב	חלש
11	0.82	טוב	חלש
12	0.80	טוב	חלש
13	0.66	בינוני	חלש
14	0.50	טוב	חלש
15	0.30	ירוד	חלש
16	0.21	ירוד	אין

ניסוי זה רומז על פעילות אנזימאטית בגלעיני משמש שלא עברו עיכוב

בחם ליצירת HCN.

השפעת משך הפיסטור על פעילות β גלוקוזידאז בגלעיני מישמש

נמצא כי תמצית גלעינים (מהשימורים בקופסאות A_2) שעברה טיפול בחום (בטמפרטורה של 85 מ"צ) במשך 38 דקות, איבדה לחלוטין את פעילותה בייצור HCN, בעוד שבתמצית של גלעינים ששימוריהם קיבלו טיפול במשך 20 דקות באותה טמפרטורה נמצאה פעילות של כ-6.0 מיקרוגרם HCN / 1 גר' גלעין בדקה (ציור 2). פעילותה של תמצית זו היא רק 0.1% מכלל הפעילות של תמצית גלעינים שלא סופלה בחום.

תכולת האמיגדלין בגלעיני מישמש

בזן "רעננה", שהוא הזן העיקרי להכנת שימורי מישמש בחעשיה הישראלית, הגלעין הוא מר ותכולת האמיגדלין גבוהה. קיימים זני מישמש בעלי גלעין מתוק, כמו הזן לוזי, שתכולת האמיגדלין בו היא נמוכה (טבלה 2).

טבלה 2

תכולת אמיגדלין בגלעיני מישמש* וכמות ה-HCN המתקבלת לאחר פירוק האמיגדלין

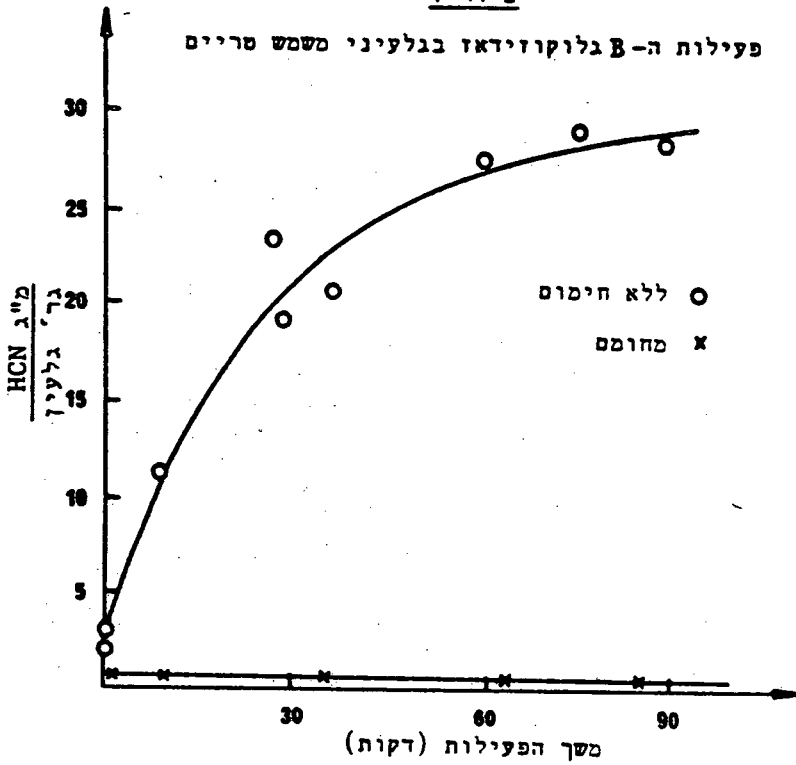
הזן	אמיגדלין %	אמיגדלין (מ"ג/גלעין)	HCN (מ"ג/גלעין)	HCN ח"מ
רעננה	6.00-4.50	54.0-40.5	3.00-2.20	3400-2700
לוזי	0.12-0.10	1.0-0.9	0.06-0.05	66-55

* משקל גלעין ממוצע - 0.9 גר'.

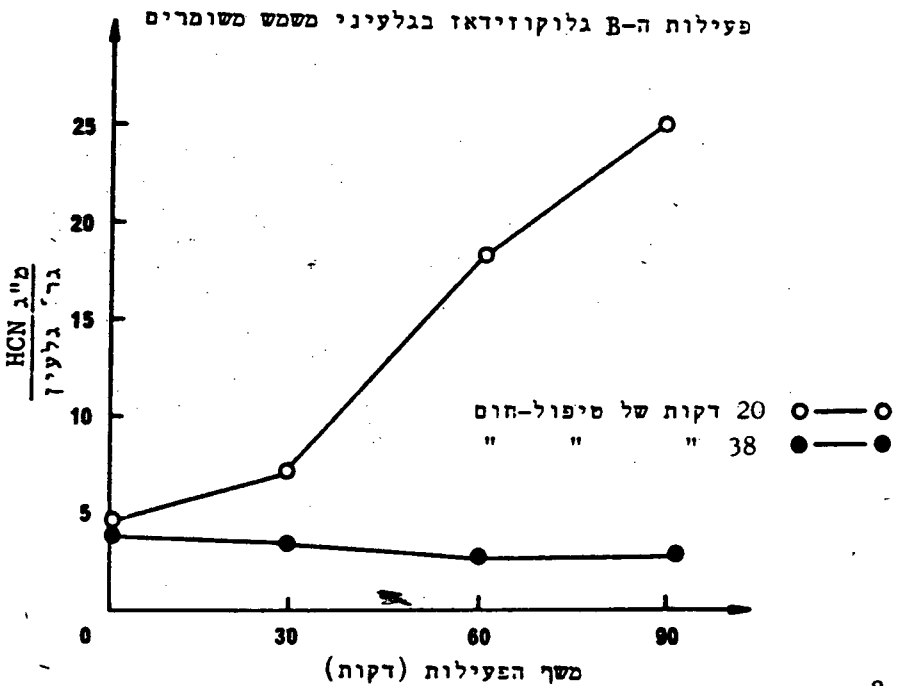
β גלוקוזידאז הופעל על רסק של גלעיני מישמש לבדיקת תכולת HCN הנוצרת מהאמיגדלין האנדוגני של הגלעינים.

נמצא, כי גלעין מישמש מר מהזן רעננה מכיל כ-48 מ"ג אמיגדלין היכולים להתפרק ל-2.6 מ"ג HCN. מכיוון שקופסא שימורים A_2 מכילה 9-8 פירות, אפשר לקבל באופן תיאורטי 24-20 מ"ג HCN.

ציור 1



ציור 2

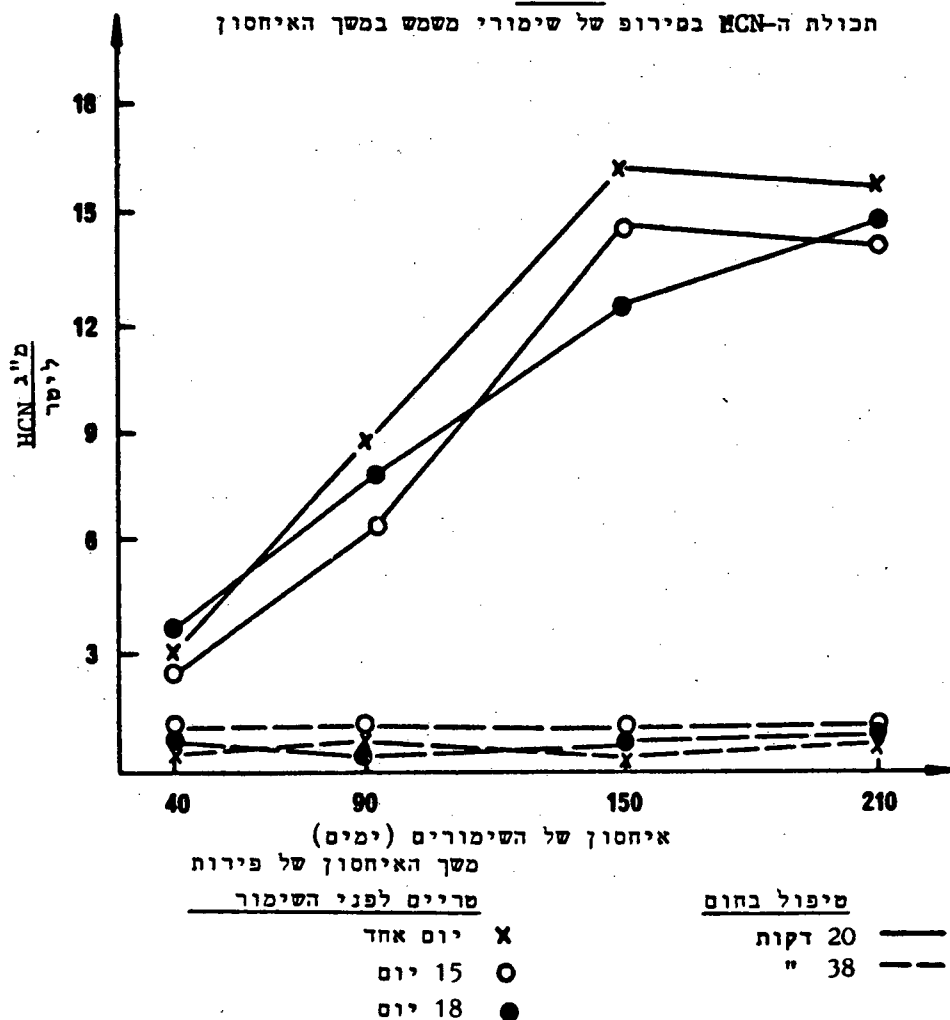


**השפעת סמפראטורה הפיסטור, משך הפיסטור והפסקות
במהלך הייצור על היווצרות HCN בשימורי מישמש שלם**

נמצא כי קצב ההצטברות של HCN בקופסאות שקיבלו סיפול ב-86 מ"צ במשך 20 דקות הוא - 4.5-30 ח"מ לחודש, לאחר 150 ימי אחסון הסתמנה ירידה בקצב הצטברות ה-HCN בקופסאות. לעומת זאת, בקופסאות שקיבלו סיפול בחום במשך 38 דקות לא נרשמה כל הצטברות HCN. לא נמצאו הבדלים משמעותיים בתכולת HCN בין שימורים שהוכנו מפירות סריים לבין כאלה שהוכנו מפירות שאוחסנו לפני השימור לחקופה של עד 28 ימים בסמפראטורה של 0 מ"צ (ציור 3).

ציור 3

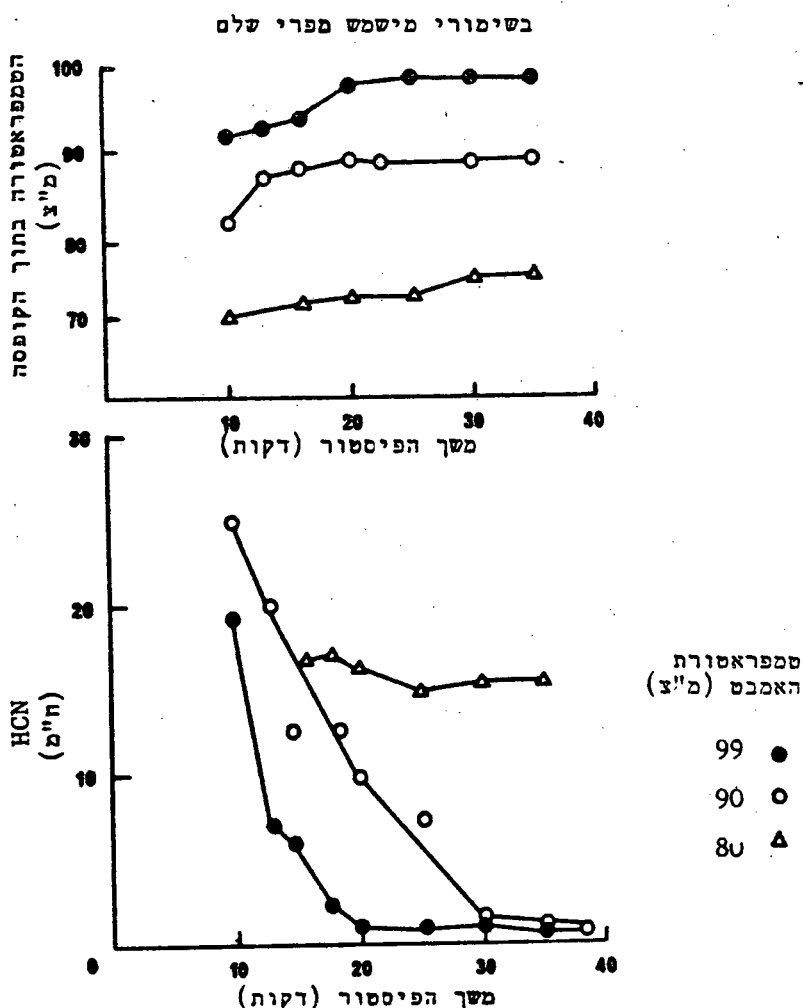
תכולת ה-HCN בסירופ של שימורי מישמש במשך האחסון



נבדקה ההשפעה של סמפראטורה הפיססור על הצטרות HCN בקופסאות שרוקנו בוואקום, לאחר איחסון של שישה חודשים בסמפראטורת חדר. נמצא, כי ניתן למנוע הצטרות HCN בקופסאות שעברו פיססור במשך 18-21 דקות, בסמפראטורה של 99 מ"צ, או במשך כ-30 דקות - ב-90 מ"צ. פיססור בסמפראטורה של 80 מ"צ במשך 35 דקות לא עיכב הצטרות HCN בקופסאות, וריכוזו הגיע לאחר 10 חודשי איחסון ל-17.5 ח"מ (ציור 4).

ציור 4

השפעת סמפראטורת הפיססור על הסמפראטורה בתוך הקופסא A₂ ותכולת ה-HCN



בין פעולת ריקון הקופסאות לפעולת הפיסטור חלה הפסקה של 5 עד 30 דקות במפעלים השונים. נבחנה השפעת ההשהיה הזו על הפעלת המערכות האנזימאטיות שבחוף הגלעין ועל הצטברות HCN בקופסאות. לאחר הריקון וההשהיה סופלו הקופסאות בחום ב-97 מ"צ במשך 25 דקות פיסטור לעיכוב הפעילות האנזימאטית (ציור 5).

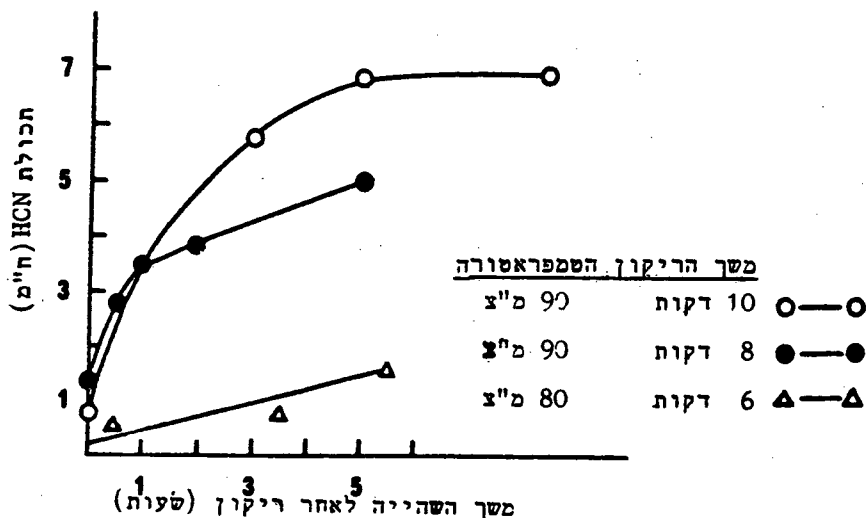
נמצא, כי ריקון ב-80 מ"צ במשך 6 דקות לאחר ההשהיה ממושכת גרם להיווצרות קטנה של HCN, ריקון בטמפרטורה של 90 מ"צ במשך 10 דקות גרם להיווצרות כ-3 ח"מ לאחר ההשהיה של שעה וכ-7 ח"מ לאחר ההשהיה של 5 שעות.

השפעת קילוף המימשש על היווצרות HCN

נמצא, כי לתהליך הקילוף אין השפעה על הצטברות ה-HCN בקופסה. פירות מימשש קולפו בריכוזי NaOH של 12,5-75%, בזמנים שונים עד ל-40 שניות, ובכל המקרים לא השפיע הקילוף על הצטברות ה-HCN בקופסאות שעברו

ציור 5

ההשפעה של משך השהיית המוצר בין הריקון והפיסטור על התפתחות HCN בקופסאות



פיססור בתנאים המאפשרים עיכוב אנזימאטי. הקילוף ב- NaOH נמשך זמן קצר מאוד - לא יותר מ-60 שניות בסמפראטורה של 100 מ"צ בקירוב. כנראה שבזמן הקצר הזה לא מספיק הגלעין להתחמם במידה שתפעיל המערכת האנזימאטית הכמות הקטנה של HCN העלולה להצטבר בחלל הגלעין בזמן הקצר שהפרי עובר מהקילוף לטיפול בקופסה אינה משפיעה, כנראה, במידה ניכרת על הכמות הכללית של HCN בתוך הקופסה, כשתוכן הקופסה מגיע לשיווי משקל.

ד י ו

בסקר שימורי מישמש שנערך בשווקי הארץ נמצאו שימורים שהכילו הכולה של עד 27.5 ח"מ HCN. בגרמניה המערבית נפסלו לשיווק שימורי מישמש שהכילו 33 ח"מ HCN (5). נמצא (9) כי ניתן לעכב היווצרות ה-HCN בקופסאות מישמש מפרי שלם על-ידי טיפול מתאים בחום. מכיוון שהטיפול בחום בסמפראטורה ובזמן מתאימים מעכב את היווצרות HCN בקופסאות, נראה כי הדבר נובע מפעילות אנזימאטית ולא מהידרוליזה חומצית.

חומצה ציאנית ברמה של 30 ח"מ נוצרה בשימורי מישמש שעברו טיפול בחום (20 דקות ב-86 מ"צ) להבטחת יציבותם מבחינה מיקרוביאלית. בגלעיני מישמש נמצא אמיגדלין ברמה של כ-48 מ"ג/גלעין, המהווים כ-5% מכלל משקלו. הכמות המצטברת של אמיגדלין בקופסת שימורים המכילה כעשרה פירות עשויה להגיע ל-290 מ"ג אמיגדלין, המסוגלים להתפרק לכ-20-24 מ"ג HCN.

נמצא כי פעולת הריקון היא אחד משלבי הייצור התורמים להיווצרות בקופסאות, במקרה שחלה השהיה ממושכת בין שלבי הריקון והפיססור. נראה, כי השהיה זו מזרזת את היווצרות HCN, אך חשיבותה קטנה בהשוואה לנזק העלול להיגרם כתוצאה מפיססור בלתי מספיק.

איחסון המישמש בסמפראטורות נמוכות לפני השימור, וקילוף הפירות בסמפראטורות ובריכוזי סודה שונים לא גרמו להצטברות HCN בקופסאות.

מכיוון שהחקנים הבינלאומיים דורשים אי-הימצאות עקבות HCN בשימורי פירות וירקות, יש להימנע מכל פעולה העלולה להעלות את רמת ה-HCN.

הבעת חודה

המחברים מודים מאוד לגב' רבקה פינסו על ביצוע בדיקות מעבדתיות ולגב' חנה ויסלוביץ על עזרתה בעבודות במיתקן חרשתי-למחצה.

רשימת ספרות

1. Bodliski, T. and Woroszczuk, N. (1962) Phytochemical analysis of seed of the Hungarian plum. Diss. Pharm. 14: 339-345.
2. Conn, E.E. (1969) Cyanogenic glycosides. J. agric. Fd Chem. 12: 519-526.
3. Cruess, W.V. (1938) Commercial Fruit and Vegetable Products. 2nd ed. McGraw-Hill, New York.
4. Dickinson, D. (1957) Enzymes in canned stone fruit, their survival and their effect on corrosion of the cans. J. Sci. Fd Agric. 8: 721-726.
5. Gierschner, K. and Baumann, G. (1968) Beiträge zur Analyse der Inhaltsstoffe von Früchten und Fruchtsäften. Industr. Obst-u. Gemüsererwert. 54: 132-141.
6. Haisman, D.R. and Knight, D.J. (1967) The enzymic hydrolysis of amygdalin. Biochem. J. 103: 528-534.
7. Haisman, D.R. and Knight, D.J. (1967) β -glucosidase activity in canned plums. J. Fd Technol. 2: 241-248.

8. Hanssen, E. and Sturm, W. (1967) Über Cyanwasserstoff
in Prunvideensamen und einigen anderen
Lebensmitteln. Lebensmittel-Untersuch. u-Forsch.
134: 69-80.
9. Hershkowitz, E. and Kanner, J. (1970) The effect of the
heat treatment on the β glucosidase activity in
canned whole apricots. J. Pd Technol. 5: 197-208.
10. Ioanid, N. and Bors, G. (1960) Les empoisonnements
par les glucosides cyanogénétiques et leur
différenciation de ceux dûs à l'acide cyanhydrique
ou à ses sels: Annls Méd. lég. Crimin. Police
scient. 40: 43-48.
11. Lotti, G., Averna, U. and Bazan, E. (1965) Oil
composition and analytical characteristics of
Sicilian almonds. Olearia 19: 9-10, 191-198.
12. Maerz, A. and Paul, M.R. (1950) A Dictionary of Color.
2nd ed. McGraw-Hill, New York.
13. Russell, F.R. and Wilkinson, N.T. (1959) The determina-
tion of cyanide in effluents. Analyst 84: 751-754.
14. Thienes, C.H. and Haley, T.J. (1964) Clinical Toxicology.
Henry Kimpton, London.

hydrolyzed to produce 0.27 - 0.34% HCN (calculated per weight of kernel). If all the amygdalin had been hydrolyzed, the HCN content in size A2 cans would have risen to 20 - 24 mg.

The optimum heat treatment (related to the bath temperature) which prevented HCN formation was found to be 20 min at 98°C, 30 min at 90°C or 38 min at 86°C.

Storage of the fruits at low temperature prior to processing, and variations in concentrations and temperatures of the lye solution, did not cause significant HCN accumulation in the cans.

When a long delay occurred between exhaust and thermal processing, HCN was produced in the cans. This delay can indeed enhance HCN production, but the importance of this factor is relatively small as compared with the effect of insufficient thermal processing.

International standards forbid the presence of HCN residues in canned fruits and vegetables. Therefore, procedures must be employed which prevent formation of HCN in the cans.

A STUDY OF THE OPTIMAL CONDITIONS FOR CANNING WHOLE
PEELED AND UNPEELED APRICOTS

By

Stela Harel, I. Ben-Gera and J. Kanner^{*}

Summary

Large quantities of small-size whole apricots are canned, peeled and unpeeled, to supply the world market demand and to make use of small fruits. Undesirable odor and flavor in canned whole apricots are caused by the HCN and benzaldehyde developed as a result of glucosidase activity on the amygdalin in the fruit kernels.

In experiments carried out during the 1971-73 seasons we investigated whether and how much HCN is produced during the process of canning whole apricots. Our aim was to determine the optimum processing conditions which would inhibit the production of HCN in the apricot cans.

In apricots of the Canino variety, there was 4.5 - 6.0% amygdalin in the kernels, which could be

^{*} Div. of Food Technology.

**AGRICULTURAL
RESEARCH
ORGANIZATION
THE
VOLCANI
CENTER**

**Institute for
Technology & Storage
of
Agricultural Products**

**A STUDY OF THE OPTIMAL CONDITIONS
FOR CANNING WHOLE, PEELED
AND UNPEELED APRICOTS**

By

Stela Harel, I. Ben-Gera and J. Kanner

Pamphlet No. 146

December 1974

Division of Scientific Publications * P.O.B. 6, Bet Dagan, Israel