

## Sipulin koostumus ja aromi sekä niihin vaikuttavat tekijät

YRJÖ MÄLKKI, OLAVI E. NIKKILÄ ja MAURI AALTO

*Valtion teknillinen tutkimuskeskus, Elintarvikelaboratorio, 02150 Espoo 15*

### The composition and aroma of onions and influencing factors

YRJÖ MÄLKKI, OLAVI E. NIKKILÄ and MAURI AALTO

*Food Research Laboratory, The Technical Research Centre of Finland, SF-02150 Espoo 15*

**Abstract.** Nine seed-bred and seven vegetatively propagated varieties of Finnish onions were analyzed for their content of dry matter, pyruvic acid after crushing indicating the aroma strength, soluble carbohydrates, reducing carbohydrates, total nitrogen, amino nitrogen and pH, immediately after harvesting and pre-drying, and monthly during cold storage. The dry matter varied for seed-bred onions between 11.9 and 13.5 %, for vegetatively propagated between 17.4. and 18.6 %. The difference was nearly totally due to the difference in soluble carbohydrates. The level of reducing sugars was on the average 0.5 % units higher for the seed-bred onions. The content of pyruvic acid was in nearly all cases higher in the vegetatively propagated onions, when calculated on the basis of fresh weight. After harvesting, the mean content of pyruvic acid was nearly 50 % higher than in seed-bred onions. During cold storage, the content of pyruvic acid rose for both groups, and their difference diminished. The pyruvic acid content was correlated to the content of dry matter and, in addition in a part of the samples to the content of reducing sugars, in another part to the amino nitrogen.

During the growth the level of pyruvic acid was rising until maturation, and falling thereafter. The maximum for the different varieties was achieved at different times.

Pre-drying elevated the level of pyruvic acid, the maximum was achieved for different varieties at different temperatures. For two seed-bred varieties the pre-drying was leading to considerable losses in the dry matter.

In frozen-stored samples, the level of pyruvic acid had a weak rise during the first months but was falling thereafter. At  $-1^{\circ}\text{C}$  and  $+4^{\circ}\text{C}$  the level of pyruvic acid was rising until the germination or microbiological spoilage.

In laboratory-scale freeze-drying, the average aroma retention as judged by the pyruvic acid content was 85.7 %.

## 1. Johdanto

### 1.1. Tutkimuksen tavoitteet

Elintarviketeollisuutemme eräänä erikoistumismahdollisuutena on usein mainittu aromiltaan voimakkaiden kotimaisten raaka-aineiden jalostaminen vientimarkkinoilla kilpailukykyisiksi valmisteiksi. Erään mahdollisuuden tä-

hän näyttää tarjoavan sipuli. Maassamme viljeltyä ns. ryvässipulia eli kasvullisesti lisättyä sipulia on yleensä pidetty aromipitoisuudeltaan voimakkaampana kuin tuontisipulia tai kotimaassa kasvatettua suvullisesti lisättyä ns. pikkuistukassipulia. Kvantitatiivisia tietoja ei kuitenkaan ole tähän mennessä ollut saatavana näiden kantojen aromin voimakkuudesta ulkomailla viljeltyihin lajikkeisiin verrattuna eikä myöskään näiden kantojen muusta kemiallisestä koostumuksesta.

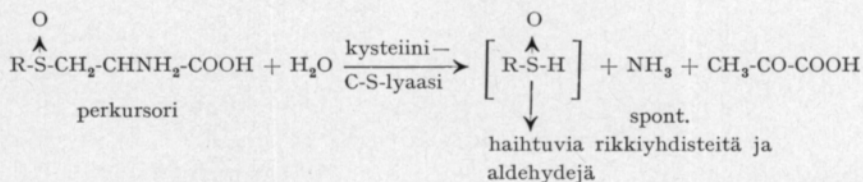
Tutkimuksen tarkoituksena on ollut selvittää tämän raaka-aineen koostumusta ja aromin voimakkuutta, jotta voitaisiin arvioida sen soveltuvuutta ja kilpailukykyä kuivavalmisteiden ja aromikonsentraattien valmistukseen. Samoin on tutkittu viljely- ja prosessitekniisiä keinoja ohjata niitä biokemiallisia reaktioita, jotka vaikuttavat aromin voimakkuuteen sekä sokerien ja vapaiden aminohappojen pitoisuuteen. Tässä yhteydessä on suoritettu myös kiuvauskokeita laboratoriomittakaavassa.

## 1.2. Sipulin aromi

Sipulin aromi poikkeaa useiden muiden kasvituotteiden aromista siinä suhteessa, että voimakkaimmin vaikuttavat aromitekijät syntyvät vasta kasvisolukkoa leikattaessa tai murskattaessa. Reaktioketjun ensimmäinen vaihe on entsyymaattinen, myöhemmät vaiheet tapahtuvat ainakin pääosaltaan spontaanisesti. Kokonaisaromiin vaikuttavat useat tekijät, joista kaikkien kemiallista luonnetta ja vaikutustapaa ei toistaiseksi ole voitu selvittää. Pääasialliset tekijät luonnehditaan seuraavasti:

- »lachrymatory factor», silmien kyynelöitymisen aiheuttava, myös aromiin vaikuttava komponentti
- »pungency», terävä, kirpeä aromivivahde (termiä käytetään usein samassa merkityksessä kuin edellistä)
- »bitter», karvas, kitkerä aromivivahde
- »favourable flavour», miellyttävä, edellisiä pehmeämpi aromivivahde

Näistä kaksi ensimmäistä johtuvat pääasiassa haihtuvista aromitekijöistä ja vaikuttavat myös voimakkaimmin kokonaisaromiin. Niiden kemiallista luonnetta ovat selvittäneet menestyksellisimmin VIRTANEN useine työryhmineen sekä SCHWIMMER ja CARSON työryhmineen. Katsauksia näihin tutkimuksiin ja arominmuodostusreaktioihin ovat esittäneet VIRTANEN (1965), CARSON (1966) ja WHITAKER (1976). Reaktion on todettu *Allium*-lajeilla yleisesti tapahtuvan seuraavan yhtälön mukaan (VIRTANEN 1965, CARSON 1966, WHITAKER 1976, VIRTANEN ja SPÅRE 1961, SPÅRE ja VIRTANEN 1963, MOISIO ym. 1962, SCHWIMMER ym. 1962, 1964, 1968):

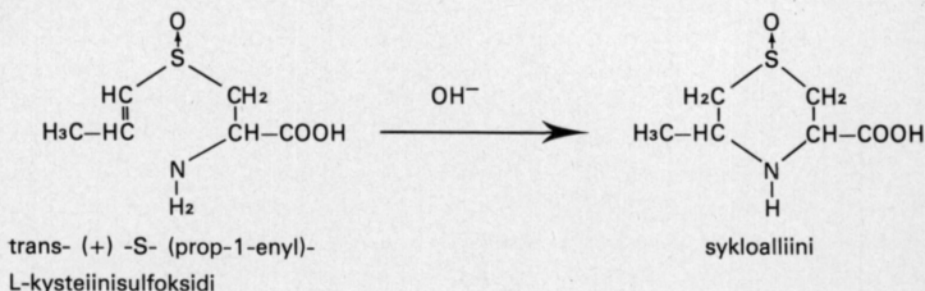


Yhtälössä R on allyyliryhmä valkosipulilla (*Allium sativum*), metyyli-, vinyyli-, propyyli- tai propenyyliryhmä tavallisella sipulilla (*Allium cepa*). Tärkeimmät tällöin muodostuvat rikkiyhdisteet ovat tiosulfinaatteja (R-S-SO-R), tiosulfonaatteja (R-S-SO<sub>2</sub>-R) sekä symmetrisiä ja epäsymmetrisiä disulfideja (R-S-S-R). Aldehydeistä merkittävimäksi esitetään propionaldehydi.

Varsinaisia sipulin hajulle tyypillisiä yhdisteitä ovat mainitut rikkiyhdisteet sekä aldehydit, joista viimeainittujen vaikutuksen kokonaisaromiin oletetaan olevan vähäisemmän. Aromin luonnetta on myös voitu karakterisoida vapautuvien disulfidien alkyyliryhmien mukaan (SAGHIR ym. 1964 BERNHARD 1968, CARSON ja WONG 1961, BRODNITZ ym. 1969) erottamalla nämä toisistaan kaasukromatografisesti. Näiden yhdisteiden hajun on laskettu olevan erotettavissa vesiliuoksista vielä 1 nanogramman/ml väkevyydessä (SCHWIMMER ja GUADAGNI, 1968). Reaktiossa syntyneet rikkiyhdisteet sekä aldehydit voivat reagoida edelleen keskenään muodostaen stabiileja, aromiin vaikuttavia yhdisteitä. Tähän perustuen on aromin voimakkuutta voitu myös keinotekoisesti lisätä lisäämällä sipulivalmisteisiin kysteiniä (SCHWIMMER ja GUADAGNI, 1967) tai kysteiniä ja propionaldehydiä (LI ym. 1967). Kysteiniillä voidaan katsoa olevan keskeinen osa komponenttina sipulin aromiin vaikuttavissa yhdisteissä. Laajoja tutkimuksia kysteinin johdannaisen synteesistä ja hajoamisesta sipulissa on tehnyt GRANROTH (1970).

Pidetään ilmeisenä, että arominmuodostuksessa vaikuttava entsyymi ja prekursori ovat eri soluissa kasvisolukossa. Aromin muodostus pääsee alkamaan siten vasta väliseinän rikkouduttua, edellyttäen silloinkin, että pH ja lämpötila ovat entsyymireaktiolle suotuisalla alueella. Viipaloitaessa sipuli tahtuu solujen rikkoutumista ainoastaan leikkauspinnalla (STEPHENSON, 1949).

Muodostuneen aromin voimakkuutta rajoittavana tekijänä pidetään yleensä prekursorin määrää. Paloiteltaessa sipulia kuivausta varten pääsee entsyymi kosketuksiin prekursorin kanssa, jonka määrästä tällöin osa hajoaa välittömästi ja syntyneet aromitekijät ja palorypälehappo poistuvat suurelta osin kuivattaessa (SCHWIMMER ym. 1964). Prekursori voi myös, varsinkin alkalisissa olosuhteissa, syklistoitua esim. seuraavan reaktion mukaan (VIRTANEN ja SPÅRE, 1961):



Syklinen muoto ei hajoa entsyymaattisesti eikä se siten voi toimia prekursorina. Kuivausprosessissa saattaa prekursori muuttua myös muuhun entsyymaattisesti hajoamattomaan muotoon (SCHWIMMER ym. 1964). Lisättäessä kuivatun sipuliin synteettistä S-propyyli-L-kysteiniisulfoksidiä saatiin aikaan

aromin voimistuminen, joka osoittaa entsyymien aktiivisuuden kuivassa valmisteessa olleen riittävän (SCHWIMMER ja GUADAGNI, 1968). Sen sijaan pakastetussa sipulissa todettiin arominmuodostusta rajoittavaksi tekijäksi entsyymien aktiivisuus, aromia saatiin muodostumaan lisäämällä huoneakaasian (*Albizia lophanta*) siemenalkioista eristettyä kysteiini-C-S-lyaasia (kysteiinisulfoksidilyaasia) (SCHWIMMER ja GUADAGNI, 1968).

Myös karvaan makutekijän on todettu muodostuvan sipulissa entsyymaattisesti. Sen muodostuminen ei suoranaisesti liity haihtuvien hajutekijöiden ja pistävän aromin syntymiseen, ja sen prekursorina ovat mahdollisesti flavonoidit (SCHWIMMER, 1967).

Ns. miellyttävän, pehmeän makuuvahteen aiheuttavat todennäköisesti pääasiassa haihtumattomat komponentit. Niistä runsaimmin esiintyy sipulissa sokereita, pääasiassa glukoosia ja sakkaroosia, joiden määrät esim. suomalaisessa punaisessa sipulissa ovat 9,5 ja 33,3 % kuiva-aineesta (SALO, 1967). Vapaiden aminohappojen kokonaisuus sipulissa on amerikkalaisten tutkimusten mukaan vaihdellut rajoissa 47...56 mg/100 g (KUON ja BERNHARD 1963), jossa väkevyydessä ei voimakasta vaikutusta makuun ole odotettavissa. Sipuleissa todettujen lukuisten  $\gamma$ -glutamyylipeptidien (VIRTANEN, 1965) vaikutusta makuun ei ole täysin selvitetty. CARSONIN (1966) mukaan ne eivät hajoa sipulin entsyymien vaikutuksesta eivätkä siten muodosta ainakaan haihtuvia aromitekijöitä. Muita aromiin vaikuttavia yhdisteitä, aikaisemmin mainittujen aldehydien lisäksi, ovat eräiden orgaanisten happojen suolat (mm. sitraatit, malaatit ja oksalaatit), pienimolekyyliset alkoholit ja ketonit.

Sipulin aromin voimakkuutta tutkittaessa on kiinnitetty huomiota yleensä vain pistävän maun tai kyynelöitymistä aiheuttaviin tekijöihin. Aistinvaraisen tutkimusten lisäksi on yritetty löytää kemiallisia menetelmiä, jotka mahdollistaisivat kvantitatiiviset vertailut. Aikaisemmat menetelmät ovat perustuneet rikkipitoisuuden määrittämiseen haihtuvissa öljyissä (mm. KOHMAN, 1952) mutta näissä menetelmissä määrittäystä rikistä on osa ollut peräisin aromin kannalta katsoen inaktiivisista yhdisteistä. Viimeaikaisissa tutkimuksissa on ryhdytty käyttämään aromin voimakkuuden verailuperusteena palorypälehappoa, jota muodostuu sivulla 104 esitetyn reaktioyhtälön mukaan ekvimolaarisesti hajonneen prekursorin määrään nähden. Huolimatta siitä, että palorypälehappoa voi muodostua myös muista metabolisista reaktioista, sen kokonaisväkevyyden korrelaation aistinvaraisesti todettavaan pistävän aromin kynnyksiarvoon on todettu olevan tuoreilla sipuleilla  $r = -0.94$  (SCHWIMMER ja GUADAGNI 1962) ja kuivatuilla sipuleilla em. kynnyksiarvon logaritmiin  $r = -0.83$  (SCHWIMMER ym. 1964).

Aromin voimakkuuden on todettu vaihtelevan tuoreissa sipuleissa laajoissa rajoissa. KOHMANIN (1952) mukaan samankin sipuliyksilön eri kohtien aromipitoisuus voi vaihdella 7-kertaisesti. SCHWIMMER ja WESTON (1961) totesivat aromiltaan heikkojen sipulien muodostavan palorypälehappoa 2...4  $\mu\text{mol}$ , keskivahvojen 8...10  $\mu\text{mol}$  ja vahvojen 15...20  $\mu\text{mol/g}$  tuorepinaoa.

Tärkeimpänä aromin voimakkuuteen vaikuttavana tekijänä pidetään lajiketta (SCHWIMMER ym. 1961, 1962, PLATENIUS ja KNOTT, 1941). Julkaistut tiedot muiden tekijöiden kuin lajikkeen vaikutuksesta perustuvat aistinvaraisiin arvosteluihin tai haihtuvien öljyjen rikkipitoisuuden määrittämiseen eikä

niiden perusteella siten voi tehdä kvantitatiivisia johtopäätöksiä. Kuitenkin ne antavat indikaatioita eri tekijöiden kuten kasvatuspaikan leveysasteen, maalajin, lämpötilan, kosteuden ja tuleentumisasteen sekä varastoinnin vaikutuksesta. Näihin julkaisuihin viitataan lähemmin tulosten tarkastelun yhteydessä.

Sipuleja kuivattaessa tapahtuu merkittäviä aromitappioita, joiden syihin edellä on jo viitattu. Analysoimissaan kaupallisissa kuivasipulipreparaateissa totesivat SCHWIMMER ym. (1964) muodostuvan palorypälehapon kokonaismääräksi 18,6... 51,9  $\mu\text{mol/g}$  kuivaa valmistetta. Arvot vastaavat tuorepainoa kohti laskettuina heikkoa tai keskivahvaa aromia. BERNHARD (1968) totesi kuivauksessa tapahtuvan haihtuvien rikkiyhdisteiden tappion olevan keskimäärin 98 %, disulfidien tappion suuremman kuin 89 %.

## 2. Materiaali ja menetelmät

### 2.1. Sipulimateriaali

Tutkimuksessa käytetty tuore sipulimateriaali oli kokonaisuudessaan tavallista sipulia (*Allium cepa*), ja se oli pääosaltaan kasvatettu seuraavista, Kesko Oy:n Länsi-Hahkialan koetilan lisäämistä lajikkeista ja kannoista:

Pikkuistukassipulit (suvullisesti lisätyt):

- P 1 Rijnsburger (ahvenanmaalainen)
- P 2 Rijnsburger Liva (hollantilainen)
- P 3 Rijnsburger Østergaard (tanskalainen)
- P 4 Stuttgarter Liva
- P 5 Stuttgarter Meteor Liva
- P 6 Stuttgarter Riesen Østergaard
- P 7 Zittauer Oksanen
- P 8 Zittauer Østergaard
- P 9 Rizi Ojo

Ryvässipulit (kasvullisesti lisätyt):

- R 1 Lemi
- R 2 Lännpää
- R 3 Pielisjärvi II
- R 4 Rossi
- R 5 Saari
- R 6 Sammatti
- R 7 Tuupovaara III

Näistä ryvässipulikannat ovat pääosaltaan peräisin AURAN (1963) kokoamasta aineistosta, joita kantoja on edelleen puhdistettu virusvapaiksi ja lisätty Länsi-Hahkialan koetilalla.

Pääosa koemateriaalista kasvatettiin mainitulla koetilalla satokausina 1968 ja 1969, osa kasvatettiin eri sopimusviljelmillä, osa VTT:n elintarvikelaboratoriossa Otaniemessä avoviljelmänä, jota myöhemmin jatkettiin kasvihuoneessa.

Tutkitut kuivatut sipulit olivat kaupallisia näytteitä sekä edellä mainitusta tuoretavarasta pakkauskuivattuja näytteitä.

Koetilalla ja sopimusviljelmillä kasvatetut sipulit esikuivattiin tiloilla korjuun jälkeen noin 30°:n lämpötilassa, kunnes sipulien kaulaosa oli kuivunut kiinni. Laboratoriossa viljeltyt näytteet analysoitiin tuoreina tai esikuivattiin kohdassa 2. 3. mainituissa olosuhteissa. Esikuivatut sipulit varastoitettiin -1°:n lämpötilassa (vaihtelurajat -3... +1°) ja 70... 80 %:n suhteellisessa kosteudessa, joita olosuhteita kirjallisuudessa yleisesti suositetaan ruokasipulin varastointiin.

## 2. 2. Analyttiset menetelmät

### 2. 2. 1. Näytteiden esikäsitely

Kutakin analyysiä varten käsiteltiin kolme sipuliyksilöä, joista ennen analyysiä poistettiin kuivat kuoret sekä uloin osa juuri- ja varsipäästä. Analysointiin käytettiin siten sipulin syötävää osaa, jota yhtä analyysiä varten käytettiin noin 28 g. Kuiva-aineen ja kokonaistypen määritykset suoritettiin suoraan sipulista otetuista näytteistä, muihin määrityksiin käytettiin tislattuun veteen tehtyä homogenaattia.

Homogenaattia varten punnittiin noin 25 g:n painoinen näyte ja se homogenoitiin 100 ml:aan tislattua vettä Virtis-homogenisaattorilla. Suspension annettiin seisoa 30 minuuttia, jonka jälkeen tilavuus täytettiin 200 ml:ksi.

Puolet homogenaatista (100 ml) suodatettiin ja suodoksesta määritettiin palorypälehappo sekä formolityppi. Viimemainitun määrityksen yhteydessä todettiin myös suodoksen pH.

Toinen osa alkuperäistä homogenaattia (100 ml) keitettiin 10 minuutin ajan, suodatettiin ja suodos täytettiin 100 ml:ksi. Suodos kirkastettiin lisäämällä kaliumferrosyanidia ja kuparisulfaattia (WYLER, 1955) ja suodattamalla uudelleen. Kirkastetusta suodoksesta määritettiin pelkistävät sokerit. Osasta tätä suodosta suoritettiin oligo- ja polysakkaridien hydrolysointi suolahapolla minkä jälkeen määritettiin liukoisten hiilihydraattien kokonaismäärä.

### 2. 2. 2. Kuiva-aine

Määritykseen käytettiin n. 2 g:n suuruista näytettä, joka punnituslasissa kuivattiin vakiopainoon 103°:n lämpötilassa. Vakiopaino todettiin mainitun suuruisilla näytteillä saavutettavan kuudessa tunnissa, jota kuivausaikaa käytettiin kaikille näytteille.

### 2. 2. 3. Palorypälehappo

Pääosa määrityksistä suoritettiin SCHWIMMERIN ym. (1960, 1961, 1962) mukaan määrittämällä 2,4-dinitrofenyylihydratsiinin kanssa reagoivien karbo-nyyliyhdisteiden kokonaismäärä. Kustakin näytteestä suoritettiin määrittäminen neljästä eri laimennoksesta, tulosta laskettaessa huomioitiin kaikki määritykset.

Kemiallisen menetelmän tarkistamiseksi suoritettiin osasta näytteitä palorypälehapon määrittäminen entsyymaattisesti perustuen laktaattidehydrogenaasin läsnäollessa tapahtuvaan pelkistyneen nikotiiniamidi-adeniinidinukleotidin (NADH) hapettumiseen. (BOEHRINGER, 1968). Tulokset eivät oleellisesti eronneet kemiallisesti saaduista tuloksista, paitsi kohdan 3. 3. kahdessa tapauksessa, joissa entsyymaattisesti saadut palorypälehappopitoisuudet olivat 20... 25 % korkeampia.

#### 2.2.4. Pelkistävät sokerit ja liukoisten hiilihydraattien kokonaismäärä

Pelkistävien sokerien määrittäminen suoritettiin Bertrand—Mohr—Müller'in titrimetrisellä menetelmällä (BROWNE ja ZERBAN, 1948).

Liukoisten hiilihydraattien kokonaismäärän määrittämiseksi hydrolysoitiin kaliumferrosyanidilla ja kuparisulfaatilla saostaen kirkastettua homogenaattia lisäämällä 20 ml:aan suodosta 2 ml 9,5-M HCl ja inkuboimalla 68 . . . 70°:n lämpötilassa 10 minuutin ajan. Liuos neutraloitiin ja pelkistävät sokerit määritettiin kuten edellä.

#### 2.2.5. Formolityppi

Formolititraus suoritettiin sipulihomogenaatista saadusta kirkastamattomasta suodoksesta. Formaldehydipitoisuus titrauksen alkaessa oli n. 3,5 %, titrauksen loppupisteenä oli pH 9,0.

#### 2.2.6. Kokonaistyyppi

Määrittäminen suoraan sipulista semimikro-Kjeldahl-menetelmällä kolmena rinnakkaismäärittäytystä, näytteen määrän ollessa kussakin 200 . . . 500 mg.

### 2.3. Esikuivaus- ja kuivauskokeet

Esikuivauskokeet suoritettiin tuuletetuissa laboratoriolämpökaapeissa 25, 30 ja 40°:n lämpötiloissa.

Pakkaskuivauskokeet suoritettiin Martin Christ GmbH:n Delta X-pakkaskuivauslaitteella, jonka kapasiteetti on noin 2 kg täyttöö kohti. Osa kuivattavista näytteistä oli etukäteen pakastettu nestemäisellä tyypellä valeden tai antamalla jäätyä -30°:n pakkasvarastossa. Muut kuivatut näytteet saivat jäätyä pakkaskuivauslaitteessa kuivauksen alkuvaiheessa. Kuivaustilan maksimipaine oli 6,7 Pa (0,05 mm Hg), lämmittävän pinnan maksimilämpötila 40°.

## 3. Tulokset ja niiden tarkastelu

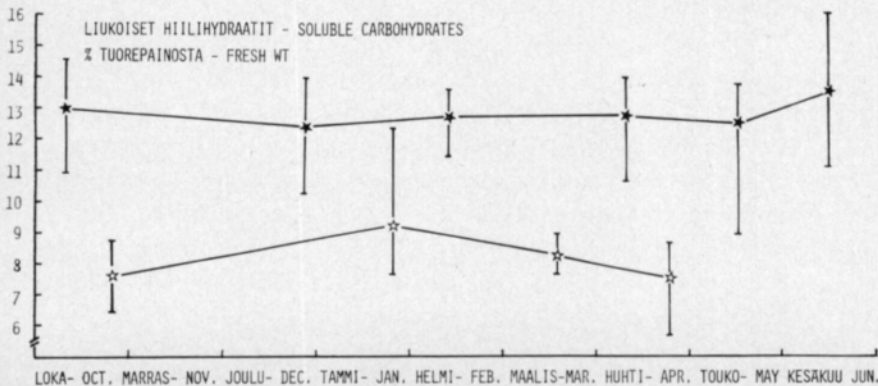
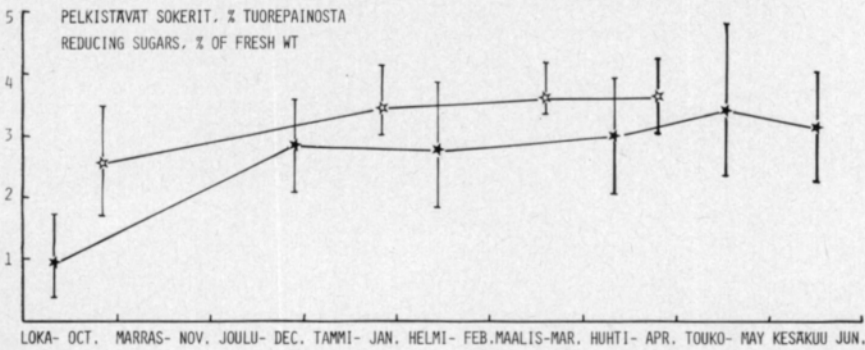
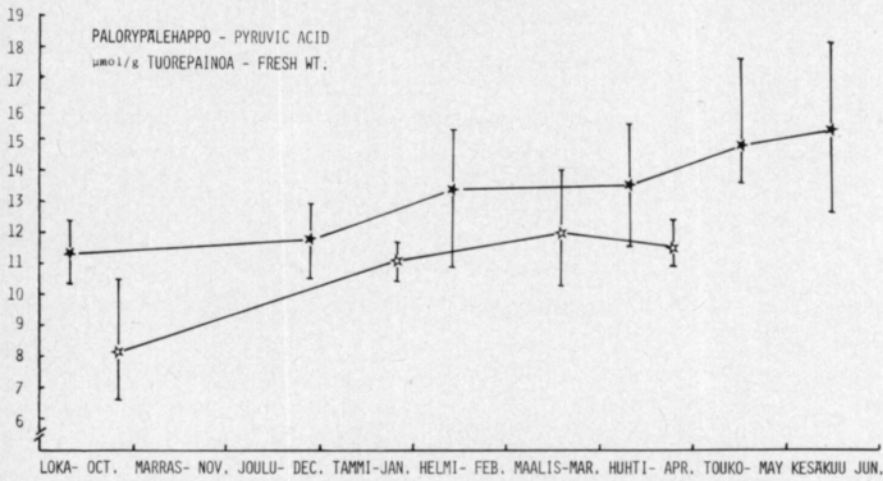
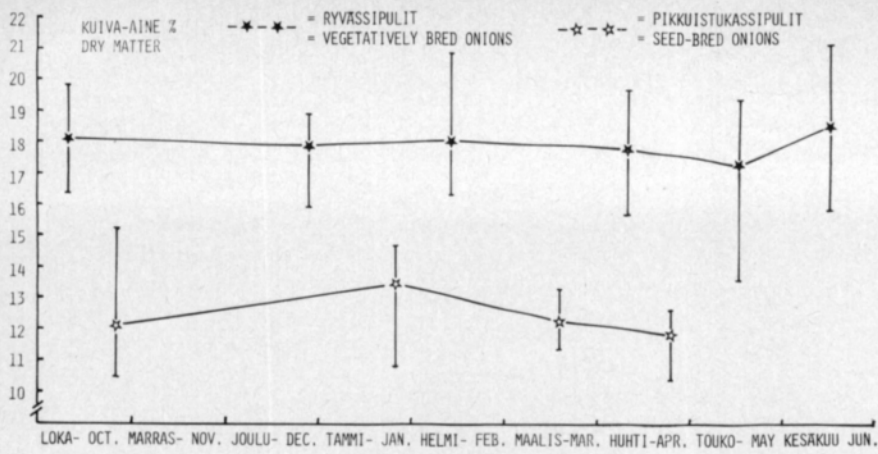
### 3.1. Lajike- ja säilytyskoe

Satokauden 1968 näytteistä, jotka kaikki oli kasvatettu mainitulla koetilalla, suoritettujen analyysien tulokset on esitetty kuvissa 1 . . . 7.

Tutkitut lajikkeet poikkesivat koostumukseltaan toisistaan varsinkin kuiva-aineen, liukoisten hiilihydraattien ja pelkistävien sokerien sekä aromiaineiden (palorypälehapon muodostus) pitoisuuksien suhteen.

Koostumukseltaan selvästi eri ryhmiksi erottuvat pikkuistukas- ja ryväsipulit. Edellisten keskimääräinen kuiva-ainepitoisuus on säilytyksen kestäessä vaihdellut rajoissa 11,9 . . . 13,5 %, ryväsipurien vastaavasti rajoissa 17,4 . . . 18,6 % (kuva 1). Erotus johtuu lähes kokonaan liukoisten hiilihydraattien määrästä, joka ryväsipurilla on korkeampi (kuva 4). Pelkistävien sokerien pitoisuus on sen sijaan ollut pikkuistukassipurilla keskimäärin 0,5 prosenttiyksikköä korkeampi kuin ryväsipurilla.

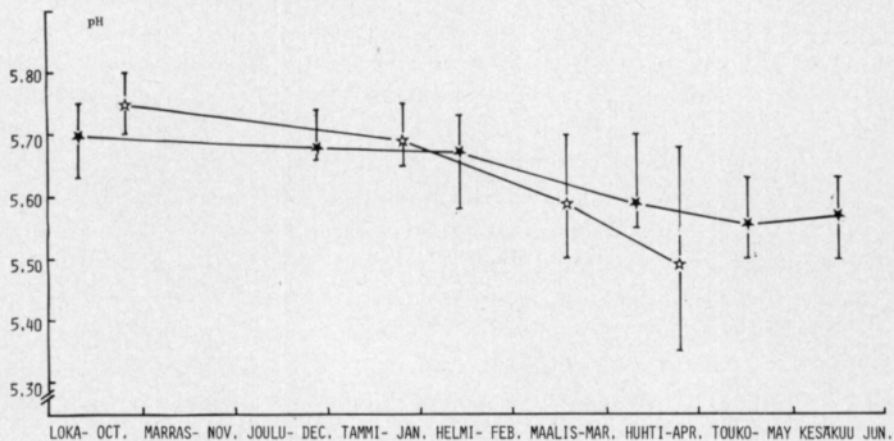
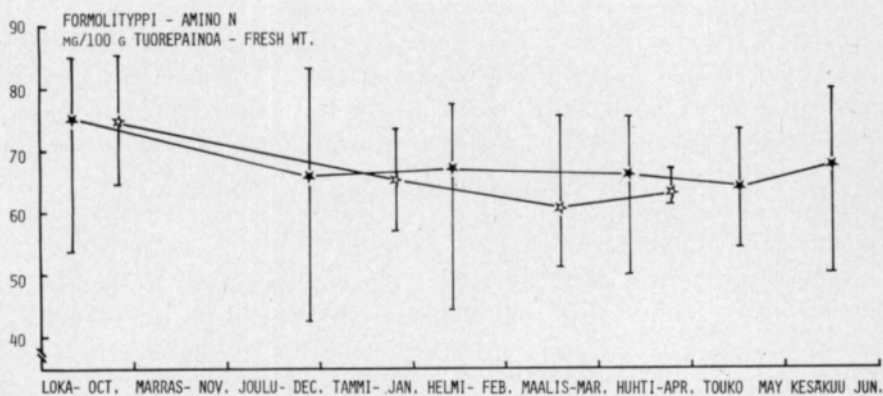
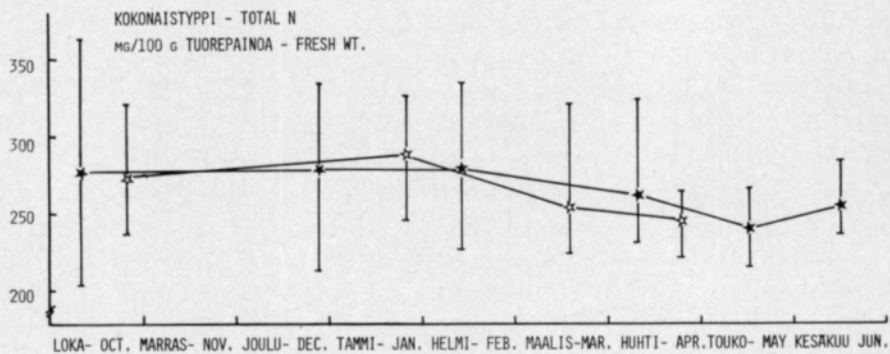
Kuten aistinvaraisten arvostelujen perusteella on ollut odotettavissa, on ryväsipurien aromiaineiden pitoisuus tuorepainosta laskettuna ollut lähes



Kuvat 1...7. Lajikkeen ja säilytysajan vaikutus. Keskiarvot ja vaihtelurajat satokaudelta 1968.

Figures 1...7. Effect of variety and time of storage. Means and ranges from the growth year 1968.





poikkeuksetta korkeampi kuin pikkuistukassipuleilla. Korjuun jälkeen analysoituina on ryvässipulinäytteiden muodostaman palorypälehappopitoisuuden keskiarvo ollut lähes 50 % korkeampi kuin pikkuistukassipuleilla. Säilytyksen kestäessä erotus kuitenkin pienenee, kunnes keväällä jälleen kasvaa pikkuistukassipulien varastointikestävyysajan lähestyessä päättymistään ja makroskooppisesti todettavien silmujen esiintymistiheyden niissä kasvaessa.

Sekä lisäämistavan mukaisina ryhminä että yksityisiä kantoja tarkasteltaessa on myös havaittavissa korrelaatio aromiaineiden pitoisuuden ja liukoisten hiilihydraattien pitoisuuden välillä, kuitenkin siten, että varastoinnin kestäessä aromiaineiden pitoisuus kasvaa, liukoisten hiilihydraattien pitoisuus pysyy lähes muuttumattomana ja pelkistävien sokerien pitoisuus kohoaa lähes analogisesti aromiaineiden pitoisuuden kanssa. Korkea kuiva-aineen, liukoisten hiilihydraattien ja aromiaineiden pitoisuus eivät liity yksinomaan ryvässipuleihin, vaan myös pikkuistukassipuleissa on todettu yksi kanta (P 6), jolla on nämä ominaisuudet. Vastaavan korrelaation haihtuvien rikkiyhdisteiden pitoisuuden ja kuiva-ainepitoisuuden välillä ovat todenneet myös PLATENIUS ja KNOTT (1941) sekä aistinvaraisesti JONES ja BISSON (1934).

Pienen aromiaineiden pitoisuuteen liittyä erällä kannoilla (P 9 ja R 3) matala kokonaistypen ja formolitypen taso. Aromiaineiden muodostuminen näyttää siten olevan yhteydessä sekä hiilihydraatti- että valkuaisainemetaboliaan. Tulosten mukaan on todennäköistä, että useimmissa tapauksissa on koeolosuhteissa ollut aromiaineiden prekursorien muodostumista rajoittavana tekijänä hiilihydraattimetaboliaan liittyvä reaktio, mahdollisesti alkyyliryhmän muodostuminen tämän metabolian kautta. Kantojen P 9 ja R 3 tapauksissa näyttää todennäköiseltä, että rajoittavana tekijänä on vastaavasti ollut valkuaisainemetabolia, mahdollisesti kysteiinin syntetisoituminen tai sen vapautuminen valkuaisaineista.

Satokauden 1969 tuloksissa (taulukko 1) ovat ryvässipuleilla todetut liukoisten hiilihydraattien pitoisuudet korjuun jälkeen määritettyinä yllättävän yhtäpitävät samojen kantojen edellisenä vuonna antamien tulosten kanssa. Muodostuneen palorypälehapon pitoisuus on sen sijaan kaikilla näillä ollut alempi kuin edellisenä vuonna. Koska myös formolitypen pitoisuudet ja pH ovat vastaavasti alemmat aikaisempaan vuoteen verrattuna, näyttää mahdolliselta, että tämän satokauden näytteissä aromipreksurien muodostusta on rajoittanut valkuaisaine- tai aminohappometabolia, ja että tämä on todennäköisesti johtunut pH:n alemmasta tasosta. Pikkuistukassipulinäytteiden pH:ssa on tasoero edelliseen vuoteen verrattuna vielä suurempi, mutta muutos formolitypessä saman suuruinen kuin ryvässipuleilla. Kannalla P 4 tätä on seurannut myös muodostuneen palorypälehapon pitoisuuden aleneminen, kuten ryvässipulikannoilla. Sen sijaan kannalla P 2 ei palorypälehapossa ole muutosta edelliseen vuoteen verrattuna. Tämä on todennäköisesti johtunut tällä kannalla edellistä vuotta huomattavasti korkeammasta liukoisten hiilihydraattien ja pelkistävien sokerien pitoisuudesta.

Palorypälehapoa muodostavien aineiden määrän kohoaminen  $-1^{\circ}\text{C}$ :n lämpötilassa tapahtuneen säilytyksen kestäessä on analoginen PLATENIUKSEN ja KNOTTIN (1941) havaintojen kanssa haihtuvien rikkiyhdisteiden määrän kohoamisesta  $33^{\circ}\text{F}$ :n ( $+0.6^{\circ}\text{C}$ :n) lämpötilassa varastoitaessa.

Taulukko 1. Lajikekohtaiset tulokset satokauden 1969 näytteistä.  
 Table 1. Analytical results of the varieties grown in 1969.

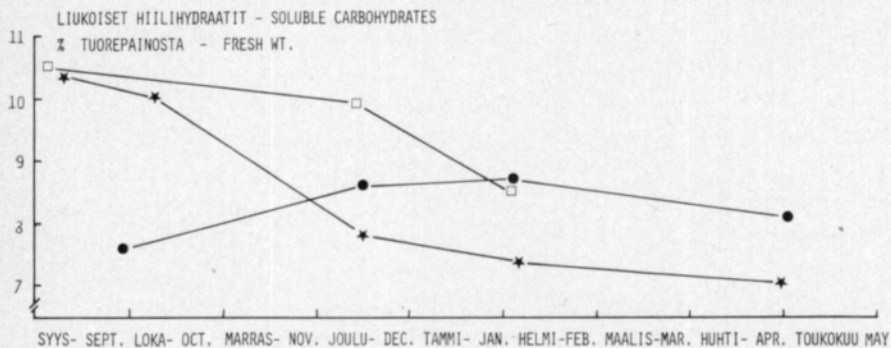
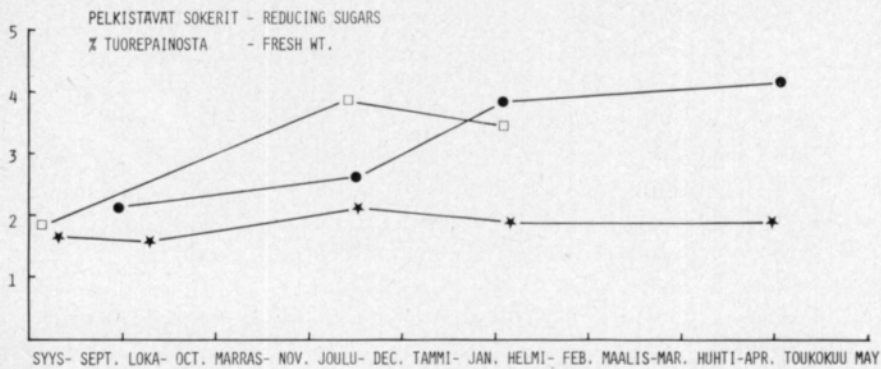
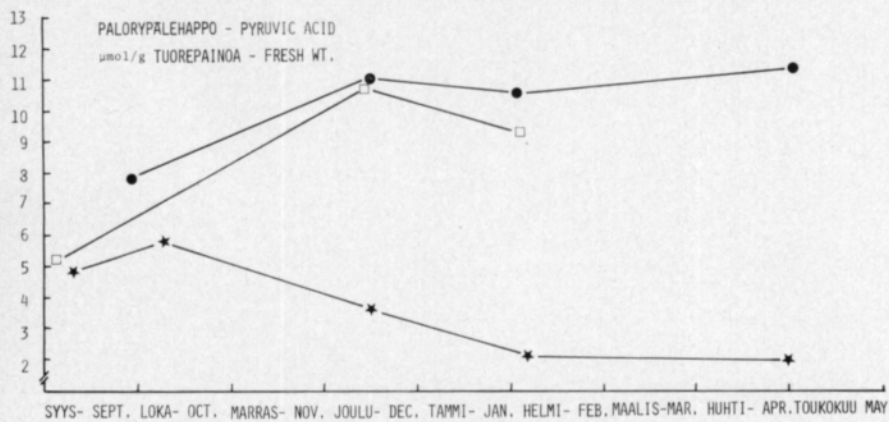
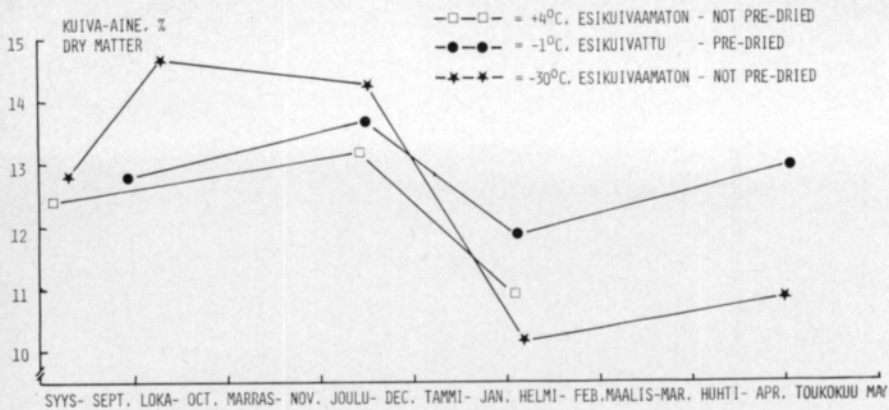
Kanta Variety	Kuiva-aine Dry matter %	Palorypäleh. Pyruvic acid $\mu\text{mol/g}$ tuorep. fresh wt.	Pelkist. sokerit Reducing sugars % tuorep. — fresh wt.	Liuk. hiilihydr. Soluble carbohydrate. % tuorep. — fresh wt.	Formolityppi Amino nitrogen mg/100 g tuorep. fresh wt.	Kokonaistyyppi Total nitrogen mg/100 g tuorep. fresh wt.	pH
Ryvässipulit — Vegetatively bred onions							
R 2 .....	20.0	8.39	0.27	13.6	69.6	207	5.57
R 3 .....	17.6	9.36	0.68	12.4	59.3	240	5.52
R 4 .....	20.4	8.79	0.57	13.0	66.0	215	5.62
R 6 .....	16.8	10.00	0.57	11.2	72.7	236	5.52
R 7 .....	17.3	9.71	0.71	13.3	54.8	254	5.65
$\bar{x}$ .....	18.4	9.29	0.56	12.7	64.5	230	5.58
Pistosipulit — Seed-bred onions							
P 1 .....	11.9	8.77	4.07	7.48	53.5	210	5.72
P 2 .....	12.0	8.32	3.21	8.29	51.6	210	5.45
P 4 .....	14.3	7.64	1.58	9.54	65.7	262	5.39
P 5 .....	13.8	8.30	3.57	9.58	52.3	216	5.72
$\bar{x}$ .....	13.0	8.26	3.11	8.72	55.8	224	5.57

### 3. 2. Säilytysolosuhteiden vaikutus

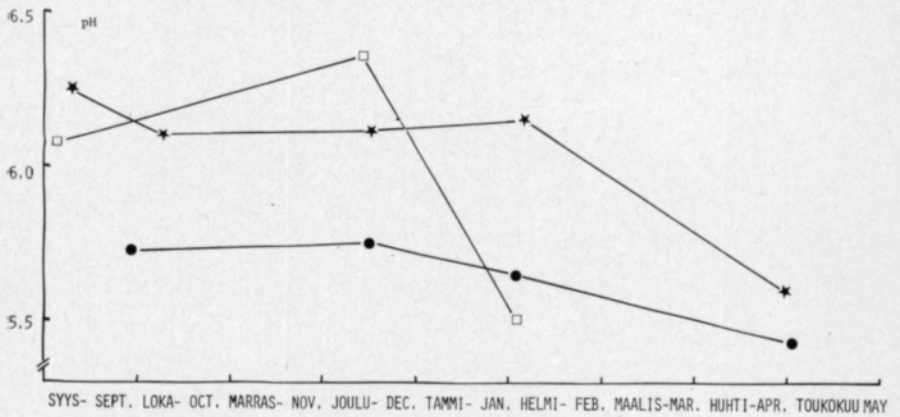
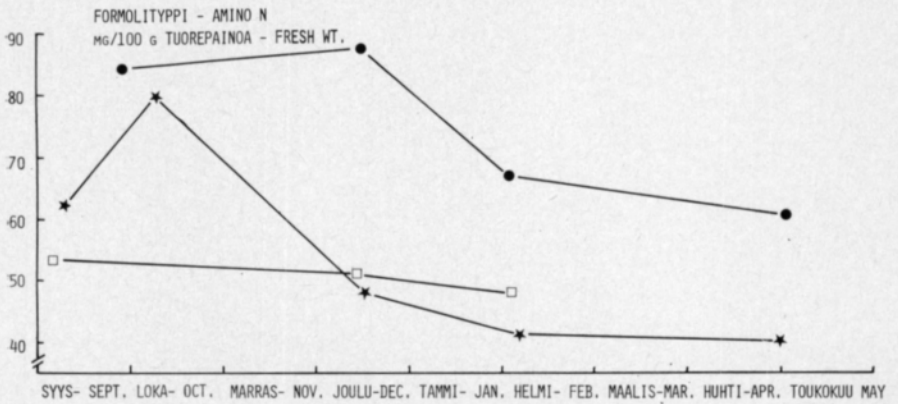
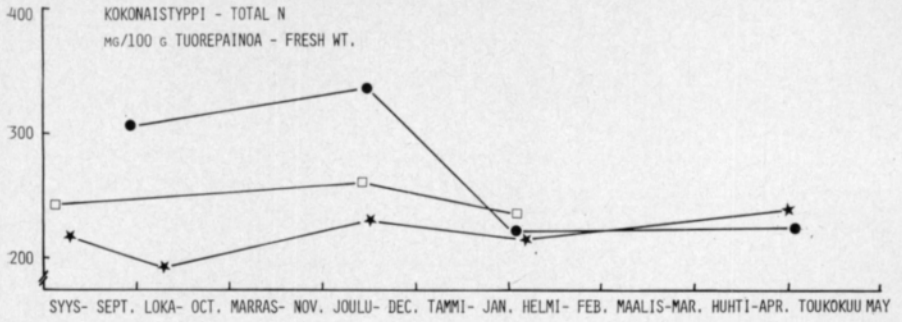
Materiaalina käytettiin satokauden 1968 viljelystä koetilalla saatuja kannan P 9 sipuleja. Osa näistä pakastettiin nestetyppellä valemalla välittömästi pellost nostamisen jälkeen ja säilytettiin tämän jälkeen  $-30^{\circ}$ :n lämpötilassa. Toinen osa säilytettiin esikuivaamattomana  $+4^{\circ}$ :n lämpötilassa, kolmas erä esikuivattiin  $+30^{\circ}$ :n lämpötilassa ja säilytettiin tämän jälkeen  $-1^{\circ}$ :n lämpötilassa ja 70...80 %:n suhteellisessa kosteudessa. Analyysien tulokset on esitetty kuvissa 8...14. Tuloksista todetaan seuraavaa:

Pakastetun erän kuiva-ainepitoisuudessa on säilytyksen kestäessä tapahtunut yllättävän suuria muutoksia ottaen huomioon matalan säilytyslämpötilan. Näitä muutoksia seuraavat osittain muutokset liukoisten hiilihydraattien pitoisuudessa. Muodostuvan palorypälehapon pitoisuus on korjuuhetkellä ollut pieni, kohonnut 20 %:lla kuukauden kuluessa, mutta tämän jälkeen laskenut. Palorypälehapon pitoisuuden kanssa analogisesti muuttuu formolityypin pitoisuus. Tulokset osoittavat, että nestetyppipakastuksessa ja sitä seuranneessa varastoinnissa aromiprekursoria hajoittavat entyymit eivät ole inaktivoituneet ainakaan täysin kuten SCHWIMMERIN ja GUADAGNIN (1968) tutkimissa kaupallisissa pakastetuissa sipuleissa, joskin osittainen inaktivoituminen on ollut mahdollista. Esikuivaamattomassa ja pakastetussa sipulissa homogenaatin pH on ollut epätavallisen korkea, joka osittain saattaa olla syynä matalaan formolityppi- ja palorypälehappopitoisuuteen.

Edellisen koesarjan mukaisesti seuraavat  $-1^{\circ}$ :ssa ja  $+4^{\circ}$ :ssa säilytettyjen erien palorypälehappopitoisuudet pelkistävien sokerien pitoisuudessa tapah-



Kuvat 8...14. Säilytysolosuhteiden vaikutus.  
Figures 8...14. Effect of storage conditions.



tuvia muutoksia. Valkuaisaine- ja aminohappometabolia ei näytä muodostuvan rajoittavaksi tekijäksi edes +4°:ssa säilytetyille erälle, jossa formolitypen taso on muihin eriin ja kohdan 3.1. eriin verrattuna matala.

### 3.3. Maalajin ja sääsuhteiden vaikutus

Satokautena 1969 viljeltiin kantaa R 1 Hauholla kolmella eri tilalla, joiden maalajit poikkesivat toisistaan. Ravinnepitoisuudet ja pH analysoitiin edellisenä syksynä ja niissä todettuja eroja tasoitettiin väkilannoituksella. Kasvatulosuhteet ja sipulien analysoinnissa saadut tulokset on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Maalajin ja lannoituksen vaikutus sipulin koostumukseen. Satokausi 1969, paikkakunta Hauho. Lajike ja kanta: R 1.

Table 2. Effect of soil and fertilization on the composition of onions. Growth year 1969. Place: Hauho. Finland. Variety: R 1 (vegetatively bred).

	Maalaji		
	Soil type		
	Hieno hieta	Hieve	Multamaa
	<i>Fine sand</i>	<i>Sand + Clay</i>	<i>Garden soil</i>
Maaperäanalyysi — <i>Start values of soil</i>			
pH .....	6.4	5.6	6.0
Ca, mg/l .....	2 000	1 550	2 300
K, mg/l .....	215	245	190
P, mg/l .....	30	10	10
Lannoitus s. 1968 — <i>Fertilization, autumn 1968</i>			
dolomiittikalkkia — <i>dolomite</i> , kg/m <sup>2</sup> .....	0.40	0.60	0.40
PK-lannosta — <i>P + K fertilizer</i> , kg/m <sup>2</sup> ...	0.15	0.20	0.20
Lannoitus k. 1969 — <i>Fertilization spring 1969</i>			
kloorivap. Y-lannos — <i>chlorine-free</i>			
general fertilizer, kg/m <sup>2</sup> .....	0.10	0.10	0.10
Sipulien analyysitulokset — <i>Analytical results of onions</i>			
Kuiva-aine — <i>Dry matter</i> , % .....	19.0	21.4	20.6
vaihteluväli — <i>range</i> .....	18.7—19.5	21.0—21.8	20.3—20.9
Palorypäleh. — <i>Pyruvic acid</i>			
μmol/g tuorep. — <i>fresh wt.</i>			
kemiall. määr. — <i>chem. detn.</i> .....	8.64	8.51	8.59
vaihteluväli — <i>range</i> .....	6.87—10.9	6.89—9.95	8.03—9.17
entsyymaattisesti — <i>enzymatically</i> .....	10.7	10.6	9.19
Pelkist. sokerit — <i>Reducing sugars</i>			
% tuorepain. — <i>fresh wt.</i> .....	1.35	1.61	1.37
Liuk. hiilihydr. — <i>Soluble carbohydr.</i>			
% tuorepain. — <i>fresh wt.</i> .....	14.2	16.0	15.1
Formolityppi — <i>Amino nitrogen</i>			
mg/100 g tuorep. — <i>fresh wt.</i> .....	84.6	69.0	63.4
Kokonaistyyppi — <i>Total nitrogen</i>			
mg/100 g tuorep. — <i>fresh wt.</i> .....	216	222	230
pH .....	5.71	5.68	5.69

Viljelyerien kuiva-aineessa todettu ero on myös tilastollisesti merkittävä, kuten ilmenee rinnakkaiskokeiden antamien tulosten hajonnasta. Kuiva-ainepitoisuudessa olevat erot ovat lähes samansuuruisina todettavissa myös liukoisten hiilihydraattien pitoisuuksissa. Kuiva-ainepitoisuuden kannalta tarkastettuna on edullisin maalaji näistä ollut kesän 1969 sääsuhteiden vallitessa hieve, mutta ravinneanalyysien epätäydellisyydestä johtuen tuloksia on pidettävä ainoastaan orientoivina.

Muodostuvan palorypälehapon pitoisuuksissa ei ole tilastollisesti merkittävää eroa ja rinnakkaiskokeiden välinen hajonta näissä arvoissa on ollut sipuliyksilöiden välisille eroille tavanomaista luokkaa. Tulos poikkeaa PLATENIUSKSEN ja KNOTTIN (1941) saamista tuloksista, joissa turvemaassa viljeltyjen sipulien haihtuvan rikin määrä oli kaksinkertainen hiekkamaassa viljeltyyn verrattuna. Myös hiekkamulta antoi 25...50 % korkeamman haihtuvan rikin pitoisuuden kuin hiekkamaa.

Verrattaessa analyysiarvoja kohdassa 3.1. esitettyihin tuloksiin voidaan todeta, että taulukon n:o 2 mukaiset palorypälehapon arvot ovat 24 % alempia kuin edellisenä vuonna samalla paikkakunnalla olevalla koetilalla samalla kannalla saadut tulokset. Samoin on todettavissa kokonaistypen määrässä oleva ero, taulukossa n:o 2 esitetyt vuoden 1969 tulokset ovat noin 27 % pienempiä kuin vuoden 1968 tulokset. Koska hiilihydraattien määrät ovat olleet lajikkeella aikaisemmin havaittuihin arvoihin nähden korkeita, on ilmeistä, että aminohappo- ja valkuaisainemetabolia on ollut aromiaineiden synteesiä rajoittavana tekijänä tässäkin tapauksessa. Koska sipulihomogenaatin pH:ssa ei ole oleellista eroa vuoden 1968 tuloksiin, näyttää todennäköiseltä, että poikkeuksellisen lämpimät ja kuivat sääsuhteet ovat heikentäneet aminohappojen ja aromiprekursorien synteesiä.

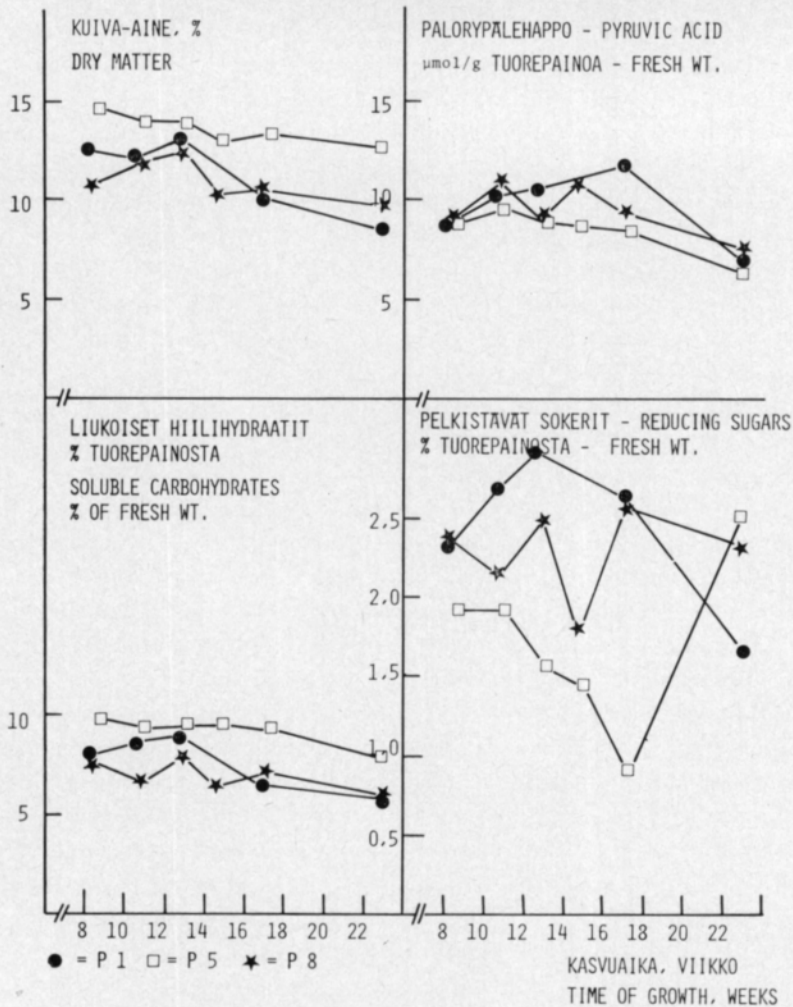
Vertailuna todettakoon, että PLATENIUS ja KNOTT (1941) totesivat keinokastelun heikentävän 4...18 % haihtuvan rikin pitoisuutta ja kasvatuslämpötilan nousun kohottavan rikin pitoisuutta. Tulosten ristiriitaisuus johtunee rajoittavan tekijän erilaisuudesta kummassakin tapauksessa.

#### *3.4. Tuleentumisasteen vaikutus*

Kasvukautena 1969 viljeltiin kantoja P 1, P 5 ja P 8 ulkolavaviljelynä turvehiekkamultaseoksessa VTT:n elintarvikelaboratoriossa Otaniemessä. Istutukset suoritettiin mahdollisimman tasakokoisilla pikkuistukassipuleilla 1969-06-18 ja lavoja kasteltiin tarvittaessa. Sääsuhteiden muuttuttua syksyllä sateisiksi ja koleiksi viljelyt siirrettiin kasvihuoneeseen, jossa niitä jatkettiin myös tuleentumisvaiheen saavuttamisen jälkeen. Ensimmäiset analyysit suoritettiin noin kahdeksan viikon kuluttua istutuksesta, tämän jäkeen noin kahden viikon väliajoin. Tulokset on esitetty kuvassa 15.

Koska eri yksilöiden tuleentuminen tapahtui eri aikoina, ei täsmällistä tuleentumishetkeä voitu määrittää viljelmille kokonaisuudessaan vaan havainnot tehtiin kustakin yksilöstä.

Tulosten mukaan kuiva-ainepitoisuuden maksimitaso on saavutettu tai saavutetaan koeolosuhteissa 8...12 viikon viljelyn jälkeen. Palorypälehapon tasossa on kahdella kannalla todettavissa tämän jälkeen vielä nousua, ja kaikilla kannoilla on selvästi todettava palorypälehapon tason lasku jatkettaessa



Kuva 15. Tuleentumisasteen vaikutus.  
 Fig. 15. Effect of maturity.

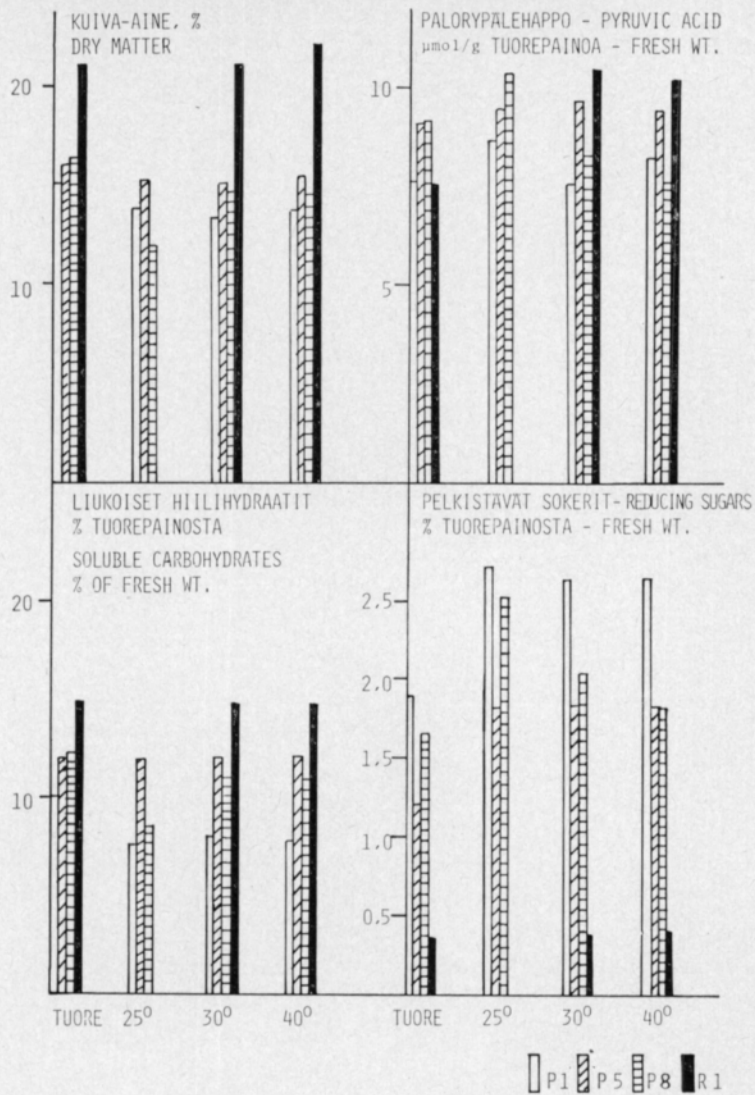
viljelyä tuleentumisen jälkeen. Myös aikaisempien tutkijoiden havainnot ovat osoittaneet, että aromiaineiden (haihtuvien rikkiyhdisteiden) määrä kohoaa tuleentumishetkeen asti (PLATENIUS ja KNOTT, 1936).

### 3.5. Esikuivauksen vaikutus

Aromin kehittymisen kannalta edullisimpien esikuivausolosuhteiden löytämiseksi kuivattiin laboratoriossa viljeltyjä pikkuistukassipuleja kannoista P 1, P 5 ja P 8 välittömästi kasvualustasta nostamisen jälkeen 25, 30 ja 40°:n lämpötiloissa. Tulokset on esitetty kuvissa 16 ja 17.

Kaikissa kokeiluissa lämpötiloissa ja kaikilla kokeiluilla lajikkeilla esikuivaus on kohottanut muodostuvan palorypälehapon pitoisuutta. Optimilämpötila palorypälehapetta muodostavien aromiaineiden syntymiselle on eri lajikkeilla ollut erilainen, joskin on todettava, että kuivausajan optimi eri lämpötiloissa ei ilmeisesti ole sama.



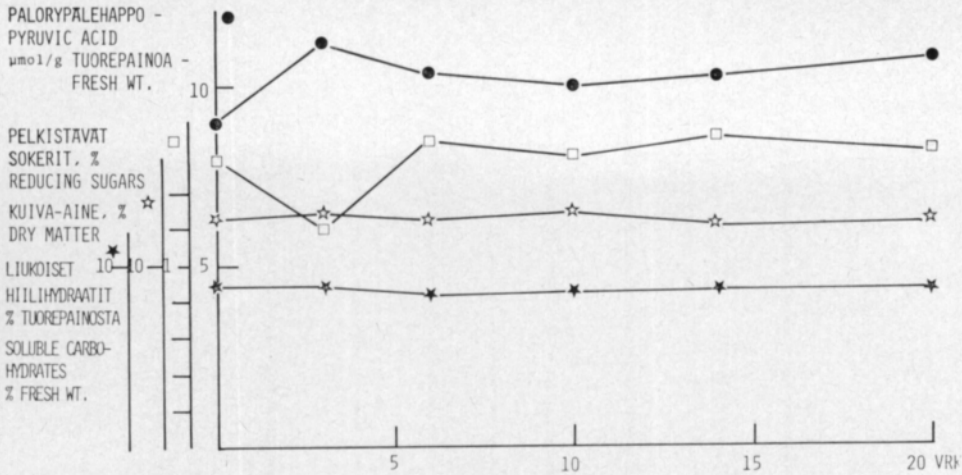


Kuva 16. Esikuivauslämpötilan vaikutus.

Fig. 16. Effect of the temperature of pre-drying.

Pikkuistukassipulikannoilla P 1 ja P 8 on todettavissa kaikissa kuivauslämpötiloissa merkittävä kuiva-ainetappio, ilmeisesti seurauksena vilkastuneesta hengitystoiminnasta. Vastaavasti on havaittavissa liukoisten hiilihydraattien kokonaismäärän aleneminen ja pelkistävien sokerien pitoisuuden kohoaminen. Palorypälehapon pitoisuudessa tapahtuvat muutokset ovat seuranneet pikkuistukassipuleissa pelkistävien sokerien pitoisuuden muutoksia.

Lämpökäsittely ja vilkastunut hiilihydrattimetabolia ei kuitenkaan johtanut merkittävään palorypälehapon akkumuloitumiseen sipuliin ennen arominmuodostusreaktiota. Tämä todettiin kannan P 8 25 ja 30°:n lämpötiloissa käsittelyistä näytteistä määrittämällä niistä palorypälehapon pitoisuudet, kun



Kuva 17. Esikuivauksen pituuden vaikutus. Kuivauslämpötila 30° C, lajike P 5.  
 Fig. 17. Effect of the length of pre-drying. Temperature 30° C, variety P 5 (seed-bred).

entsyymit tätä ennen oli inaktivoitu happamassa reaktiossa MAKOWERIN (1960) mukaan. Palorypälehapon pitoisuudet ennen entsyymireaktiota olivat näissä näytteissä 0.64 ja 0.97  $\mu\text{mol/g}$  tuoreainetta eli 6.2 ja 11.6 % entyymi-reaktion jälkeen todetuista palorypälehapon kokonaismääristä.

Vastaavia havaintoja kokonaishiilihydraattimäärän vähenemisestä ja monosakkaridien määrän kohoamisesta 15...22 ja 26 °n lämpötiloissa varastoitaessa ovat esittäneet liettualaiset (KUZMIENE, 1962) ja tsekkiläiset (HRDLICKA ja JANICEK, 1964) tutkijat. Näissä tutkimuksissa on kuitenkin todettu samanaikaisesti tapahtuvan vain merkityksetöntä muutosta aromipitoisten öljyjen määrässä (KUZMIENE, 1962) sekä kysteiinin ja disulfidien määrän vähenemistä (HRDLICKA ja JANICEK, 1964, HRDLICKA ym. 1964).

Ryvässipulikannalla R 1 on lämpökäsittely aiheuttanut voimakkaan palorypälehapon muodostuksen kohoamisen. Tällä kannalla ei päinvastoin kuin pikkuistukassipulikannoilla, ole havaittavissa muutoksia liukoisten hiilihydraattien eikä pelkistävien sokerien määrässä. Merkittävänä erona pikkuistukassipuleihin on myös pelkistävien sokerien pieni pitoisuus. Myöskään kuiva-ainetappioita ei lämpökäsittelyn aikana tapahdu. Tulosten perusteella on ilmeistä, että aromiprekursorin muodostuksen rajoittavana tekijänä tässä tapauksessa ei ole ollut hiilihydraattimetabolia, vaan todennäköisesti valkuaisaine- ja aminohappometabolia, jota sitäkin lämpökäsittely on edistänyt ilmeisesti katabolisesti.

Arominmuodostuksen kannalta katsoen on lyhyt kuivausaika edullinen, koska palorypälehapon muodostuksen maksimi saavutetaan jo kuivauksen alkuvaiheessa (kuva 17). Samanaikaisesti tapahtuu ohimenevänä laskua pelkistävien sokerien pitoisuudessa, jälleen osoituksena hiilihydraattimetabolian ja aromiprekursorin muodostumisen välisestä yhteydestä.

### 3.6. Kaupallisten kuivasipulien aromipitoisuus

Kaupallisista näytteistä todettiin muodostuvan hydratoinnin ja homogenoinnin jälkeen seuraavat palorypälehappopitoisuudet:

	$\mu\text{mol}$ palorypälehappoa/ g kuiva-ainetta
USSR II .....	46.9
Lökpulver, Culinar/Stange, Ruotsi .....	46.5
USSR I .....	46.5
Unkarilainen .....	43.5
Plumrose (pakkaskuivattu), Tanska ....	40.5
Mix (pakkaaja), Suomi .....	24.6
Lökpulver S, Culinar/Stange, Ruotsi ...	22.6
USA .....	20.4

Vertailuna todettakoon, että edellä esitetyssä aineistossa on ryvässipulien muodostama palorypälehappomäärä kuiva-ainegrammaa kohti ollut 63... 85  $\mu\text{mol}$ , pikkuistukassipuleilla vastaavasti 67... 89  $\mu\text{mol}$ . Tulokset osoittavat siten, että kaupallisten kuivavalmisteiden raaka-aine on ollut aromipitoisuudeltaan heikompaa tai prosesseissa on tapahtunut merkittäviä aromitappioita.

### 3.7. Pakkauskuivauskokeet

Edellä mainituista viljelykokeista sekä kaupallisista näytteistä saadun tuoreen sipulimateriaalin pakkauskuivauskokeissa tutkittiin kuivatusta edeltävän käsittelyn vaikutusta aromin säilymiseen.

Kuivattavan tuoreen materiaalin muodostaman palorypälehapon määrä vaihteli rajoissa 56.9... 118.4  $\mu\text{mol/g}$  kuiva-ainetta.

Koska voimakkaita aromitappioita on aikaisemmin todettu syntyvän solumurskautuessa (STEPHENSON 1949), suoritettiin sipulien paloittelu välttämättä murskautumista mahdollisimman tarkoin. Kuivumisen nopeuttamiseksi osoitettiin kuitenkin välttämättömäksi suorittaa sipulien leikkaaminen kohtisuoraan pystyakselia vastaan alle 6 mm:n vahvaisiksi renkaiksi tai näistä paloitteluiksi kuutioiksi. Suorittamalla tämän jälkeen viivytyksettä pakkaskuivaus päästiin parhaissa tapauksissa yli 95 %:een aromin säilymiseen.

Kuivausta edeltävän paloitellun materiaalin pakastamisen nestetyypellä todettiin heikentävän muodostuvan palorypälehapon määrää useimmissa tapauksissa, tämä heikkeneminen oli tutkituissa tapauksissa kuitenkin enintään 13 %.

Aromiaineiden ja -prekursorien säilyminen esikäsitteilyjen ja kuivauksen aikana oli kaikki kuivatut näytteet huomioonottaen keskimäärin 85.7 % tuoreen materiaalin muodostaman palorypälehapon määrästä. Tutkituista 30 eri tavoin käsitellystä näytteestä ainoastaan kolmessa palorypälehapon muodostus oli alle 65 % tuoremateriaalin vastaavasta määrästä. Muutamissa tapauksissa kuivauksen jälkeen todetut muodostuvan palorypälehapon määrät olivat korkeampia kuin tuoremateriaalissa, joka saattaa myös johtua sipuliyksilöiden koostumuksessa olleista vaihteluista. Kuivatusta materiaalista muodostuvan palorypälehapon määrät vaihtelivat koko aineistossa rajoissa 34.8... 134.1  $\mu\text{mol/g}$  kuiva-ainetta.

Pakkaskuivattujen näytteiden muodostaman palorypälehapon määrän todettiin säilyvän muuttumattomana säilytettäessä näytteitä eksikaattorissa huoneenlämpötilassa kahden kuukauden ajan. Myöskään aistinvaraisesti ei voitu todeta pistävän aromin muodostuksen heikkenemistä.

#### 4. Yhteenveto ja johtopäätökset

Tutkittu kotimainen sipulimateriaali todettiin aromin voimakkuudelta keskivahvaksi tai vahvaksi amerikkalaisen aineiston mukaisesti arvosteltuna. Kasvullisesti lisättyjen kantojen eli ryvässipulien aromi oli keskimäärin noin 50 % voimakkaampi kuin kotimaassa viljeltyjen suvullisesti lisättyjen eli pikkuistukassipulien aromi tuorepainon mukaan laskettuna. Kuitenkin myös pikkuistukassipulien joukossa on voimakasaromisia kantoja.

Myös kuiva-ainepitoisuus oli ryvässipuleissa noin 50 % korkeampi kuin pikkuistukassipuleissa ja kohosi eräissä tapauksissa yli 20 prosenttiyksikön ylittäen siten kirjallisuudessa esitetyt sipulin kuiva-ainepitoisuuden vaihtelurajat. Korkeaan kuiva-ainepitoisuuteen liittyi yleensä voimakas arominmuodostus tuorepainoa kohti laskettuna, mutta korkeimmat aromipitoisuudet kuiva-aineen painoyksikköä kohti todettiin yleensä pikkuistukassipuleilla. Huomattavimmat erot näiden kahden sipuliryhmän koostumuksessa olivat ryvässipulien korkeampi liukoisten hiilihydraattien pitoisuus ja pikkuistukasipulien korkeampi pelkistävien sokerien pitoisuus.

Aromiaineiden muodostumisen todettiin olevan useimmissa tapauksissa korrelaatiossa hiilihydraattiainenvaihduntaan, muutosten muodostuvan palorypälehapon määrissä seurattessa tavallisesti muutoksia pelkistävässä sokerissa. Eräissä tapauksissa todettiin kuitenkin aminohappo- ja valkuaisainemetabolian olevan ilmeisenä aromiaineiden muodotumista rajoittavana tekijänä. Keskimääräisestä tasosta alas- tai ylöspäin poikkeavaa pH-arvoa seurasi keskimääräistä alempi vapaan aminotyypin määrä ja useimmissa tapauksissa myös heikentynyt arominmuodostus.

Aromin muodostuksen voimakkuuden todettiin kasvavan varastoitaessa sekä esikuivauksessa, viimeksi mainittu aiheutti kuitenkin eräillä lajikkeilla samalla huomattavia kuiva-ainetappioita. Aromin muodostusta todettiin voitavan kohottaa esikuivauksen lämpötila-aikavalinnalla.

Edelleen on tutkittu maalajin, tuleentumisasteen, sääsuhteiden ja varastointiolosuhteiden vaikutusta sipulin koostumukseen ja aromin voimakkuuteen.

Laboratoriomittakaavassa suoritetuissa pakkaskuivauskokeissa saatiin välityksi esikäsitellyssä ja kuivauksessa tapahtuvat aromiaineiden ja niitä muodostavien aineiden tappiot siinä määrin, että aromin säilyminen oli keskimäärin 85.7 % tuoreen materiaalin aromin voimakkuudesta ja parhaalla erillä vastaavasti yli 95 %. Kuivattujen erien aromin voimakkuus on ollut keskimäärin lähes kaksinkertainen parhaisiin markkinoilla oleviin valmistisiin verrattuna ja voimakkaimmalla erällä kolminkertainen.

Korkean kuiva-ainepitoisuuden ja korkean aromipitoisuuden johdosta näyttää tutkittu kotimainen sipulimateriaali useiden kantojen osalta kilpailukykyiseltä kuivasipulin valmistuksen raaka-aineeksi. Koska aromin voimakkuus kohoaa varastoitaessa, ja ryvässipulin todettiin säilyvän  $-1^{\circ}$ :n varastoinnissa keväaseen ilman mainittavia varastointitappioita, on valmistuksen ajoittaminen ympärivuotiseksi mahdollista, joka parantaa pakkaskuivauslaitteiden taloudellisia käyttömahdollisuuksia.

## Tiivistelmä

Yhdeksästä pikkuistukassipuli- ja seitsemästä ryvässipulikannasta määritettiin välittömästi korjuun ja esikuivatuksen jälkeen sekä tämän jälkeen kuukausittain kuiva-ainepitoisuus, aromin voimakkuutta osoittava murskatessa muodostuva palorypälehappo, liukoiset hiilihydraatit, pelkistävät sokerit, kokonaistyyppi, aminotyyppi (formolityppi) sekä pH. Kuiva-ainepitoisuus vaihteli pikkuistukassipuleilla rajoissa 11,9...13,5 %, ryvässipuleilla rajoissa 17,4...18,6 %. Erotus johtui lähes kokonaan liukoisten hiilihydraattien määrästä. Pelkistävien sokerien pitoisuus oli pikkuistukassipuleilla keskimäärin 0,5 %-yksikköä korkeampi kuin ryvässipuleilla. Palorypälehappopitoisuus oli ryvässipuleilla lähes poikkeuksetta korkeampi tuorepainoa kohti laskettuna. Korjuun jälkeen oli ryvässipulinäytteiden palorypälehappopitoisuuden keskiarvo lähes 50 % korkeampi kuin pikkuistukassipulien. Säilytyksen kestäessä palorypälehappopitoisuus kohosi kummallakin ryhmällä, ja ryhmien välinen ero pieni. Palorypälehappopitoisuus oli korrelaatiossa kuiva-ainepitoisuuteen, lisäksi osassa näytteitä pelkistävien sokerien pitoisuuteen, osassa näytteitä aminotyyppiin.

Viljelyn kestäessä kohosi palorypälehapon taso tuleentumiseen asti, ja laski tämän jälkeen. Eri lajikkeilla saavutettiin maksimikohta eri aikoina.

Esikuivaus kohotti palorypälehapon pitoisuutta, eri lajikkeilla saavutettiin maksimi eri lämpötiloissa. Kahdella pikkuistukassipulikannalla todettiin esikuivauksen johtavan merkittävään kuiva-ainetappioon, liukoisten hiilihydraattien pitoisuuden laskuun ja pelkistävien sokerien pitoisuuden nousuun.

Pakastettuna säilytetyissä sipulinäytteissä kohosi palorypälehapon taso ensimmäisen säilytyskauden aikana vain vähäisessä määrin ja laski edelleen säilytettäessä.  $-1$  ja  $+4$  °C:n säilytyksessä tapahtui kummassakin palorypälehappopitoisuuden nousua, kunnes  $+4$  °C:ssa säilytetty sipuli alkoi itää tai pilaantua.

Laboratoriomittakaavan pakkaskuivauskokeissa säilyi aromista palorypälehappopitoisuuden mukaan arvosteltuna keskimäärin 85,7 %.

### Kiitos

Tutkimuksessa käytetyn sipulimateriaalin on lahjoittanut Kesko Oy:n Länsi-Hahkialan koetila, josta tekijät esittävät parhaan kiitoksen.

### KIRJALLISUUSLUETTELO

- AURA, K. 1963. Studies on the vegetatively propagated onions cultured in Finland, with special reference to flowering and storage. *Ann. Agric. Fenn.* 2, Suppl. 5.
- BERNHARD, R. A. 1968. Comparative distribution of volatile aliphatic disulfides derived from fresh and dehydrated onions. *J. Food Sci.* 3: 298.
- BOEHRINGER, S. F. & SOEHNE GmbH, Mannheim, West-Germany. *Pyruvat*. Mai 1968.
- BRODNITZ, M. H., POLLOCK, C. L. & VALLON, P. P. 1969. Flavor components of onion oil. *J. Agr. Food. Chem.* 17: 760.
- BROWNE, C. A. & ZERBAN, F. W. 1948. Physical and chemical methods of sugar analysis. 3rd Ed. Wiley & Sons, New York. p. 776.
- CARSON, J. E. 1966. Onion flavor. In: *The chemistry and physiology of flavors*. AVI Publishing Co, Westport, Conn., USA. p. 390.
- & WONG, F. F. 1961. The volatile flavor components of onions. *J. Agr. Food Chem.* 9: 298.
- GRANROTH, B. 1970. Biosynthesis and decomposition of cysteine derivatives in onion and other *Allium* species. *Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A2* 1954. p. 1–71.

- HRDLICKA, J. & JANICEK, G. 1964. Decrease of sugars and volatile compounds in the onion during storage. Sb. Vysoke Skoly Chem. — Technol. Praze, Potravinarska Technol. 8: 2, 185. (Ref. Chem. Abstr. 65, 15 988.)
- — —, JANICEK, G. & CMOLIKOVA, R. 1964. Decreases of nitrogen and volatile compounds in the onion (*Allium cepa*) during storage. Sb. Vysoke Skoly Cem. — Technol. Praze, Potravinarska Technol. 8: 2, 191. (Ref. Chem. Abstr. 65, 15 988).
- JONES, H. A. & BISSON, C. S. 1934. Moisture content of different varieties of onions. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. 31: 165. (Ref. Platenius ja Knott, 1941.)
- KOHMAN, E. F. 1952. Onion pungency and onion flavor: their chemical determination. Food Technol. (Chicago) 6: 288.
- KUON, J. & BERNHARD, R. A. 1963. An examination of the free amino acids of the common onion (*Allium cepa*). J. Food Sci. 28: 298.
- KUZMIENE, G. Biochemical changes in the common onion grown in Lithuania during storage. Nauchn. Tr. Lit. Sel' skokhoz. Akad. 9: 4, 27. (Ref. Chem. Abstr. 59, 10 696.)
- LI, K. H., BUNDUS, R. H. & NOZNICK, P. P. 1967. Prevention of pink color in white onions. U.S. Pat. 3,352,691 Nov. 14, 1967.
- MAKOWER, R. U. 1960. Chemical inactivation of enzymes in vegetables before dehydration. Food Technol. (Chicago) 14: 159.
- MOISIO, T., SPÄRE, C.-G. & VIRTANEN, A. I. 1962. Mass-spectral studies of the chemical nature of the lachrymatory factor formed enzymatically from S-(1-propenyl)-cysteine sulfoxide isolated from onion (*Allium cepa*). Suom. Kemistilehti 35 B: 29.
- PLATENIUS, H. & KNOTT, J. E. 1936. The pungency of the onion bulb as influenced by the stage of development of the plant. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. 33: 481. (Ref. Platenius ja Knott (1941).
- — — & KNOTT, J. E. 1941. Factors affecting onion pungency. J. Agric. Res. 62: 371.
- SAGHIR, A. R., MANN, L. K., BERNHARD, R. A. & JACOBSEN, J. V. 1964. Determination of aliphatic mono- and disulfides in *Allium* by gas chromatography and their distribution in the common food species. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. 84: 386.
- SALO, M.-L. 1967. Carbohydrates in some vegetables. Acta Agr. Fenn. 109:1...2, 101.
- SCHWIMMER, S. 1967. Development of a bitter substance in onion juice. Food Technol. (Chicago) 21: 292.
- — —, CARSON, J. F., MAKOWER, R. U., MAZELIS, M. & WONG, F. F. 1960. Demonstration of alliinase in proteinase preparation in onion. Experientia 16: 449.
- — — & GUADAGNI, D. G. 1962. Relation between olfactory threshold concentration and pyruvic acid content of onion juice. J. Food Sci. 27: 94.
- — — & GUADAGNI, D. G. 1967. Cysteine induced odor intensification in onions and other foods. J. Food Sci. 32: 405.
- — — & GUADAGNI, D. G. 1968. Kinetics of the enzymatic development of pyruvic acid and odor in frozen onions treated with cysteine C-S lyase. J. Food Sci. 33: 193.
- — —, VENSTROM, D. W. & GUADAGNI, D. G. 1964. Relation between pyruvate content and odor strength of reconstituted onion powder. Food Technol. (Chicago) 18: 1231.
- — — & WESTON, W. J. 1961. Enzymatic development of pyruvic acid in onion as a measure of pungency. J. Agr. Food Chem. 9: 301.
- SPÄRE, C.-G. & VIRTANEN, A. I. 1963. On the lachrymatory factor in onion (*Allium cepa*) vapours and its precursors. Acta Chem. Scand. 17: 641.
- STEPHENSON, R. M. 1949. Aspects of modern onion and garlic dehydration. Food Technol. (Chicago) 3: 364.
- WHITAKER, J. R. 1976. Development of flavor, odor, and pungency in onion and garlic. In: Advances in Food Research. Acad. Press., NY 1976, p. 73.
- VIRTANEN, A. I. 1965. Studies on organic sulfur compounds and other labile substances in plants. Phytochemistry 4: 207.
- — — & SPÄRE, C.-G. 1961. Isolation of the precursor of the lachrymatory factor in onion (*Allium cepa*). Suom. Kemistilehti 34 B: 72.
- WYLER, O. 1955. Formolzahlbestimmung auf potentiometrischem Wege. Mitt. Lebensm. — Unters. Hyg 46, 6: 515.