

Hodnotenie potravinárskych prírodných farbív

II. Antokyaníny z hrozna a porovnanie s antokyanínmi z bazy čiernej *Sambucus nigra*

TERÉZIA ŠINKOVÁ - MILAN KOVÁČ - ALENA ORAVKINOVÁ
- STANISLAV ŠILHÁR - MILAN SUHAJ - ELENA BELAJOVÁ

SÚHRN. Pokusy sa zamerali na hodnotenie prípravkov antokyánových farbív z hrozna a bazy čiernej v tekutej forme i ako prášky na rozličných nosičoch. Podarilo sa charakterizovať vplyv suroviny a práškového nosiča na stabilitu farbív v roztokoch pri podmienkach potravinárskych aplikácií. Ako najvhodnejšie možno na základe výsledkov výťažnosti i stability hodnotiť antokyánové farbivo z výliskov bazy čiernej na syloidovom nosiči.

Hodnotili sa antokyánové farbivá z hrozna, pripravené v Biocentre VÚP patentovaným postupom (PV 2087-92), a výsledky sa porovnali s tými, ktoré sa dosiahli pri hodnotení farbív z bazy čiernej [1].

Experimentálna časť

Materiál

Koncentráty farbív z hroznových výliskov v tekutej a práškovej forme, pričom prášková forma sa pripravila sušením v prúde horúceho vzduchu na jednotlivých nosičoch.

Označenie vzoriek:

- 6 - prášková forma (na syloide)
- 7 - prášková forma (na škrobe)
- 8 - tekutá forma (z fermentovaného hrozna)
- 9 - tekutá forma (z nefermentovaného hrozna)

Metodika

V nadväznosti na základnú charakteristiku farbív (tabuľka 1.), ako aj pre možnosť porovnania vzoriek rovnako spracovaných farbív z hrozna a bazy

Ing. Terézia Šinková, CSc., Ing. Milan Kováč, CSc., Ing. Alena Oravkinová,
Doc. Ing. Stanislav Šilhár, CSc., Ing. Milan Suhaj, CSc., Ing. Elena Belajová,
Výskumný ústav potravinársky, Priemyselná 4, 820 06 Bratislava.

Tabuľka 1. Základná charakteristika farieb z hrozna (BC Modra, 1993).
Table 1. Basic characteristics of colours from red grapes (BC Modra, 1993).

Vzorka ¹	Sušina ² (105 °C)	Redukujúce sacharidy v sušine ³ [2]	Titračná kyslosť vzorky ⁴ [3]	Antokyánové farbivá ⁵ [4]	
				vo vzorke ⁶	v sušine ⁷
	[g/kg]				
6	835,7	694	45,9	15,4	18,4
7	864,5	264	16,2	4,6	5,4
8	550,8	354	114,6	8,9	16,1
9	792,3	858	45,9	16,6	21,0

1 -sample, 2 - dry matter (105 °C), 3 - reducing sugars in dry matter, 4 - titration acidity.

sa na ďalšie hodnotenie zvolila vzorka 6 (práškové farbivo na syloide), ktorej stabilita sa hodnotila rovnakým spôsobom ako už bolo uvedené [1], a to v roztokoch uskladnených pri laboratórnej teplote. Pripravili sa dve sady šiestich roztokov v rozsahu pH 3,5 až 7,5, pričom jedna sada roztokov sa pred skladovaním podrobila 30-minútovému zohreву pri 65 °C (vzorka 6a). Potom sa roztoky uzavreli do polyetylénových fliaš a nechali voľne uložené pri laboratórnych podmienkach 22 dní. Porovnali sa tiež hodnoty vlnových dĺžok maximálnych absorpcií roztokov a hodnoty pH roztokov. Absorpčné čiary a pH sa opäť premerali na záver pokusu. Počas pokusu sa hodnotili farebné zmeny roztokov vizuálnym spôsobom.

Výsledky a diskusia

Východiskové charakteristiky práškových farieb

Rovnakým spôsobom získané prípravky práškových farieb sa významne odlišovali, pričom množstvo farieb zachytené na syloide bolo viac ako 3-násobné v porovnaní so škrobovým nosičom. V súlade s tým bol adekvátne rozdielny obsah redukujúcich sacharidov v sušine (2,6-krát vyšší v syloidovom prípravku) a titračná kyslosť (2,8-krát vyšší v syloidovom prípravku).

Obsah farieb v tekutých prípravkoch bol v prepočte na sušinu vyšší vo vzorke z nefermentovaného hrozna (21,0 g/kg oproti 16,1 g/kg vo vzorke z fermentovaného hrozna). Priaznivejšie predpoklady z hľadiska stability má však farbivo z fermentovaného hrozna, kde je cca 2,5-násobne menej redukujúcich sacharidov v prepočte na sušinu. Zaujímavá je výrazne vysoká titračná kyslosť vzorky z fermentovaného hrozna, ktorá je asi 2,5-násobkom hodnoty kyslosti prípravku z nefermentovaného hrozna. Ako sme už uviedli [1], vzhľadom na charakter farieb a ich predpokladané uplatnenie je vyššia kyslosť prípravkov v súlade s ich charakterom.

Z porovnania východiskových charakteristík práškových prípravkov z hrozna (vzorka 6) a bazy čiernej na syloide (vzorka 3) [1] vyplýva, že na syloid sa absorbovalo v oboch prípadoch približne rovnaké množstvo farbív, a to asi 3-násobne vyššie ako keď sa v úlohe nosiča použilo sušené mlieko alebo škrob. Prípravok z bazy čiernej mal približne 2-násobnú titračnú kyslosť a viac ako 6-násobne nižší obsah redukujúcich sacharidov.

Stabilita farbív v roztokoch

Východiskové hodnoty pH tepelne ošetrovaných i neošetrovaných roztokov vzorky 6 vykazovali v rámci uskladnenia len nepatrné zmeny, zatiaľ čo v prípade obsahu redukujúcich sacharidov v roztokoch sa zaznamenal pomerne výrazný pokles. Pri tepelne neošetrovanom roztoku poklesol obsah redukujúcich sacharidov pri všetkých hodnotách pH na takmer rovnakú hodnotu (o 60 až 84 %), kým pri tepelne ošetrovanom roztoku bol pokles rozličný (v závislosti od hodnoty pH v rozsahu od 19 do 77 %). Najmenšie zmeny obsahu redukujúcich sacharidov sa zaznamenali v tepelne ošetrovaných roztokoch v oblasti hodnôt pH od 4 do 5, kde teda možno predpokladať najmenšie ovplyvnenie farby produktov Maillardovými reakciami.

Ak porovnáme tieto skutočnosti so zmenami v pokuse s porovnateľnými prípravkami z bazy čiernej [1] vidíme, že zmena obsahu redukujúcich sacharidov bola najmenej zreteľná v prípade tepelne ošetrovaného roztoku z prípravku z hrozna na syloide. Ak však zohľadníme východiskové charakteristiky oboch východiskových prípravkov, ktoré majú približne rovnaký obsah farbív v sušine (teda podobnú farbiacu mohutnosť), treba hodnotiť asi 6-násobne nižší obsah redukujúcich sacharidov v prípravku z bazy čiernej ako jednoznačne výhodnejší než relatívne pomalšie zmeny vysokého obsahu redukujúcich sacharidov v prípravku z hrozna, kde je vyšší predpoklad zapojenia do Maillardových reakcií.

Tabuľka 2. Zmeny podnôt pH roztokov farbív z hrozna.
Table 2. pH value changes of grape colour solutions.

pH		pH	
pred uskladnením ¹	po uskladnení ²	pred uskladnením	po uskladnení
VZORKA 6 ³		VZORKA 6a ⁴	
3,52	3,53	3,55	3,53
3,98	4,00	4,01	3,98
4,47	4,53	4,50	4,50
4,96	4,96	4,96	4,97
5,96	5,89	6,03	5,91
7,55	7,28	7,55	7,38

1 - before storage, 2 - after storage, 3 - sample 6, 4 - sample 6a.

Tabuľka 3. Redukujúce sacharidy vyjadrené ako obsah glukózy (mg/l) v čerstvo pripravených (6) a tepelne ošetrovaných roztokoch (6a).

Table 3. Reducing sugars expressed as glucose (mg/l) in fresh solutions (6) and thermally treated solutions (6a).

pH	Redukujúce sacharidy ¹		Úbytok ⁴ [%]
	východiskové ²	konečné ³	
VZORKA 6			
3,5	3,5	1,4	60
4,0	9,4	1,7	82
4,5	8,2	1,3	84
5,0	7,5	1,7	77
6,0	7,9	1,3	83
7,5	6,6	1,6	76
VZORKA 6a			
3,5	11,6	2,7	77
4,0	10,0	8,2	19
4,5	8,8	3,8	57
5,0	6,0	4,1	31
6,0	10,7	3,8	64
7,5	9,7	4,4	54

1 - reducing sugars, 2 - starting, 3 - final, 4 - loss.

Tabuľka 4. Vizuálne hodnotenie farby roztokov farbív z hrozna (6) a bazy čiernej (3) [1].

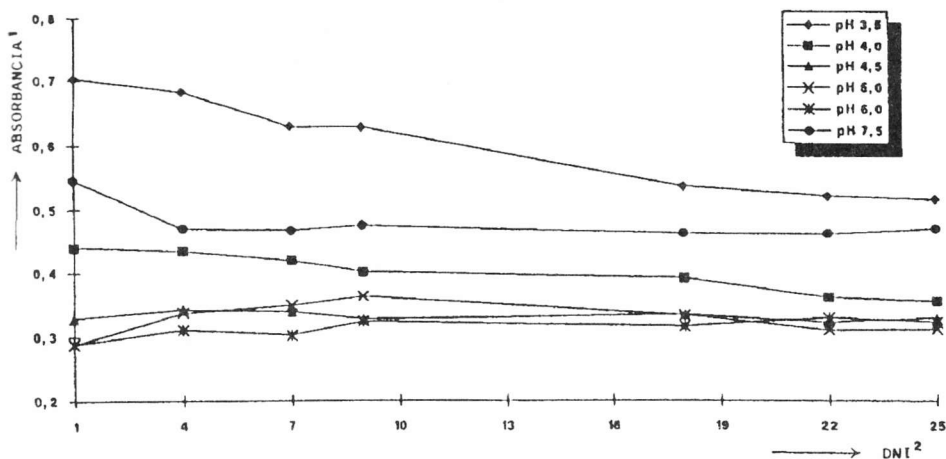
Table 4. Visual evaluation of colour solutions from grape (6) and common elder (3) [1].

pH	Sfarbenie ¹	
	VZORKA 6	VZORKA 6a
3,5	fialovoružové ²	fialovoružové
4,0	fialovoružové	fialovoružové
4,5	šedofialové ³	slabo fialové ⁶
5,0	slabo šedofialové ⁴	slabo fialové
6,0	slabo šedofialové	šedofialové
7,5	šedé ⁵	žltohnedé ⁷
	VZORKA 3	VZORKA 3a
3,5	vínovočervené ⁸	vínovočervené
4,0	vínovočervené	vínovočervené
4,5	bledočervené ⁹	bledočervené
5,0	bledočervené	bledočervené
6,0	šedofialové	červenohnedé ¹⁰
7,5	šedofialové	žltohnedé

1 - tint, 2 - violet-pink, 3 - gray-violet, 4 - pale gray-violet, 5 - gray, 6 - pale violet, 7 - yellow-brown, 8 - wine red, 9 - pale red, 10 - red-brown.

Vizuálne hodnotenie farby čerstvo pripravených roztokov z porovnateľných prípravkov hrozna a bazy čiernej na syloide bolo odlišné (tab. 4.), pričom v roztokoch z hrozna prevažovali fialové odtiene nad červenými. Intenzita sfarbenia bola v oboch prípadoch výrazná pri hodnotách pH nižších ako 4, menej výrazná v oblasti pH 4,5 až 5,0 a nepriaznivo zmenená pri ešte vyšších hodnotách pH.

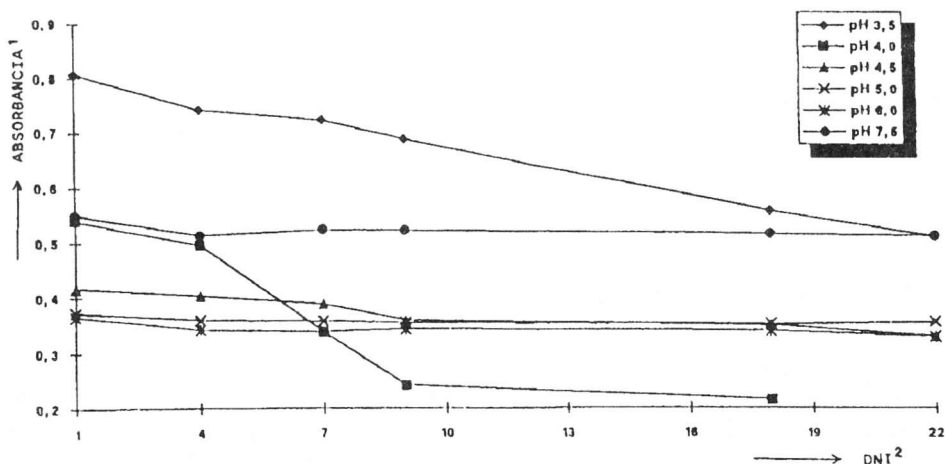
Priebeh hodnôt absorpcií tepelne neošetrených roztokov (6) a tepelne ošetrených roztokov (6a) pri ich uskladnení je na obr. 1. a 2. Absorbancie



Obr. 1. Zmeny hodnôt absorpcií pri uskladnení roztoku vzorky 6.

Fig. 1. Absorbance value changes during storage of sample 6.

1 - absorbance, 2 - days.



Obr. 2. Zmeny hodnôt absorpcií pri uskladnení roztoku vzorky 6a.

Fig. 2. Absorbance value changes during storage of sample 6a.

1 - absorbance, 2 - days.

sa hodnotili pri rovnakej vlnovej dĺžke (pri východiskovej maximálnej hodnote absorbancie). V roztokoch s najnižšími hodnotami pH 3,5 došlo počas uskladnenia k výraznému poklesu absorbancií. Keďže sa samotné pH roztokov pri uskladnení nezmenilo, z poklesu absorbancií v tejto oblasti možno usudzovať na degradáciu antokyánových farbív, a to vo vyššej miere ako v prípade prípravkov z bazy čiernej.

Aj keď pri ostatných hodnotách pH nemožno jednoznačne usudzovať na zmeny obsahu farbív v uskladnených roztokoch, treba konštatovať, že došlo k posunu hodnôt maximálnych absorbancií (tab. 5.), pričom v tepelne neošetrovanom roztoku po skladovaní nastal posun k vyššej hodnote vlnovej dĺžky (až o 2,2 nm) a v tepelne ošetrovanom roztoku k nižšej hodnote. Možno teda predpokladať, že farbivá v skladovaných roztokoch sú už v čiastočne zmenenej forme.

Tabuľka 5. Vlnové dĺžky maximálnych absorbancií roztokov.
Table 5. Wave-lengths of solution maximum absorbances.

Vzorka ¹	Vlnová dĺžka ² [nm]		Posun ⁵ [nm]
	východisková ³	konečná ⁴	
6	523,8	526,0	+ 2,2
6a	524,9	523,8	- 1,1

1 - sample, 2 - wave-length, 3 - starting, 4 - final, 5 - shift.

Keď porovnáme hodnoty vlnových dĺžok maximálnych absorbancií východiskových roztokov z prípravkov hrozna s rovnakými údajmi pre prípravky z bazy čiernej vidíme, že tieto nie sú totožné, ide teda o dva čiastočne odlišné komplexy antokyánových farbív. Tepelné ošetrovanie roztoku farbív z hrozna spôsobilo okamžitú zmenu vlnovej dĺžky maximálnej absorbancie (zvýšenie hodnoty 523,8 nm o 1,1 nm), kým v prípade bazy čiernej zostala hodnota maximálnej absorbancie na rovnakej úrovni 516,2 nm [1].

Záver

1. Syloid ako práškový nosič farbív je výhodnejší pri porovnaní so škrobom a sušeným mliekom, nielen preto, že ide o inertný materiál, ale aj preto, že sa na ňom adsorbuje väčšie množstvo farbív, ktoré predstavuje pri danom postupe prípravy priemerne 15,8 g farbív v 1 kg sušiny (spriemernená hodnota pre farbivá z hrozna i bazy čiernej). Množstvo farbív adsorbovaných na škrobe, sušenom mlieku, ale aj na ich zmesiach so syloidom je polovičné, priemerne 6,2 g v 1 kg sušiny.
2. Farba roztokov farbív je v prípade prípravkov z hrozna a bazy čiernej odlišná a v súlade so známymi poznatkami o transformácii jednotlivých foriem

antokyáninov závisí od pH prostredia. Možno predpokladať, že antokyánové farbivá z bazy čiernej sú stabilnejšie ako farbivá z hrozna, kde sa v dôsledku tepelného ošetrovania roztoku posúva hodnota maxima absorban- cie.

3. Odlišný práškový nosič vplyva na hodnotu vlnovej dĺžky maximálnej absor- bencie. V prípade uskladnenia roztokov oboch druhov antokyánových farbív dochádza k posunu hodnoty maxima absorbancie, teda k určitej zmene zloženia farbív.
4. Obsah redukujúcich sacharidov, ktoré sa môžu zapájať do Maillardových reakcií a nepriaznivo meniť pôvodné sfarbenie roztokov, je vyšší pri farbive z hrozna, a to asi 5-násobne pri porovnaní s farbivom z bazy čiernej (na rovnakom práškovom nosiči). Prítomnosť sušeného mlieka ako nosiča tiež rezultuje vo zvýšení obsahu redukujúcich sacharidov.
5. Skladovaním roztokov farbív dochádza k úbytku redukujúcich sacharidov, a to vo väčšej miere v prípade farbív z hrozna ako z bazy čiernej.
6. Titračná kyslosť je najvyššia pri farbive z výliskov bazy na syloide, čo je v súlade s očakávaným prejavom farbiva vo výrobkoch.
7. Za najvhodnejšie z hľadiska zloženia a stability považovať farbivo pripra- vené z výliskov bazy čiernej na syloidovom nosiči.

Literatúra

1. ŠINKOVÁ, T. - KOVÁČ, M. - ORAVKINOVÁ, A. - ŠILHÁR, S. - SUHAJ, M. - BELA- JOVÁ, E.: Bull. potrav. Výsk., 34, 1995, s. 147.
2. FRANCIS, F. J.: Crit. Rev. Food Sci. Nutr., 28, 1989, s. 273.
3. HRAZDINA, G. - BORZELL, A. J. - ROBINSON, W. B.: Am. J. Enol. Vitic., 21, 1970, s. 201.
4. TIMBERLAKE, C. G. - BRIDLE, P.: J. Sci. Food Agric., 18, 1967, s. 473.

Do redakcie došlo 26.1.1996.

Evaluation of natural food colours. II. Anthocyanins from red grapes and their comparison with the ones from common elder

TERÉZIA ŠINKOVÁ - MILAN KOVÁČ - ALENA ORAVKINOVÁ - STANISLAV ŠILHÁR - MILAN SUHAJ - ELENA BELAJOVÁ

SUMMARY. Experiments were oriented to evaluation anthocyanin colour extracts pre- pared from red grapes and common elder as well in liquid and powdered forms using various carriers. The influence of raw materials and carrying powders on stability of colours in their solutions was characterized. Subsequently, the colour prepared from the pressed common elder remainders, powdered on Syloid carrier seems to be the most suitable for food applications.