

Zmeny antokyanínových farbív počas skladovania sirupu

ALEXANDER PRÍBELA — CECÍLIA DANIŠOVÁ — JANA HOLEŠŤÁKOVÁ

Súhrn. Sledovali sa zmeny antokyanínových farbív v sirupe *Fruktus* z čiernych ríbezlí počas skladovania pri laboratórnej teplote, 37 a 50 °C. Zistila sa vysoká korelácia medzi časom skladovania a degradačnými indexmi antokyanínových farbív $r = 0,93$ a $0,97$. Z kinetiky degradácie farbív možno prognosticky zistiť, za aký čas poklesne pri skladovacej teplote obsah farbív na hodnotu, ktorá je z hľadiska akosti výrobku neprijateľná. Konštatuje sa, že stabilita antokyanínových farbív v sirupe sa dosiahne deaeráciou štiav, šetrným zahrievaním pri výrobe a nízkou skladovacou teplotou hotových výrobkov.

Stabilita antokyanínových farbív je veľmi variabilná a závisí od viacerých faktorov. Reaktívnosť tejto skupiny látok vyplýva z elektrónovej medzery na oxóniovom kyslíku, preto na intenzitu aj odtieň farby bude vyplývať najmä pH prostredia, ktoré môže viac či menej zaplňať elektrónový deficit. Ďalej vplýva na stabilitu antokyanínov teplota. Vzhľadom na to, že reakcie, ktoré spôsobujú posun karbinolovej bázy hydratáciou na bezfarebnú leukobázu, až na chalkón, sú endotermické, budú sa zvyšovaním teploty posúvať k tvorbe chalkónu [1]. Na antokyanínové farbivá má negatívny vplyv aj čas skladovania, prítomnosť kationov ťažkých kovov, produkty neenzymatického hnednutia a rozkladné produkty kyseliny askorbovej [2, 3].

Všetky uvedené vplyvy môžu spôsobovať zmeny červených antokyanínov na nežiadúce červenohnedé až hnedé zmesi oxidačných a polymerizačných produktov prírodných farbív a im príbuzných látok.

Stabilita a údržnosť prírodných antokyanínových pigmentov v potravinách nie je len otázkou ich vzhľadu, ale úzko súvisí s celkovou akosťou.

Doc. Ing. Alexander Príbelá, DrSc., Ing. Cecília Danišová, Ing. Jana Holešťáková, Katedra chémie a technológie sacharidov a potravín, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Jánska 1, 812 37 Bratislava.

Experimentálna časť

Na sledovanie zmien antokyanínových farbív sme použili sirup *Fruktus* z čiernych ríbezlí, ktorý je bohatý na antokyanínové farbivá. Vzorky sme skladovali pri rôznych teplotách (20, 37 a 50 °C).

Obsah antokyanínových farbív sme sledovali fotometricky pri pH = 1,0 a pH = 4,5 a z nich sme vypočítali degradačné indexy [4], ktoré najlepšie charakterizujú zmeny pôvodných antokyanínov [5]. Výpočet degradačných indexov:

$$DI = \frac{x_1}{x}, \quad x_1 = \frac{A_1 \cdot 100}{87,3}, \quad x = \frac{\Delta A \cdot 100}{77,5}, \quad \Delta A = A_1 - A_{4,5},$$

kde ΔA je rozdiel celkových absorbancií pri pH = 1,0 a pH = 4,5,

A_1 — celková absorbancia roztoku s pH = 1,0, t. j. absorbancia vynásobená koeficientom zriedenia a prepočítaná na 1 cm kyvetu, 87,3 — merný absorpčný koeficient 1 % roztoku antokyanínov pri pH = 1,0 a 510 nm v 1 cm kyvete ($E 510_1^1 \frac{\%}{\text{cm}}$)/10. Hodnota 77,5 je rozdiel merných absorpčných koeficientov 1 % antokyanínov pri pH 1,0 a pH 4,5, pri 510 nm v 1 cm kyvete, delený 10.

Absorpčné spektrá sme merali na registračnom spektrofotometri Specord UV VIS (C. Zeiss, Jena), pH na pH-metri (Radiometer, Kodaň).

Na hodnotenie výsledkov sme použili matematicko-štatistické metódy, najmä regresnú a korelačnú analýzu podľa známych vzťahov [6].

Výsledky a diskusia

V experimentálnej časti sme sledovali stabilitu antokyanínových farbív sirupu *Fruktus* počas 32, resp. 360 dní pri laboratórnej teplote (20 °C) v tme. Získané výsledky sú v tabuľke 1 a 2.

Ako vidieť z hodnôt degradačných indexov (tab. 1), úbytok antokyanínových farbív počas jednomesačného skladovania pri laboratórnej teplote je pozvoľný, ale jednoznačný. Hodnoty degradačného indexu v závislosti od času skladovania sú v úzkej závislosti, o čom svedčí vysoká hodnota korelačného koeficientu $r = 0,949$. Vysoká je aj korelácia medzi obsahom antokyanínových farbív (hodnota A_1 v tab. 1) a časom skladovania ($r = -0,934$).

S predlžujúcim sa časom skladovania vzoriek pri laboratórnej teplote sa hodnoty degradačných indexov podstatne zvýšili. Výsledné hodnoty indexov na začiatku skladovania a po 12 mesiacoch v 13 vzorkách sirupu *Fruktus* sú v tabuľke 2.

Z tabuľky 2 je zrejmé, že hodnoty degradačných indexov antokyanínových

Tabuľka 1. Obsah antokyanínových farbív a degradačné indexy počas skladovania sirupu Fruktus pri laboratórnej teplote
 Table 1. Content of antokyanine dyes and degradation index of the syrup „Fruktus“ during its storage at laboratory temperature

Deň ¹	A_1	$A_{4,5}$	ΔA	x	x_1	DI ²
0	23,00	8,20	14,80	19,09	26,31	1,38
8	21,50	8,20	13,30	17,16	24,66	1,43
13	20,75	8,00	12,75	16,45	23,77	1,44
20	16,75	7,60	9,15	11,81	19,18	1,62
22	16,50	7,50	9,00	11,61	18,90	1,63
27	16,50	7,55	8,95	11,55	18,90	1,64
29	16,50	7,55	8,95	11,55	18,90	1,64
32	16,75	7,80	8,95	11,55	19,19	1,66

¹Day; ²DI — degradation index.

Tabuľka 2. Degradačné indexy sirupu Fruktus počas ročného skladovania pri laboratórnej teplote
 Table 2. Degradation index of the syrup „Fruktus“ during its one-year storage at laboratory temperature

Vzorka ¹	Degradačné indexy ²		Štatistické údaje ⁵
	začiatok skladovania ³	po 12-mesačnom skladovaní ⁴	
1	1,53	3,61	$a = 0,1812$ $b = 2,2711$ $r = 0,9265$ $\bar{y} = 3,9477$ $\bar{x} = 1,6585$
2	1,72	3,55	
3	1,62	3,86	
4	1,51	3,54	
5	1,45	3,30	
6	1,47	3,42	
7	1,58	3,61	
8	1,56	3,64	
9	1,70	4,25	
10	1,59	3,50	
11	1,52	4,46	
12	1,49	3,92	
13	2,82	6,66	

¹Sample; ²Degradation index; ³at the beginning of storing; ⁴after 12 months of storing; ⁵Statistical data.

farbív hneď po výrobe sa pohybovali od 1,45 do 1,7, iba v jednom prípade bola hodnota podstatne vyššia (2,82). Z teoretickej podstaty výpočtu degradačných indexov vyplýva, že nezmenené antokyanínové farbivá majú hodnotu 1,0. Vyššie hodnoty degradačných indexov vo vyrobených sirupoch teda svedčia o tom, že vplyvom tepelných zásahov, ako aj iných faktorov dochádza k zmenám farbív, ktoré sú tým hlbšie, čím je technologický zásah menej šetrný. Tým

Tabuľka 3. Zmeny antokyanínových farbív a ich degradačných indexov počas skladovania pri 37 °C

Table 3. Changes of antokyanine dyes and their degradation index during storage at 37 °C

Deň ¹	A_1	$A_{4,5}$	ΔA	x	x_1	DI ²
0	22,15	8,64	13,51	17,43	25,37	1,45
3	26,40	14,25	12,15	15,68	30,24	1,93
5	19,75	8,79	10,96	14,14	22,62	1,60
10	18,25	8,97	9,27	11,97	20,90	1,75
15	16,40	8,90	7,50	9,68	18,79	1,94
20	15,50	9,12	6,37	8,22	17,75	2,16
25	14,15	9,00	5,15	6,64	16,21	2,44
30	13,88	9,00	4,88	6,30	15,90	2,52
40	13,25	9,39	3,86	4,98	15,18	3,05
50	12,99	9,75	3,24	4,18	14,87	3,53
Korelačný koeficient ³ r				-0,942	-0,846	0,976

¹Day; ²DI — degradation index; ³Correlation coefficient.

Tabuľka 4. Kinetika úbytku antokyanínových farbív a zmeny degradačných indexov počas skladovania sirupu Fruktus pri 50 °C

Table 4. Kinetics of the decrease of antokyanine dyes and changes of degradation index of the syrup „Fruktus“ during its storage at 50°C

Deň ¹	A_1	$A_{4,5}$	ΔA	x	x_1	DI ²
1	18,25	8,75	9,50	12,26	20,90	1,70
2	17,00	9,00	8,00	10,32	19,47	1,89
5	15,25	8,75	6,50	8,39	17,46	2,08
7	13,50	8,25	5,25	6,77	15,46	2,28
14	11,90	8,75	3,15	4,06	13,63	3,35
17	10,50	8,50	2,00	2,58	12,03	4,60
Korelačný koeficient ³ r				0,979	0,972	0,960

¹⁻³See Table 3.

si vysvetľujeme rôzne vysokú hodnotu degradačného indexu jednotlivých vzoriek. Z tabuľky 2 možno ďalej vyčítať, že hodnoty degradačných indexov po 12-mesačnom skladovaní pri laboratórnej teplote sa zvýšili dvojnásobne až trojnásobne. Narastanie hodnôt degradačných indexov je úmerné času skladovania. Z uvedeného je zrejмый vplyv medziproduktov vzniknutých pri výrobe na zvyšovanie degradácie antokyanínov aj počas skladovania.

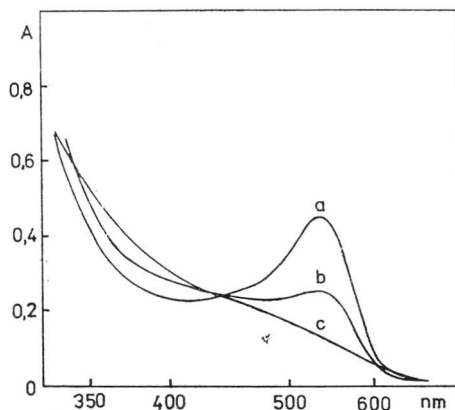
Okrem uvedených pokusov sme sledovali kinetiku úbytku antokyanínových farbív Fruktusu pri zvýšenej teplote 37 a 50 °C v tme. Výsledky pokusov sú v tabuľkách 3 a 4.

Z výsledkov v tabuľkách 3 a 4 sa potvrdila kinetika úbytku antokyanínových farbív a im zodpovedajúci vzrast hodnôt degradačného indexu v závislosti od času skladovania, čo vyjadruje aj hodnota korelačného koeficientu r , ktorá je blízka 1.

Pokles antokyanínov názorne vidieť na obrázku 1, kde sú absorpčné spektrá Fruktsu pred skladovaním a po skladovaní pri 37 a 50 °C. Na obrázku 1 vidieť typické výrazné maximum (a) pri vlnovej dĺžke 515 nm, ktoré po 40 dňoch

Obr. 1. Absorpčné spektrá sirupu Fuktus pri pH = 1,0. a — na začiatku skladovania, b — po 40 dňoch skladovania pri 37 °C, c — po 17 dňoch skladovania pri 50 °C.

Fig. 1. Absorption spectra of the syrup „Fuktus“ at pH = 1.0. a — at the beginning of storing, b — after 40 days of storing at 37°C, c — after 17 days of storing at 50 °C.



uchovávaní Fruktsu pri 37 °C je podstatne nižšie (b). Skladovaním pri 50 °C sa už po 17 dňoch antokyanínové farbivá úplne degradovali a absorpčné spektrum vzorky je súvislé bez maxima (c). Hodnota degradačného indexu v tomto prípade zodpovedá približne hodnote počas ročného skladovania sirupu pri laboratórnej teplote.

Kinetiky zmien antokyanínových farbív počas skladovania pri rôznych teplotách umožňujú určiť prognózu skladovania ovocných nápojov a vopred vypočítať, ako dlho možno skladovať výrobky pri zvolenej teplote, aby ich akosť bola prijateľná.

Z uvedených výsledkov možno konštatovať, že antokyanínové farbivá v sirupe Fuktus z čiernych ríbezlí sú relatívne málo stále. Ich stabilitu počas skladovania však okrem teploty ovplyvňuje aj spôsob vlastného technologického postupu najmä tých operácií, pri ktorých môžu vznikáť štiepne produkty, zúčastňujúce sa degradácie antokyanínov. Niektoré z týchto medziproduktov pôsobia dokonca ako katalyzátory. V tomto smere je zaujímavý vplyv kyseliny L-askorbovej, ktorá je jednak prítomná v surovine a jednak sa podľa normy pridáva do hotového výrobku, v množstve 1000 mg na kg výrobku. Kyselina L-askorbová a jej oxidačný produkt kyselina L-dehydroaskorbová sa pokladajú za látky, ktoré znižujú stabilitu antokyanínových farbív, zvlášť výrazný je účinok kyseliny askorbovej na degradáciu antokyanínov v prítomnosti kyslíka.

Naopak, ukázalo sa, že odstránením kyslíka z prostredia i v prítomnosti kyseliny L-askorbovej sa obsah farbív prakticky nemenil ani po 4 h zahrievania pri 60 °C [7]. Keďže pri spracovaní koncentrátov z čiernych ríbezlí na sirup sa podľa technologického postupu neodstraňuje kyslík, pokladáme pridávanie kyseliny askorbovej za zásah, ktorý viac škodí, ako pomáha udržať akosť hotového produktu. Okrem toho relatívne vysoké teploty pri varení sirupu podporujú tvorbu Maillardových reakcií, (napr. 5-hydroxymetyl-2-furaldehyd), ktoré takisto zvyšujú degradáciu antokyanínov [8].

Záverom možno konštatovať, že príprave vysoko kvalitných výrobkov bohatých na antokyanínové farbivá by sa mala venovať zvýšená pozornosť. Predovšetkým získavanie štiav, úchova polotovarov, ako aj vlastná výroba by sa mala vykonať za podmienok, ktoré znižujú tvorbu produktov neenzymatického hnednutia, za dokonalej deaerácie počas výroby aj skladovania a za použitia nízkych teplôt skladovania.

Literatúra

1. WALLFORD, J.: Developments in Food Colours 1. London, Appl. Sci. Publ. Ltd 1972.
2. TERANISHI, R.: Agricultural and Food Chemistry: Past, Present, Future. Westport, Connecticut, AVI Publ. Comp., Inc. 1978.
3. CALVI, J. P. — FRANCIS, F. J.: J. Food Sci., 43, 1978, č. 5, s. 1448.
4. FULEKI, F. — FRANCIS, F. J.: J. Food Sci., 33, 1968.
5. FRANCIS, F. J. — CLYDESDALE, F. M.: Food Colorimetry: Theory and Applications. Westport, Connecticut, AVI Publ. Comp., Inc. 1975.
6. ECKSCHLAGER, K.: Vyhodnocování analytických výsledků a metod. Praha, SNTL 1980.
7. KYZLINK, V.: Základy konzervace potravin. Praha, SNTL 1980.
8. MESCHTER, E. E.: J. Agric. Food Chem., 1, 1953, s. 574.

Изменения антоциановых красителей в процессе складирования сиропа

Резюме

Изучались изменения антоциановых красителей в сиропе „Фруктус“ из черной смородины во время хранения при лабораторной температуре 37 и 50 °C. Была выявлена высокая корреляция между временем хранения и индексами деградации антоциановых красителей $r = 0,93-0,97$. Из кинетики деградации красителей можно составить прогноз, за какое время при данной температуре хранения содержание красителей снизится до такой величины, которая с точки зрения качества является неприемлемой. Констатируется, что устойчивость антоциановых красителей в сиропе достигается за счет деаэрации соков, осторожного нагревания при производстве и низкой температуры при складировании готовых изделий.

Changes of antokyanine dyes in juice during storage

Summary

The changes of antokyanine dyes in the syrup „Fruktus“, made from black currants, were studied during its storage at laboratory temperatures, 37 and 50 °C. Significant correlation ($r = 0.93$ and 0.97) was observed between the storage time and the degradation indices of antokyanine dyes. It was found, from the kinetics of dye degradation it is possible to determine the time during which the amount of dyes decreases the value that is unacceptable as far as quality of products. The stability of antokyanine dyes in juice will be achieved through juice deaeration, careful warming during its production, and low temperature at which the products are stored.