

Stabilita koncentráту farbív z červenej repy

MILAN DRDÁK — MIRIAM NAŠČÁKOVÁ

Súhrn. V práci sa sleduje stabilita koncentrátu farbív vyrobeného fermentačným postupom pri rôznych hodnotách pH roztokov počas zahrevu pri teplote 50, 75 a 100 °C. Stabilita farbív vyjadrených ako obsah betanínu sa porovnáva na základe kinetických meraní a vypočítaných konštánt rýchlosti pre reakciu 1. poriadku a na základe polčasov rozkladu. Paralelne so sledovaním úbytku červených farbív sa sledovali farebné zmeny vzoriek na základe merania na prístroji Momcolor D. Zmeny sa porovnávajú v kolorimetrickom trojuholníku CIE x y a na základe vypočítaných farebných diferencií.

Červená repa je surovina bohatá na obsah prírodných farbív, ktoré sa dlhší čas sledovali ako možné náhradky pre potravinárske účely.

V červenej repe (*Beta vulgaris* var. *rubra*) sa nachádzajú červené a žlté dusíkaté farbivá. Skupina červených farbív sa označuje ako betakyány a žltá skupina ako betaxantíny. Mambry a Dreiding [1] zaviedli pre tieto dve skupiny farbív spoločný názov betalány. V prvej skupine je hlavným pigmentom červenofialový betanín, ktorý tvorí 75—95 % celkovej červenej farby. Zvyšok červených farbív predstavuje izobetanín, prebetanín, izoprebetanín [2, 3]. V druhej skupine sú hlavnými žltými pigmentmi vulgaxantín I a vulgaxantín II [4]. Ďalším žltým farbivom je kyselina betalámová, ktorá vzniká rozkladom betanínu a je pravdepodobne medziproduktom pri biosyntéze všetkých betakyánov a betaxantínov [5].

Farbivá červenej repy získavané priemyselne vo forme koncentrátov odparením vody z repnej šťavy majú charakteristickú „zemitú“ chuť a vôňu, ktorá pochádza zo suroviny. Majú nízku farbivosť a preto ich treba pridávať vo väčšom množstve, čo zasa ovplyvňuje organoleptické vlastnosti prifarbeného výrobku. Jedným zo spôsobov odstránenia týchto nežiadúcich vlastností je fer-

Doc. Ing. Milan Drdák, CSc., Ing. Miriam Naščáková, Katedra chémie a technológie sacharidov a potravín, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Jánska 1, 812 37 Bratislava.

mentácia repnej šťavy. Získa sa koncentrát farbív vo forme kvapaliny alebo prášku, neutrálnej chuti a s niekoľkonásobne vyššou koncentráciou červeného farbiva.

V predkladanej práci sa zaoberáme stabilitou koncentráty farbív červenej repy pripraveného podľa postupu, ktorý sme vypracovali [6]. Úspešná aplikácia prírodných farbív vyžaduje zaoberať sa stabilitou týchto látok za rôznych podmienok.

Experimentálna časť

Použitý materiál. Na prípravu vzoriek na sledovanie stability farbív v červenej repe sa použil tento postup: Dôkladne opratá repa sa drvila, lisovala a šťava sa potom odstredila pri 3000 min^{-1} počas 15 min. Nasledujúcimi operáciami boli pasterizácia pri teplote 85 až 90 °C v prietokovom pastéri, úprava pH, zakvasenie inokulom čistej kultúry *Saccharomyces cerevisiae* var. *ellipsoideus* a fermentácia. Po fermentácii a odstredení sa koncentrát farbív pripraví zahustením fermentovanej šťavy do požadovaného obsahu rozpustnej sušiny pri teplote do 40 °C [6].

Vplyv teploty na stabilitu červených farbív v roztokoch farbiaceho preparátu sa sledoval vo vzorkách s hodnotami pH 3,0, 5,0, 7,0 zahrievaním pri 50, 75 a 100 °C. Roztoky sa pripravili riedením tmivými roztokmi pripravenými z kyseliny citrónovej a hydrofosforečnanom sodným.

Stanovenie obsahu farbív. Na stanovenie obsahu farbív sa použila spektrofotometrická metóda, ktorá nevyžaduje separáciu jednotlivých farbív a umožňuje bez väčšej chyby stanovenie betakyánov a betaxantínov [7]. V metóde sa všetky betakyány pokladajú za betanín a všetky betaxantíny za vulgaxantín I, ktoré spolu s izobetanínom predstavujú až 95 % všetkých farbív. V práci sme sa zamerali na sledovanie zmien červených farbív, ktoré sa vyjadrujú ako betanín (x) podľa vzťahu

$$x = 1,095 (A_{537} - A_{600}),$$

kde A_{537} a A_{600} sú absorbie roztokov merané pri 537, resp. 600 nm. Ak je známy merný absorpčný koeficient, pre betanín $En_{1\%}^{1\text{cm}} = 1120$, z nameranej absorbie pre betanín (x) možno vypočítať koncentráciu betanínu v roztoku.

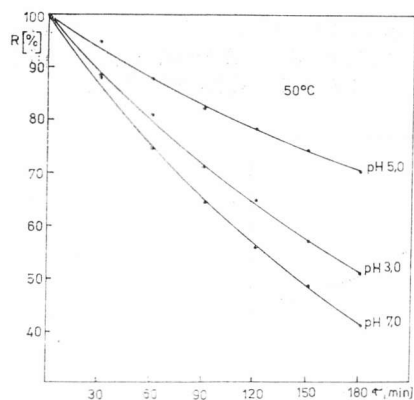
Meranie farby vzoriek. Na meranie farby vzoriek sa použil Momcolor D (MOM, Budapešť). Meranie sa realizovalo v prechádzajúcom svetle v 10 mm kvetách, clone 15 mm oproti bielemu štandardu dodaného výrobcom č. 78-57-00, s normovanými hodnotami trichromatických zložiek $X_1 = 63,55$,

$X_2 = 16,30$, $Y = 82,16$, $Z = 97,84$. Zmeny farby vzoriek sa vyjadrujú pomocou farebných diferencií a trichromatických súradníc x , y . Na výpočet farebných diferencií na základe nameraných trichromatických zložiek sa použila metóda Wyszeckého, CIE 1964, ktorá je založená na tzv. systéme UVW [8].

Výsledky a diskusia

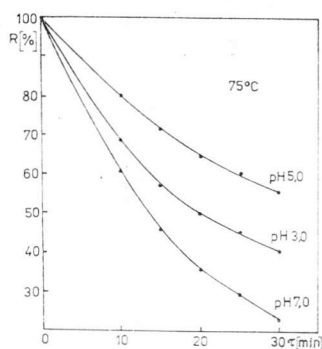
Stabilita betakyánových farbív sa sledovala za predpokladu, že znížením alebo elimináciou vedľajších vplyvov možno deštrukciu farbív pri konštantnej teplote opísať ako chemickú reakciu 1. poriadku. Z nameraných experimentálnych výsledkov sa za uvedeného predpokladu vypočítala rýchlostná konštanta a polčas rozkladu.

Vplyv teploty na stabilitu červených farbív sa sledoval v roztokoch farbiaceho preparátu vyrobeného z červenej repy. Z preparátu pripravené roztoky s pH 3,0, 5,0 a 7,0 sa zahrievali pri teplotách 50, 75 a 100 °C. Meraním hodnôt absorbancií pri vlnových dĺžkach 537 nm (pre pH 3,0 pri 535 nm) a 600 nm sa na základe uvedeného vzťahu vypočítal obsah červeného farbiva vyjadrený ako mg betanínu v 1000 ml roztoku. Zvyšok farbív v roztoku sa vyjadruje hodnotou R (%) počítanou ako podiel farbív v čase τ a τ_0 . Závislosť zvyšku farbív v roztokoch po zahreве pri konštantnej teplote od času zahreву znázorňujú obrázky 1—3, ktoré poukazujú na exponenciálny úbytok farbív v závislosti od teploty a času zahreву. Najvyššia stabilita farbív sa zistila v blízkosti prirodzeného pH = 5,0 červenej repy.



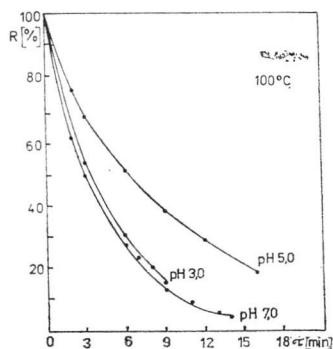
Obr. 1. Úbytok červeného farbiva v roztokoch s pH 3,0, 5,0 a 7,0 zahrievaných pri 50°C.

Fig. 1. Red dye decrease in pH 3.0, 5.0 and 7.0 solutions warmed up to 50°C.



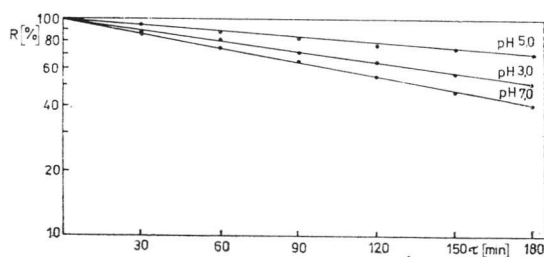
Obr. 2. Úbytok červeného farbiva v roztokoch s pH 3,0, 5,0 a 7,0 zahrievaných pri 75°C.

Fig. 2. Red dye decrease in pH 3.0, 5.0 and 7.0 solutions warmed up to 75°C.



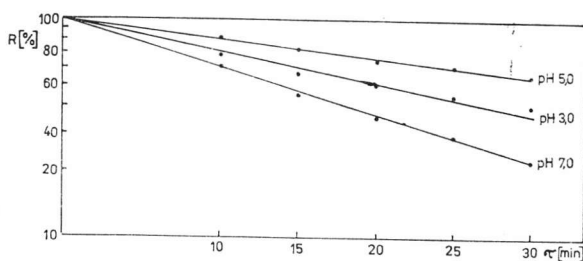
Obr. 3. Úbytok červeného farbiva v roztokoch s pH 3,0, 5,0 a 7,0 zahrievaných pri 100 °C.

Fig. 3. Red dye decrease in pH 3.0, 5.0 and 7.0 solutions warmed up to 105°C.



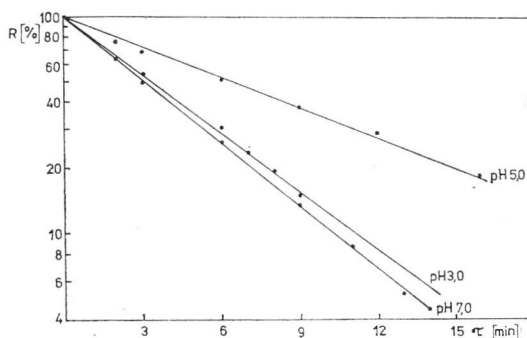
Obr. 4. Vplyv záhrevu pri 50 °C na úbytok červeného farbiva v roztokoch s pH 3,0 5,0 a 7,0.

Fig. 4. The effect of a temperature of 50°C on the red dye decrease in pH 3.0, 5.0 and 7.0 solutions.



Obr. 5. Vplyv záhrevu pri 75 °C na úbytok červeného farbiva v roztokoch s pH 3,0, 5,0 a 7,0.

Fig. 5. The effect of a temperature of 75°C on the red dye decrease in pH 3.0, 5.0 and 7.0 solutions.



Obr. 6. Vplyv záhrevu pri 100 °C na úbytok červeného farbiva v roztokoch s pH 3,0, 5,0 a 7,0.

Fig. 6. The effect of a temperature of 100°C on the red dye decrease in pH 3.0, 5.0 and 7.0 solutions.

Tabuľka 1. Koeficienty a a b regresnej priamky $\log y = a + bx$ a korelačné koeficienty r pre závislosť $\log R = f(\tau)$
 Table 1. Coefficients a and b of the regression straight-line, $\log y = a + bx$, and correlation coefficients r , for the function $\log R = f(\tau)$

Teplota ¹ [°C]	pH	a	b	r
50	3,0	1,9998	$-1,63 \cdot 10^{-3}$	-0,9991
	5,0	1,9987	$-8,65 \cdot 10^{-4}$	-0,9984
	7,0	2,0032	$-2,16 \cdot 10^{-3}$	-0,9996
75	3,0	1,9774	$-1,31 \cdot 10^{-2}$	-0,9902
	5,0	1,9912	$-8,50 \cdot 10^{-3}$	-0,9958
	7,0	1,9950	$-2,14 \cdot 10^{-2}$	-0,9991
100	3,0	1,9838	$-8,83 \cdot 10^{-3}$	-0,9982
	5,0	1,9833	$-4,50 \cdot 10^{-2}$	-0,9992
	7,0	2,0101	$-9,75 \cdot 10^{-2}$	-0,9996

¹Temperature.

Tabuľka 2. Hodnota rýchlostných konštánt a času polovičného rozkladu červeného farbiva pri rozličných teplotách a hodnotách pH
 Table 2. Values of rate constants and red dye decomposition half-time at various temperatures and pH values

Teplota ¹ [°C]	pH	$k \cdot 10^{-2}$ [min ⁻¹]	$\tau_{1/2}$ [min]
50	3,0	0,38	184,42
	5,0	0,20	347,92
	7,0	0,50	139,36
75	3,0	3,01	23,06
	5,0	1,96	35,40
	7,0	4,94	14,03
100	3,0	17,66	3,41
	5,0	10,36	6,69
	7,0	22,45	3,09

¹Temperature.

Nanesením hodnôt zvyšku červených farbív vyjadrený v percentách na semilogaritmický papier v závislosti od času záhrevu pri sledovaných teplotách a pH sa získala priamková závislosť, z ktorej bola určená rýchlostná konštanta a polčas rozkladu. Priebeh závislosti $\log R = f(\tau)$ znázorňujú obrázky 4–6.

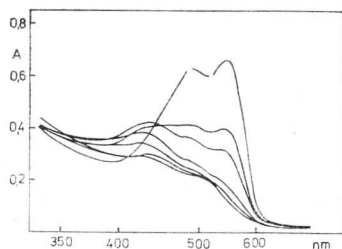
Rovnice regresných priamok $\log y = a + bx$ určených metódou najmenších štvorcov a hodnoty lineárnych korelačných koeficientov zhŕňa tabuľka 1. Hodnoty rýchlostných konštánt a čas polovičného rozkladu červeného farbiva pre 50, 75 a 100 °C pri pH 3,0, 5,0 a 7,0 sú v tabuľke 2.

Hodnoty korelačných koeficientov sú blízke 1, čo potvrdzuje správnosť predpokladu za určitých zjednodušení, že odbúranie červeného farbiva získaného z červenej repy možno opísať chemickou reakciou 1. poriadku. Pre štú-

Tabuľka 3. Hodnoty trichromatických zložiek a trichromatických súradníc pre vzorky roztokov farbív červenej repy (pH 3,0)
Table 3. Values of trichromatic compounds and trichromatic coordinates for the solutions of red beet dyes (pH 3.0)

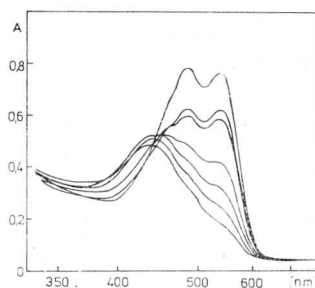
Teplota ¹ [°C]	Záhrev ² [min]	X	Y	Z	x	y	ΔE_{UVW}
50	0	42,84	33,17	30,75	0,4012	0,3106	66,81
	30	43,46	33,88	31,51	0,3992	0,3112	65,46
	60	45,12	36,17	34,53	0,3895	0,3122	59,99
	90	46,81	38,59	37,60	0,3805	0,3137	54,55
	120	48,15	40,55	39,99	0,3741	0,3150	50,42
	150	49,12	42,42	41,07	0,3704	0,3198	46,62
	180	49,98	44,16	41,91	0,3673	0,3245	43,30
75	0	43,19	33,73	31,44	0,3895	0,3112	65,01
	10	46,35	38,19	35,71	0,3854	0,3175	54,02
	15	47,57	40,99	37,38	0,3777	0,3254	49,12
	20	48,97	43,09	39,27	0,3728	0,3281	45,53
	25	49,83	44,68	40,16	0,3700	0,3317	42,79
	30	50,72	46,22	41,82	0,3655	0,3330	39,74
100	0	42,49	32,30	29,19	0,4086	0,3106	70,56
	2	46,51	38,54	34,14	0,3908	0,3233	56,12
	3	47,88	41,26	35,48	0,3842	0,3310	51,24
	6	53,03	49,85	41,89	0,3660	0,3441	37,35
	7	54,66	52,45	44,80	0,3598	0,3452	33,38
	8	56,23	54,95	47,11	0,3552	0,3471	30,31
	9	57,66	57,73	50,01	0,3486	0,3490	26,29

¹Temperature; ²Time of warming up.



Obr. 7. Absorpčné spektrá roztoku farbív z červenej repy s pH 5,0 zahrievaných pri 100 °C.

Fig. 7. Absorption spectra of pH 5.0 solution of the dyes of red beet at 100°C.



Obr. 8. Absorpčné spektrá roztoku farbív z červenej repy s pH 3,0 zahrievaných pri 100 °C.

Fig. 8. Absorption spectra of pH 3.0 solution of the dyes of red beet at 100°C.

Tabuľka 4. Hodnoty trichromatických zložiek a trichromatických súradníc pre vzorky roztokov farbív červenej repy (pH 5,0)
 Table 4. Values of trichromatic components, and trichromatic coordinates for the solutions of samples of red beet dyes (pH 5.0)

Teplota ¹ [°C]	Záhev ² [min]	X	Y	Z	x	y	ΔE_{UVW}
50	0	40,95	29,86	24,39	0,4301	0,3136	85,48
	30	41,32	30,31	24,39	0,4303	0,3156	80,07
	60	41,75	31,20	24,88	0,4267	0,3189	77,29
	90	43,30	33,42	27,15	0,4168	0,3217	71,61
	120	43,40	33,94	27,46	0,4141	0,3238	69,47
	150	44,05	35,10	28,32	0,4098	0,3266	66,47
	180	45,06	36,74	29,44	0,4050	0,3302	62,92
75	0	40,43	29,35	23,78	0,4321	0,3137	81,27
	10	42,42	32,97	25,39	0,4209	0,3271	71,80
	15	43,46	34,92	26,30	0,4151	0,3335	67,09
	20	44,60	36,77	27,45	0,4098	0,3378	63,24
	25	44,94	37,84	27,73	0,4066	0,3424	60,33
	30	45,46	39,00	28,56	0,4022	0,3450	57,31
100	0	39,21	28,42	22,76	0,4381	0,3119	84,70
	2	42,28	32,21	25,30	0,4236	0,3227	73,61
	3	42,97	33,75	25,94	0,4185	0,3287	70,23
	6	46,41	40,30	29,56	0,3991	0,3466	55,38
	9	48,66	44,85	30,93	0,3910	0,3604	48,19
	12	50,50	48,54	32,38	0,3842	0,3693	43,39
	16	52,81	53,20	33,36	0,3789	0,3817	40,03

¹Temperature; ²Time of warming up.

dium zmesi rôznych prírodných farbív ako možnosti získania zodpovedajúceho farebného odtieňa je dôležité zistenie o stabilite červených farbív v blízkosti pH 3,0. Pri 100 °C po 9 min záhreve roztoku s hodnotou pH 3 zostalo v roztoku len 15,03 % farbiva z pôvodného množstva, čomu zodpovedá polčas rozkladu 3,41 min. Tieto zmeny sú neporovnateľne rýchlejšie ako pre deštrukciu antokyánových farbív, čo súčasne umožňuje na základe kinetických meraní jednoduchým spôsobom odlišiť ich kombinovaný prídavok.

Súčasne so sledovaním absorbancie roztokov pri absorpčných maximách s cieľom stanoviť obsah betakyánových farbív sa v každom prípade nameral priebeh absorpčných spektier na registračnom spektrofotometri Spekord UV VIS. Vo všetkých prípadoch s poklesom absorbancie pri vlnovej dĺžke 535—537 nm vzrastá absorbancia v oblasti 430 nm. Vzrast absorbancie pri 430 nm sa pripisuje vzniku kyseliny betalámovej [9]. Kyselina betalámová je pravdepodobne produktom rozkladu betakyánov. Vzrast absorbancie pri 430 nm sa najvýraznejšie prejavil v roztokoch s pH 7,0. Obrázok 7 je znázorňuje priebeh

Tabuľka 5. Hodnoty trichromatických zložiek a trichromatických súradníc pre vzorky roztokov farbív červenej repy (pH 7,0)
Table 5. Values of trichromatic components and trichromatic coordinates for the solutions of samples of red beet dyes (pH 7.0)

Teplota ¹ [°C]	Záhrev ² [min]	X	Y	Z	x	y	ΔE_{UVW}
50	0	40,71	30,24	27,72	0,4125	0,3064	73,53
	30	41,92	32,41	29,22	0,4048	0,3129	67,54
	60	43,56	35,44	31,42	0,3944	0,3209	59,64
	90	44,70	37,73	32,68	0,3883	0,3277	54,27
	120	45,87	40,04	34,12	0,3821	0,3335	49,24
	150	46,77	42,04	34,42	0,3795	0,3411	45,86
	180	48,04	44,55	36,08	0,3733	0,3462	41,28
75	0	36,85	27,33	23,67	0,4194	0,3110	74,18
	10	43,10	36,58	29,96	0,3931	0,3336	55,07
	15	44,99	40,69	31,56	0,3837	0,3470	46,83
	20	47,01	44,38	33,84	0,3753	0,3543	40,91
	25	47,85	46,68	34,21	0,3715	0,3625	37,87
	30	49,44	49,63	35,75	0,3667	0,3681	34,98
100	0	36,24	26,64	23,16	0,4211	0,3096	75,28
	3	44,88	39,20	32,36	0,3854	0,3366	50,21
	6	48,74	47,86	34,75	0,3710	0,3643	37,33
	9	51,77	54,01	38,01	0,3600	0,3756	32,08
	11	52,95	56,63	39,61	0,3549	0,3795	30,71
	13	53,80	58,43	41,98	0,3438	0,3674	28,98
	14	54,37	59,00	43,88	0,3457	0,3751	27,60

¹Temperature; ²Time of warming up.

absorpčných spektier roztoku farbív z červenej repy s pH 5,0 zahrievaných pri teplote 100 °C v sledovaných časových intervaloch. Šírka absorpčného maxima (430—450 nm) komplikuje možnosť posúdiť odlišné farbivá v roztoku pri aplikácii zmesi farbív. V sade vzoriek s pH 3,0 však po začiatočnom náraste absorbancie v tejto oblasti dochádza k opätovnému poklesu a v sledovanom časovom intervale došlo k poklesu absorbancie pri 430 nm pod hodnotu absorbancie pripravenej vzorky roztoku farbív (obr. 8).

Nameraným výsledkom zodpovedá aj vizuálne pozorovanie farebných zmien roztokov farbiaceho preparátu z červenej repy. Postupné blednutie červenej farby, prechod na oranžovú až žltú farbu odráža prednostný rozklad červených farbív v zmesi betalainov.

Paralelne so sledovaním úbytku farbív sa merali farebné zmeny na prístroji Momcolor. Zmeny vo farbe roztokov z fermentovanej repnej šťavy s pH 3,0, 5,0 a 7,0 zahrievaných pri 50, 75 a 100 °C sa sledovali meraním trichromatických zložiek. Z nameraných hodnôt trichromatických zložiek sa vypočítali trichro-

matické súradnice x a y a farebné diferencie ΔE_{UVW} . Hodnoty trichromatických súradníc x , y a farebných diferencií ΔE_{UVW} pre pripravené vzorky farbív červenej repy sú v tabuľkách 3—5. Zobrazením farebných zmien v kolorimetrickom trojuholníku CIE x , y , ako aj vynesení závislosti farebných diferencií proti času záhrevu pri určitej teplote a pH sa potvrdila vysoká korelácia medzi úbytkom červených farbív a zmenou farebnosti vzoriek. Riešenie vzťahu farebných parametrov a obsahu farbív ako možnosti ich stanovenia sa však komplikuje vznikajúcimi reakčnými produktmi betakyánov a rôznym zastúpením červených a žltých farbív v surovine.

Výsledky merania farebných zmien vo farebnom priestore CIE potvrdili odlišnú stabilitu farbív v roztokoch s rôznymi hodnotami pH. Trichromatické zložky, ktoré v určitom priblížení vyjadrujú podiel jednotlivých farieb svetla (červená, žltá, modrá), počas záhrevu sa nemenili rovnakou rýchlosťou. Odrážajú postupnú zmenu farby a jej postupný prechod z červenej na žltú. Relatívne najväčšie zmeny boli namerané pre zložku Y , ktorá spolu s hodnotami trichromatických súradníc x , y je nevyhnutná pre lokalizáciu farby v kolorimetrickom trojuholníku CIE. V takejto interpretácii predstavuje hodnota Y vzťažnú hodnotu jasu vzoriek. Veľkosť farebných zmien v kolorimetrickom trojuholníku CIE x , y je v súlade s predchádzajúcimi závermi o zmene farbív a farby vzoriek. Náhradná vlnová dĺžka určená pre jednotlivé vzorky sa na čiare spektrálne čistých farieb postupne posúva do oblasti žltých farieb. Záverom možno konštatovať, že najvýraznejšie zmeny sa namerali v roztokoch s pH 7 a najmenšie v roztokoch s pH 5. Dosiahnuté výsledky ohraničujú možnosti aplikácie farbív z červenej repy do určitej skupiny výrobkov, v ktorých treba v konkrétnych podmienkach preveriť ich stabilitu.

Literatúra

1. MABRY, T. J. — DREIDING, A. S.: *Recent Advances in Phytochemistry*. New York, Academic Press 1968.
2. WYLER, H. a kol.: *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, s. 1696.
3. WYLER, H. — DREIDING, A. S.: *Experientia*, 17, 1961, s. 23.
4. MABRY, T. J.: *Comparative Phytochemistry*. New York, Academic Press 1968.
5. KIMLER, L. a kol.: *Chem. Commun.*, 1971, s. 1329.
6. Patent ČSSR 225529.
7. NILSON, T.: *Lantbrukshögskolans Ann.*, 36, 1979, s. 179.
8. DRDÁK, M. — GREIF, G. — FARKAŠOVÁ, J.: *Bull. potrav. Výskumu, XXII (II)*, 1983, s. 21.
9. SAGUY, I. — KOPELMAN, I. J. — MIZRAHI, S.: *J. Food Sci.*, 43, 1978, s. 124.

Устойчивость концентрата красителей из красной свеклы

Резюме

В работе изучается устойчивость концентрата красителей, изготовленного в процессе ферментирования при различных величинах pH растворов во время нагревания при температурах 50 °С, 75 °С и 100 °С. Устойчивость красителей, выраженная через содержание бетанина, сравнивалась на основе кинетических измерений и путем расчета констант скорости для реакции первого порядка и на основе времени полураспада. Параллельно с наблюдением за убыванием красных красителей изучались изменения цвета образцов на основе измерения на приборе Momcolor D. Изменения сравниваются в колориметрическом треугольнике CIE x y и на основе вычисленных дифференций цвета.

Concentrate stability of the dyes obtained from red beet

Summary

The paper deals with the concentrate stability of dyes obtained by fermentation using various pH solutions at temperatures of 50, 75 and 100°C. The stability of dyes (expressed as betanine content) was compared on the basis of kinetic measurements and calculated rate constants for the reaction of the first order, as well as on the basis decomposition half-times. Using the apparatus Momcolor C, the decrease in red dyes was followed in parallel with changes in colour of the samples. Then, the changes were compared using a colourimetric triangle, CIE x y , and the computed colour differences.