

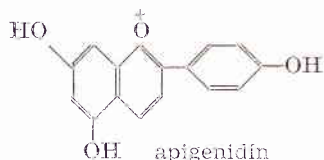
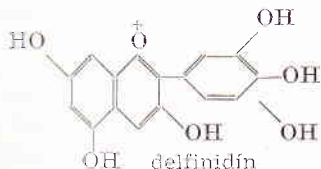
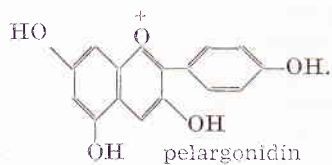
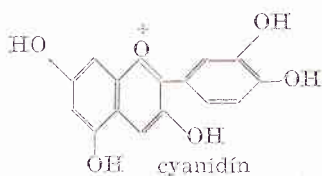
# Vplyv rôznej skladovacej teploty na úchovu antokyanových farbív jahôd

B. KRKOŠKOVÁ, Š. ŠULC

Počas niekoľkoročného výskumu sme často konštatovali zmeny farby, chuti, vône a konzistencie mrazených výrobkov, a to hneď po zmrazení alebo po niekoľkomesačnom skladovaní pri  $-18^{\circ}\text{C}$ .

V snahe zlepšiť kvalitu mrazených výrobkov, zaoberáme sa poznaním vplyvu rôznych skladovacích teplôt na jednotlivé zmyslové znaky tak, aby sme tieto zmeny vedeli vyjadriť nielen pomocou bodového hodnotenia, ale aj objektívnym stanovením.

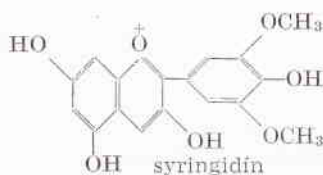
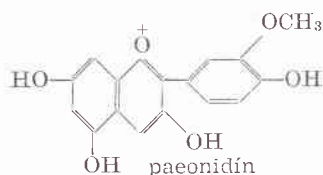
Mnohé kvety a bobuľovité ovocie ako aj potraviny z nich pripravené sú príťažlivé práve svojou farbou, ktorú im dávajú antokyaníny. Tieto vo vode rozpustné rastlinné pigmenty sú odvodené od pyrýliového radikálu a v súčasnosti poznáme ich štyri základné typy: cyanidín, pelargonidín, delphinidín a apigenidín. Všeobecný štruktúrny vzorec antokyanínov je založený na  $\text{C}_6\text{-C}_3\text{-C}_6$  uhlíkovej kostre (1).



Antokyaníny sú glukozidy. Cukrový radikál obsahujú spravidla na hydroxyle v polohe 3 pigmentovej molekuly. U diglukozidických pigmentov dva cukrové radikály sa môžu nachádzať na rôznych hydroxylových skupinách alebo vo forme diglukozidickej skupiny na hydroxile v polohe 3. Varom s kyselinami, tiež účinkom niektorých enzýmov sa rozkladajú na cukor a antokyanidíny.

Pelargonidín je prítomný ako diglukozid v šarlátovej pelargónii a oranžovej dálii. Cyanín, diglukozid cyanidínu, je farebnou látkou červenej ruže a nevädze. Čierne čerešne obsahujú antokyanín keracyanín, v ktorom je jedna molekula glukózy a jedna molekula ramnózy kombinovaná s cyanidínom. Farbivo sliviek prinicyanín je glukoramnózid cyanidínu. Borievky obsahujú idain, monogalaktozid cyanidínu.

Mnohé kvety a bobuľovité rastliny obsahujú metylétery troch základných báz. Pigment pivónie paeonín je diglukozid paeonidínu, čo je metyléter cyanidínu. Syringidín je zložkou farbiva vína oenínu (2).



Mnohé pigmenty sú ťažko separovateľné zmesi rôznych antokyanínov; napr. borievky obsahujú monoglukozidy syringidínu a delfinidínu a monogalaktozid cyanidínu (2). Pigment čiernych malín (sorta Monger) obsahuje cyanidín-3-glukozid, cyanidín-3-diglukozid, cyanidín-3,5-diglukozid a cyanidín-3-ramnoglukozid-5-glukozid (3).

Soli antokyanidínov s kyselinami majú všetky viac alebo menej červenú farbu. Pelargonidín žltočervený, cyanidín červený, delfinidín modravočervený. Voľné antokyanidíny, ktoré sa tvoria z oxóniových solí pridaním vypočítaného množstva alkálií, a ktoré pravdepodobne majú chinoidnú štruktúru v benzénovom jadre, sú fialové až modré. Alkalické soli antokyanidínov, fenáty, sú modré. Veľký výber variácií farieb kvetov a bobuľovitých plodov je spôsobený faktom, že pigment je raz v silne kyslom, inokedy v neutrálnom, resp. v alkalickom prostredí. Toto vysvetľuje, prečo napr. pigmenty červenej ruže a modrej nevädze sú identické. Ruža obsahuje oxóniové soli cyanínu, zatiaľ čo u nevädze sú to soli metalické (hlavne draselné spolu s amónnymi vápenatými a sodnými). Pri vysvetľovaní rôznych odtieňov farieb musíme zohľadniť okrem týchto faktov aj iné faktory. Je to miešanie so žltými pigmentami flavónovej a flavonolovej skupiny, kombinácie s tanínom, alebo s inými látkami (ko-pigmentami), ktoré značne menia farbu antokyanínov.

V rastlinnej bunke sú antokyaníny prítomné v buncovej šfave, nie v protoplazme. Vytvárajú sa oxidáciou flavónov. Vznik flavonoidov v rastlinných bunkách si vysvetľujeme dvoma spôsobmi:

## 1. Z aromatických aminokyselín

Syntéza aromatických aminokyselín vychádza z cukrov, hlavne sedoheptulózy, ktorá sa cyklizuje na kyselinu 5-dehydrochinovú, tá ďalej prechádza dehydratáciou na kyselinu 5-dehydrošikimovú a táto sa redukuje na kyselinu šikimovú, z ktorej sa potom tvoria dôležité aromatické katalyzátory aminokyseliny, napr. kyselina p-aminobenzoová, indolové zlúčeniny (tryptofán). Z aromatických aminokyselín vznikajú hormóny (adrenalin, thyroxín) taníny, lignín, flavonoidy atď.

## 2. Z floroglucinu

Ide tu v podstate o reakciu kyseliny acetoctovej a octovej, ktorou vzniká kyselina trioctová, čiže diketokapronová. Kyselina trioctová sa ďalej cyklizuje na floroglucín. Z floroglucínu vznikajú v rastlinách početné prirodzené látky, medzi nimi aj flavonoidy. Floroglucín sa pritom zlúči s kyselinou p-hydroxy-fenylpryhroznovou na pentahydroxichalkón a z neho sa vytvárajú uvedené pigmenty (4).

Hromadenie antokyánov v listoch nastáva často po porušení normálnych podmienok minerálnej výživy. Napr. výskyt hnedých, červených a purpurových škvŕn na listoch zemiakov, kapusty, bavlíka, jablone a citrusov sa spravidla dostavuje pri nedostatku draslíka. Nedostatok horčika u bavlíka sa prejaví na listoch purpurovou farbou tkaniva medzi žilkami, ktoré ostávajú temne zelené. Vo všetkých uvedených prípadoch mizne súčasne chlorofyl tam, kde sa hromadia antokyány.

Antokyány majú veľký vplyv na hodnotu kvantového výťažku pri procese fotosyntézy. Pretože nimi pohlcované svetlo nie je pri fotosyntéze využívané, antokyány a flavény pôsobia ako pigmenty konkurujúce fotosynteticky aktívnym pigmentom v modrofialovej oblasti spektra. Absorpciou týchto kvánt môžu antokyány značne znížiť účinné osvetlenie (5).

Antokyaníny sú chemicky nestabilné. Veľa autorov sledovalo príčiny ich štiepenia a s tým spojenú nežiadúcu zmenu farby jednotlivých produktov. Meschter (6) študoval vplyv uhľohydrátov a iných faktorov na farbu výrobkov z jahôd.

Sondheimer a Kertesz (7) sledovali kinetiku oxidácie antokyanového farbiva jahôd v prítomnosti peroxidu vodíka. Pratt a spolupracovníci (8) v štúdiu o stabilite farby ovocia poukázali na interakciu kyseliny askorbovej, riboflavínu a antokyanových pigmentov.

Trifiro a Landi (9) robili skúšky so vzorkami ovocných štiav, obsahujúcimi kyselinu askorbovú. Tieto uchovávali pri rôznych teplotách a zistili, že kyselina askorbová podporuje odbúravanie antokyánov. Najväčšie zmeny v obsahu farby boli stanovené, keď pôsobili súčasne kyselina askorbová a kyslík.

Tinsley a Bockian (10) sledovali v modelových systémoch vplyv cukru na štiepenie pelargonidín-3-monoglukozidu pri 90 °C.

Značné straty antokyanínov nastávajú aj pri spracovaní ovocia a zeleniny. Pasterizácia ovocných štiav spôsobuje rozklad antokyanínov zhruba 17 % (9). Biethan a Neumann (11) sledovali obsah antokyanových farbív červenej kapusty v jednotlivých štádiách spracovania. Ukázalo sa, že jednotlivé technologické operácie (skladovanie, krájanie, blanširovanie) majú silný vplyv na odbúravanie farbív, čo zrejme súvisí s oxidačným účinkom vzdušného kyslíka. Ďalší výskum zamerali na rôzne druhy ovocia (čerešne, višne, maliny, ríbezle čierne, ríbezle červené a slivky) a z nich pripravených produktov (marmelády a kompóty), pričom sa sledoval vplyv krájania suroviny a skladovania produktov. Krájaním v atmosfére dusíka sa oxidatívne straty antokyanových farbív značne zmenšili.

V predloženej práci sme sledovali vplyv rôznej skladovacej teploty na úchovu farby mrazených jahôd (sorta Senga Sengana).

## Usporiadanie pokusov

Jahody sorty Senga Sengana sme zmrazili konvenčným spôsobom a skladovali pri teplotách  $-12^{\circ}\text{C}$ ,  $-18^{\circ}\text{C}$  a  $-24^{\circ}\text{C}$ . Po trojmesačnom skladovaní sme urobili kvantitatívne stanovenie množstva antokyanového pigmentu.

## Metodika

Na kvantitatívne stanovenie množstva antokyanového pigmentu sme použili metodiku Sondheimera a Kertesza (12). Metóda spočíva na odčítaní hodnoty extinkcie antokyanového roztoku známej koncentrácie (pri vlnovej dĺžke 500 nm) pri pH 3,4 a pri pH 2,0. Vzrast intenzity farby za týchto podmienok je úmerný koncentrácii antokyanového farbiva v roztoku. Ako štandard farebnej intenzity sme použili kongočerven.

Príprava extraktov: 10 g vzorky sme vytierali do 100 ml citrátového ústoja o pH 3,4. Roztok sme centrifugovali a filtrovali cez sklený filter  $S_3$ , s prídavkom kremeliny. pH takto pripraveného číreho extraktu sme merali pH-metrom a potom odmerali extinkciu roztoku pri vlnovej dĺžke 500 nm na spektrofotometri VSU. Potom sme zriedenou HCl upravili pH roztoku na 2,0 a po skontrolovaní pH na pH-metri sme opäť odmerali extinkciu takto upraveného roztoku pri 500 nm.

## Výsledky a diskusia

V tabuľke 1. sú výsledky stanovenia množstva antokyanových pigmentov pri rôznych skladovacích teplotách po 3 mesiacoch.

V tabuľke 2 je porovnanie zmyslového hodnotenia a spektrofotometrického stanovenia farby a obsahu kyseliny *l*-askorbovej v pokusných jahodách.

Tab. 1.

Vzorka	Sklad. teplota $^{\circ}\text{C}$	$E_{500\text{ nm}}$		$E_{500}$	mg $\%$ kongo- červen	$\%$ sušiny	mg $\%$ Kč v su- šine
		pH 3,4	pH 2,0				
čerstvé	—	0,932	2,068	1,136	2,42	9,83	24,61
Po 3 me- siacoch	-12	0,866	1,740	0,874	1,86	12,16	15,29
	-18	0,958	1,740	0,782	1,66	10,69	15,52
	-24	0,920	1,740	0,820	1,74	10,43	16,68

Pri našej práci sme prišli k názoru, že stanovenie strát kyseliny *l*-askorbovej počas 9-mesačného mraziarenského skladovania je síce dobrým ukazovateľom kvality mrazených potravín, avšak u niektorých mrazených potravín sa tiež výrazne mení farba.

Tab. 2.

Vzorka	Skladovacia teplota °C	Bodové hodnotenie farby	mg % v sušine	
			kongočerveň	vitamín C
čerstvé	—	15,00	24,61	487,1
Po 3 me- siacoch	-12	12,00	15,29	286,2
	-18	12,75	15,52	412,5
	-24	14,25	16,68	396,2

Z tohto dôvodu sme urobili štúdiu o rastlinných farbivách, z ktorej uvádzame časť o antokyánových farbivách, kde stručne poukazujeme na ich chemické zloženie a technologický význam.

Na základe stanovenia antokyánových farbív a bodového hodnotenia farby jahôd sa ukázalo, že ich určením môžeme spresniť hodnotenie mrazených potravín a umožňujú nám sledovať vplyv rôznych faktorov na zmenu farby. I keď bol pokles antokyánových pigmentov sledovaný počas 3 mesiacov pri teplote -12 °C, -18 °C, -24 °C, výsledky ukázali, že strata antokyánových farbív je najmenšia (7,93 mg %) pri teplote -24 °C, kým ich pokles bol väčší pri teplote -12 °C a -18 °C.

Pri skladovaní sme sledovali tiež úchovu kyseliny *l*-askorbovej, kde sme získali obdobné výsledky ako v našich predchádzajúcich prácach.

V sledovaní úchovy farby budeme pokračovať pri rôznych spôsoboch zmrazovania a skladovacích teplotách počas 9-mesačného mraziarenského skladovania.

### S ú h r n

Sledovali sme vplyv skladovacích teplôt -12 °C, -18 °C a -24 °C na úchovu farbiva konvenčne zmrazených jahôd (sorta *Senga Sengana*). Po trojmesačnom skladovaní sme kvantitatívne stanovili obsah prítomného farbiva spektrofotometricky. Farbu skladovaných jahôd sme hodnotili aj zmyslove. Z oboch hodnotení vyplýva, že najlepšia skladovacia teplota pre úchovu farby je teplota -24 °C. Teploty -18 °C a -12 °C sa vo svojom vplyve na úchovu farby líšia len veľmi málo.

### L i t e r a t ú r a

1. Paech K., Tracey M. V., *Modern Methods of Plant Analysis*, Berlin 1955.
2. Karrer P., *Organic Chemistry*, London 1947.
3. Daravingas G., Cain R. F., *Journal of Food Science* **31**, 6 (1966).
4. Košťál J., *Obecná biochemie*, Praha 1960.
5. Rubin B. A., *Fyziologie rostlin*, Praha 1966.
6. Meschter E., *Journal Agr. Food Chem.*, **1**, 574 (1953).
7. Sondheimer E., Kertesz Z. I., *Food Research*, **17**, 288 (1952).



8. Pratt D. E., Balkom C. M., Powers J. J., Journal Agr. Food Chem., **2**, 367, (1954).
9. Trifiro E., Landi S., Fruchtsaftindustrie, **11**, III., (1966).
10. Tinsley J. J., Bockian A. H., Food Research, **25**, 161 (1960).
11. Biethan W., Neumann K., Fruchtsaftindustrie, **10**, IX, (1965).
12. Sondheimer E., Kertesz Z. I., Analytical Chemistry, **20**, 3, (1948).

## Влияние различной складочной температуры на хранение антоциановых красящих веществ клубники

### Резюме

Мы следили за влиянием складочных температур  $-12^{\circ}\text{C}$ ,  $-18^{\circ}\text{C}$  и  $-24^{\circ}\text{C}$  на хранение красящих веществ стандартно замороженной клубники (сорт Сенга Сенгала). После 3-месячного хранения на складе мы квантитативно установили содержание имеющегося красящего вещества спектрофотометрически. Окрасу складированной клубники мы оценивали и вкусом. Из обеих оценок следует, что лучшей температурой хранения для сохранения краски является температура  $-24^{\circ}\text{C}$ . Температуры  $-18^{\circ}\text{C}$  и  $-12^{\circ}\text{C}$  отличаются, в отношении своего влияния на сохранение окраски, только очень мало.

## Influence of different storage temperature on the preservation of antocyan dyes in the strawberries

### Summary

The influence of storage temperature of  $-12^{\circ}\text{C}$ ,  $-18^{\circ}\text{C}$  and  $-24^{\circ}\text{C}$  on the preservation of dye in traditionally frozen strawberries (variety Senga Sengana) has been studied. The amount of present dye has been spectrophotometrically determined after three months of storage. The colour of stored stawberries has been evaluated also organoleptically. It results from both evaluations that the best storage temperature for the colour preservation is the the temperature of  $-24^{\circ}\text{C}$ . The temperatures of  $-18^{\circ}\text{C}$  and  $-12^{\circ}\text{C}$  differ only slightly in their influence on the colour preservation.