

# Heterocyklické prirodzené farebné látky a ich význam v potravinách

A. ŠEPITKA, J. VAŠICOVÁ

V práci (1 a 2) sme sa zaoberali alicyklickými prirodzenými farebnými látkami (karotinoidmi) a izocyklickými prirodzenými farebnými látkami (chinónové pigmenty).

Dôležitú skupinu prirodzených farebných látok, hojne rozšírených v prírode, tvoria heterocyklické prirodzené farebné látky. Popri karotinoidoch majú dôležitý potravinársky význam a sú dôležité aj z fyziologického hľadiska. Môžeme ich rozdeliť na:

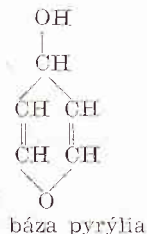
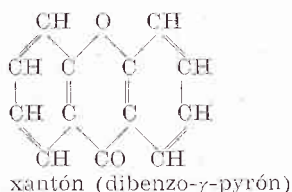
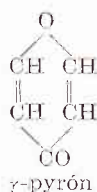
1. pyránové pigmenty (flavonoidy alebo polyfenoly),
2. pyrolové pigmenty (porfyríny, chlorofyly a žlté farbivá),
3. pyrimidínové pigmenty (pteríny, ako žlté a červené pigmenty kridiel motýľov).

Z uvedených skupín najväčší potravinársky význam majú pyránové pigmenty (flavonoidy), problematiku ktorých podrobnejšie rozvedieme.

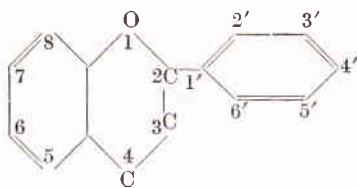
Pyránové prirodzené farebné látky (flavonoidy) sú derivátmi heterocyklických systémov  $\gamma$ - a  $\alpha$ -pyránov:



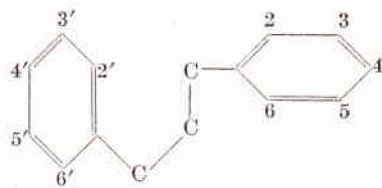
ktoré sú známe iba v derivátoch ako pyróny, xantóny a antokyanidíny (pyrýliové, pyroxóniové farbivá).



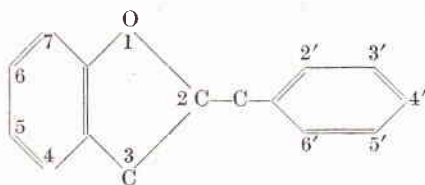
U všetkých týchto derivátov pyránu, ktoré tvoria žlté, červené a modré prirodzené farebné látky, môžeme pozorovať určitú genetickú súvislosť. Pri všetkých všeobecne tvorí pyránový alebo pyrónový kruh jadro molekúl, ktoré svojou štruktúrou sú veľmi blízke flavónu, teda typu zlúčenín  $C_6-C_3-C_6$ , ktoré sa často uvádzajú pod spoločným názvom flavonoidy, alebo flavonoidné látky (flavóny, izoflavóny, antokyanidíny, chalkóny, auróny, katechíny a pod. (3, 4, 5).



flavóny, antokyanidíny,  
katechíny

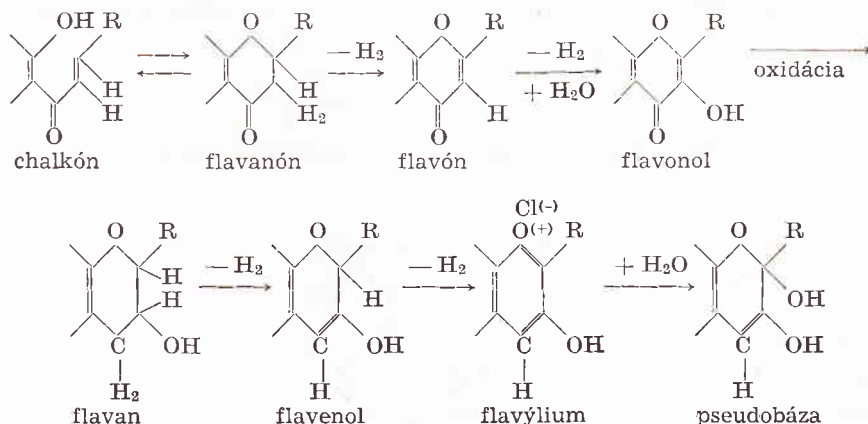


chalkóny



auróny

Flavonoidy môžu oxidačnými alebo redukčnými pochodmi prechádzať jeden v druhý a tak poskytovať širokú paletu flavonoidných látok. Podľa toho môžeme ich rozdeliť na: katechíny, ktorých základom je systém flavanu (najviac hydrogenované flavonoly alebo antokyanidíny), flavenoly (dehydroflavany), ktoré s kyselinami tvoria soli flavílie a sú základom antokyanidínov, leukoantokyanidíny (pseudobázy), chalkóny, flavanóny, flavanoly, flavóny a najviac zoxidovaná forma flavonoly. Tieto oxidačno-redukčné zmeny sa najčastejšie odohrávajú v pyránovom kruhu. Chalkóny sú pravdepodobne prekurzormi flavónov a aurónov.



Pyrónový kruh je naviazaný na benzoskopinu, čím vzniká benzo- $\alpha$ -pyrón, resp. benzo- $\gamma$ -pyrón alebo chalkón. Pyrónový kruh je v polohe 2 substituovaný fenylovým zvyškom, ktorý môže byť ďalej substituovaný viacerými hydroxylovými skupinami (najčastejšie dve OH skupiny v polohe 3' a 4'). Taktiež benzoskopina je najčastejšie substituovaná OH skupinou v polohe 3, 5 a 7. Na hydroxiskupiny v polohe 7 a 3 sa v niektorých látkach viaže cukor, ako ramnóza alebo rutinóza (glukóza + ramnóza).

Ako deriváty flavýlia sa označujú látky, ktoré ako oxóniové zlúčeniny soli (napr. chloridov) tvoria antokyanidíny (6). Antokyaniny sú glykozidmi antokyanidínov (voľných aglykónov).

Flavonoidné látky sú zväčša v rastlinách ako glykozidy. Aglykóny sa nachádzajú iba v zdrevnatelých tkáchach. Glykozidy sú charakteristické pre tkáň s aktívnou látkovou výmenou a aglykóny sú zrejme konečnými produktami výmeny látok. Prehľad dôležitých flavonoidov je uvedený v tabuľke 1.

Flavonoidné zlúčeniny čo do rozpustnosti tvoria rad, na jednom konci ktorého sú zlúčeniny rozpustné v éteri a nerozpustné vo vode (ako neglykozidované vysokometylované deriváty — neobiletín a meliternatín), a na druhom nerozpustné v éteri a rozpustné vo vode glykozidy, ktoré obsahujú do troch cukorných zvyškov. Medzi týmito sú rozpustné v alkohole neglykozidované oxiflavóny, oxiflavanóny a oxi-izo-flavóny.

Všeobecne flavonoidy možno plne vyextrahovať ako z čerstvého tak aj vysušeného materiálu etanolom alebo metanolom. Jednako, najmä u suchého materiálu, je vhodné vykonať postupnú extrakciu s využitím 3 alebo 4 rozpustidiel so stúpajúcou polaritou. Predbežnou extrakciou suchého rozomletého materiálu petroleterom alebo tetrachlórmetanom sa odstráni voskové a smolovité látky. Pretože flavonoidy rozpustné v petroleteri sú zriedkavosťou, podobná predbežná extrakcia nenaruší ich komplex.

Niektoré z flavonoidov sú nestále, napr. epikatechín sa už na vzduchu oxiduje, zatiaľ čo látky s vyšším oxidačným stupňom sú na vzduchu stálejšie. Flavonoidy, ktoré majú v susedstve OH skupiny, dávajú s  $\text{FeCl}_3$  intenzívne sfarbenie: napríklad zelené pri rutíne a modrozelené pri antokyanínoch. V slabom alkalickom prostredí tieto endiolové zoskupenia sa ľahko oxidujú. Voči 0,001 N NaOH je napríklad rutín o niečo stálejší ako kvercetin; naproti tomu 0,001 N HCl rýchlo štepí rutín a vzniklý kvercetin je v kyslom prostredí stály.

Flavóny a flavonoly sú vo voľnej forme (ako aglykóny) alebo vo forme glykozidov prítomné v každej zelenej rastline, čiastočne ako sprievodné látky chlorofylov, čiastočne v korienkoch, púčkoch a plodoch. Kvercetin môže v niektorých prípadoch tvoriť až 1,5 % sušiny. Hesperidín sa nachádza v plodoch mnohých rastlín, najmä v šupkách citrónov a pomarančov.

Antokyanidíny a katechíny sa vyskytujú v šupkách modrého a čierneho ovocia ako sú čerešne, čučoriedky, slivky, hrozno, ako aj v šťavách (červené víno). Mnohé z flavonoidov majú účinnosť faktoru P (vitamínu P). Podobne aj čajové nálevy z domácich a tropických listov obsahujú mnohé flavonoidy.

Pri výskume antokyanínov rôznych kvetov a plodov došlo sa k zaujímavému záveru, že všetka pestrofarebnosť kvetov závisí v podstate len od troch antokyanidínov: pelargonidínu, kyanidínu a delfinidínu.

Antokyanidíny ako aj ich metylétery dávajú s kyselinami a zásadami za rôznych podmienok rôzne zafarbenie. Tak napr. modrá farba nevädze je zaprí-

Tabuľka 1. Prehľad dôležitých flavonoidov

N á z o v	Substitúcia na uhlíkoch (pozri vzorec flavónu)										
	2	3	4	5	6	7	8	2'	3'	4'	5'
<b>a) deriváty flavónu (oxiflavóny)</b>											
Luteolín			oxo	OH		OH			OH	OH	
Diosmín			oxo	OH		R			OH	OCH <sub>3</sub>	
Chrizín			oxo	OH		OH					
Apigenín			oxo	OH		OH				OH	
Skutellareín			oxo	OH	OH	OH				OH	
Tricin			oxo	OH		OH			OCH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>
<b>b) deriváty flavonolu (3-hydroxiflavónu)</b>											
Kvercetin		OH	oxo	OH		OH			OH	OH	
Kvercitrín		Ra	oxo	OH		OH			OH	OH	
Rutin		Ru	oxo	OH		OH			OH	OH	
Ramnetín		Ra	oxo	OH		OCH <sub>3</sub>			OH	OH	
Galangín		OH	oxo	OH		OH					
Kemferol		OH	oxo	OH		OH				OH	
Fizetin		OH	oxo			OH			OH	OH	
Izoramnetín		OH	oxo	OH		OH			OCH <sub>3</sub>	OH	
Morín		OH	oxo	OH		OH		OH		OH	
Miricetin		OH	oxo	OH		OH			OH	OH	OH
Ramnezín		OH	oxo	OH		OCH <sub>3</sub>			OCH <sub>3</sub>	OH	
<b>c) deriváty flavanónu</b>											
Naringenín		H <sub>2</sub>	oxo	OH		OH				OH	
Hesperetin		H <sub>2</sub>	oxo	OH		OH			OH	OCH <sub>3</sub>	
Eriodiktyol		H <sub>2</sub>	oxo	OH		OH			OH	OH	
Floretín		H <sub>2</sub>	oxo	OH		OH			OH	OH	
Hesperidín		H <sub>2</sub>	oxo	OH		Ra			OH	OCH <sub>3</sub>	

Názov	2	3	4	5	6	7	8	2'	3'	4'	5'
d) antokyanidíny a antokyaníny (deriváty flavýlia)											
Kyanidín		OH		OH		OH			OH	OH	OH
Pelargonidín		OH		OH		OH				OH	
Kyanín		OH		OH		OH			OH	OH	
Kerakyanín		OH		OH		OH			OH	OH	
Peonín		G		OH		G			OCH <sub>3</sub>	OH	
Melakacidín		OH	OH			OH	OH		OH	OH	
Oenín		G		OH		OH			OCH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>
Delfinidín		OH		OH		OH			OH	OH	OH
Peonidín		OH		OH		OH			OCH <sub>3</sub>	OH	
Malvidín		OH		OH		OH			OCH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>
Petunidín		OH		OH		OH			OCH <sub>3</sub>	OH	OH
e) katechíny											
d-Epikatechín		OH		OH		OH			OH	OH	
f) deriváty kumarínu											
Askuletín	oxo				OH	OH					
Askulín	oxo				G	OH					
g) deriváty chalkónu											
Hesperetín- chalkónglu- kozid		OH	G		OH				OH	OCH <sub>3</sub>	oxo
Hesperidín- metylchalkón		OH	Ru		OCH <sub>3</sub>				OH	OCH <sub>3</sub>	oxo

Poznámka:

Ra = ramnozid

Ru = rutinozid

G = glukozid

činená alkalickou soľou kyanidínu, kým oxóniová soľ kyanidínu zapríčiňuje červené zafarbenie ruže a pakostá smradľavého (*Geranium Robertianum*).

Obsah antokyanínov v rastlinách je menlivý v širokom rozmedzí až do 7 0/0 váhy suchých kvetov (v kvetoch pelargónii a lesnej malvy).

Často v rastlinách flavonoglykozidy sú viazané na bielkoviny, preto sú okrem farby rastlinného materiálu zodpovedné za jeho štruktúru, konzistenciu, chuť a vôňu, čo sa prenáša aj na potraviny.

U vyšších zvierat, najmä u hovädzieho dobytku, boli najdené v stopách proteínicky viazané flavonoidy.

Účinnosť 10 mg hesperidínu bola postavená ako jednotka účinnosti vitamínu P.

Každých 100 g čerstvej látky obsahuje nasledujúce množstvo účinných jednotiek (4):

citróny	450—750	petržlen	130
pomaranče	300—600	špenát	130
čierne ríbezle	300—700	hláv. šalát	80—100
šípk	250—680	jablká	60
hrozno	500	rajčiny	50—70
slivky	50—200	biela kapusta	60
sušené slivky	300—400	ružičkový kel	40
mirabelky	50—100	čerstvý hrášok	40—80
čerešne	50—100	karotka	10—40
čučoriedky	100	surové zemiaky	25
bezinky	100	slepačie vajce	0
černice	60—100		
grapefruity	100		

Zvyšovaním dávok hesperidínu sa zvyšuje kapilárna rezistencia tak, že sú potrebné väčšie podtlaky na vyvolanie krvácania. Vynesením do grafu najnižších účinných dávok látky a pozorovaného kritického podtlaku dostane sa kalibračná krivka, z ktorej sa môžu určiť dávky hesperidínu, ktoré sú práve tak účinné ako práve skúšaný neznámy extrakt materiálu.

Biologický význam flavonoidov (bioflavonoidov) je značný. U vyšších rastlín tvoria flavonoidy s bielkovinami stabilné komplexy. Iné flavonoidy sú bielkovinou iba adsorptívne viazané bez toho, aby sa pozorovala ich špecifická účinnosť.

Napriek všetkému úsiliu sa dosiaľ nepodarilo u vyšších zvierat nájsť fermentatívny systém, na ktorom by sa špecificky podieľali flavonoidy.

Všetky látky s účinkom P vitamínu sa vyznačujú ochranným účinkom na kyselinu askorbovú, adrenalín, vitamín A, soli  $Fe^{++}$ , u ktorých zamedzujú rýchlu oxidáciu. Účinok kyseliny askorbovej pri súčasnom podávaní vitamínu P sa znásobí, využitie vitamínu A sa zlepší, účinok adrenalínu sa zosilní a predĺži.

Flavonoidy rozvíjajú svoj účinok hlavne na povrchu. Je známe, že v zrelom ovoci sú vo zvýšenej miere nahromadené v šupkách plodov, kde chránia ovocie proti krátkodobnému žiareniu. Z tohto dôvodu sa flavonoidy vo veľkom množstve nachádzajú v tropických a vysokohorských rastlinách.

Flavonoidy typu vitamínu P pôsobia povzbudivo na činnosť srdca a krvný obeh. Liečivé účinky prirodzeného medu pri srdečných slabostiach sa pripí-



sujú flavonoidným látkam. Flavonoidné látky pôsobia ako protijed pri otravách metanolom. Je jednoznačne dokázaný účinok flavonoidov na steny ciev, najmä na ich permeabilitu a krehkosť.

Flavonoidné látky sú veľmi rozšírené najmä v citrusových plodoch, kde sa našli (7):

#### deriváty flavónu

apigenín = 5,7,4'-trihydroxiflavón  
diosmetín = 5,7,3'-trihydroxi-4'-metoxiflavón  
chrysoeriol = 5,7,4'-trihydroxi-3'-metoxiflavón  
limocitrín = 3,5,7,4'-tetrahydroxi-8,3'-dimetoxiflavón  
limocitrol = 3,5,7,4'-tetrahydroxi-6,8,3'-trimetoxiflavón  
luteotín = 5,7,3',4'-tetrahydroxiflavón  
izoramnetín = 3,5,7,4'-tetrahydroxi-3'-metoxiflavón  
kvercetin = 3,5,7,3',4'-pentahydroxiflavón  
tangeretín = 3,5,6,7,4'-pentametoxiflavón  
auranetín = 3,6,7,8,4'-pentametoxiflavón  
ponkanetín = 5,6,7,8,4'-pentametoxiflavón  
nobiletín = 5,6,7,8,3',4'-hexametoxiflavón

#### deriváty flavanónu

izosakuranetín = citrifoliol = 5,7-dihydroxi-4'-metoxyflavanón  
naringetnín = 5,7,4-trihydroxiflavanón  
hesperetín = 5,7,3'-trihydroxi-4'-metoxyflavanón  
eriodiktyol = 5,7,3',4'-tetrahydroxiflavanón

#### glykozidy

roifolín = apigenín-7-rutinozid  
diosmín = diosmetín-7-rutinozid  
rutín = kvercetin-3-rutinozid  
poncirín = izosakuranetín-7-neohesperidozid  
citrifoliozid = citrifoliolramnoglukozid  
naringin = naringenin-7-neohesperidozid  
hesperidín = hesperetín-7-rutinozid  
neohesperidín = hesperetinneohesperidozid  
erioditrín = eriodiktyol-7-rutinozid

#### cukorná zložka

rutinóza = 6-0- $\alpha$ -1-ramnozyl-glukóza  
neohesperidóza = 2-1-ramnozyl-d-glukóza

Zatiaľ najdôležitejším flavonoidným farbivom je rutín. Je to žltý prášok v mikroihičkovitých kryštáloch. Vo vode a tukových rozpúšťadlách je nerozpustný. Ľahšie sa rozpúšťa v nižších alkoholoch, dobre v lúhoch a kyselinách.

Je ľahko dostupný, dá sa získať ľacnou extrakciou z rastlinného materiálu (napr. z pohanky, *Fagopyrum*), ktorá obsahuje až do 3 % rutínu. Flavonoidné žlté farebné látky sa dajú od antrachinónových žltých farbív rozlíšiť Borntrágerovou reakciou. Flavonoidné farbivá v alkalickom prostredí svoju farbu intenzívne zosilnia, kdežto antrachinóny očerňujú.

Praktické využitie rozsiahlych vlastností flavonoidov, ako ich farebnosť, fyziologický význam, antibakteriálny a fytoicidný účinok iste nájde široké uplatnenie v potravinárstve ako prídavok do mlieka, k tukom, olejom, čím sa zamedzí ich oxidácia a plesnivenie. Ďalšou ich výhodou je, že nie sú toxické; napomáhajú látkovú výmenu kyseliny mliečnej, jódu a vápnika.

Už od roku 1944 v USA začali vyrábať rutín z pohanky. Súčasne táto výroba je rozšírená v USA, Anglicku, Japonsku, Francúzsku a inde. Výrobu rutínu z pohanky majú vypracovanú aj v SSSR (M. F. Šachova, 1961) (8).

Na priradenú farbu potravinárskych surovín, najmä ovocia, majú najväčší vplyv spomedzi flavonoidov antokyaníny ako glykozidy antokyanidínov.

Pod vplyvom H<sup>+</sup> iontov nastupuje zmena v stavbe antokyanidínov, čo sa prejaví prechodom farby červenej v prostredí kyslom na modrú v prostredí alkalickom.

Antokyaníny v rastlinných produktoch sú málo trvalé. Mechanizmus ich degradácie je dosiaľ málo preštudovaný. Najprv asi nastáva odštiepenie cukornej zložky a uvoľnený antokyanidín sa postupne oxiduje na bezfarebné alebo hnedé zlúčeniny.

Najčastejšie nastáva degradácia flavonoidov v prítomnosti kyslíka a tepla. Kyselina askorbová zabráňuje tejto zmene, pričom existuje určitá korelácia medzi rýchlosťou oxidácie kyseliny askorbovej a flavonoidov. Pripúšťa sa, že flavonoidy môžu byť oxidované s H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ktorý sa tvorí pri neenzymatickej oxidácii kyseliny askorbovej pod vplyvom Cu iónov.

Pri konzervácii je rýchlosť degradácie flavonoidov závislá od teploty a času jej pôsobenia. Je výhodnejšie kratšie ohrievanie pri vyššej teplote.

Na degradáciu flavonoidov iste majú vplyv aj enzýmy, ktoré sa nachádzajú v ovoci a zelenine. Preparáty pektolytické často vykazujú takýto účinok, najmä pri čírení ovocných štiav. V prostredí aktívnych polyfenoloxidáz antokyanidíny môžu byť oxidované na chinóny, ktoré hnedo sfarbujú prostredie.

Degradácia flavonoidov v ovocných produktoch nevedie k odfarbeniu produktu, ale k jeho zhnednutiu. Takto flavonoidy sú prekurzormi hnedého zafarbenia, ktoré vzniká enzymatickou a neenzymatickou činnosťou. Pri enzymatickom odbúrání polyfenolov hrajú úlohu polyfenoloxidázy, účinkom ktorých vznikajú výsledné produkty: kyselina kávová, chlorogenová, kumaríny a katechíny. Mechanizmus enzymatického odbúrání je tiež nedostatočne osvetlený. Vysvetľuje sa to tým, že v zdravej tkáni je rovnováha medzi substrátom a enzýmom, ktorá sa poruší rozmrazením, zmrazením alebo fyziologickým rozrušením tkáne.

Pri reakciách neenzymatických ide hlavne o reakcie flavonoidov s kovmi ako Fe, Cu, Al. Napríklad katechíny, kyselina chlôrogenová a leukoantokyanidíny reagujú so železom a sfarbujú sa do modročierna. Iným typom neenzymatických premien je prefarbenie niektorých produktov pod vplyvom krátkotrvajúceho zahrievania. Napríklad hrušky, niektoré druhy jablk, fazuľky, pri zahrievaní v kyslom prostredí nad 100 °C sa sfarbujú ružovo. Spôsobuje to oxidácia leukoantokyanidínov, ktoré pri zahrievaní v kyslom prostredí sa oxidujú z 10–25 %



na antokyanidíny. Sklon k tomuto typu reakcií závisí od množstva leukoantokyanidínov v surovine.

Polyfenoly, najmä produkty ich oxidácie, ako sú chinóny, ľahko reagujú s reduktónami, ako je kyselina askorbová a produkty jej odbúrania, produkty odbúrania cukrov a dávajú tmavo sfarbené splodiny, najmä pri sušení ovocia.

Doteraz nemáme skutočne univerzálne metódy stabilizácie prirodzenej farby vyvolanej flavonoidmi, ako aj zamedzenia hnednutiu, ktorého sa zúčastňujú flavonoidy (9).

Ovocné produkty po niekoľkomesačnom skladovaní sa takmer úplne pozbavujú prirodzenej farby a dominuje farba hnedá v rôznych odtieňoch.

Teplota skladovania tiež má vplyv na zmenu farby. Jahodový a malinový džem, skladovaný pri teplote  $-29^{\circ}\text{C}$  počas 12 mesiacov a pri teplote  $+21^{\circ}\text{C}$  počas 1 mesiaca vykázal stratu prirodzenej farby o 50 %.

Pridavok  $\text{SO}_2$  môže spôsobiť inaktiváciu polyfenoloxidázy, ako aj reguláciu redox potenciálu, čo môže znížiť tempo oxidácie antokyanidínov. Množstvo  $\text{SO}_2$  potrebné na inaktiváciu polyfenoloxidáz sa rovná približne dávke bakteriostatickej, pričom musí byť tým väčšie, čím je viac v prostredí chinónov, ako produktov účinku polyfenoloxidázy, ktoré oxidujú  $\text{SO}_2$ .

Pridavok väčšieho množstva kyseliny askorbovej (okolo 1 %) do štiav, ktoré neobsahujú antokyanidínové farbivá, môže súčasne inaktivovať polyfenoloxidázu ako aj zabráňovať reakciám hnednutia. Pridavok kyseliny askorbovej do produktov bez antokyanidínových farbív s nečinným enzymatickým systémom. vyjasňuje farbu.

Medzi iné látky stabilizujúce farbu môže sa zaradiť NaCl a cukor alebo dokonca aj niektoré leukobázy flavonoidov.

Vážny vplyv na zachovanie prirodzenej farby má zamedzenie znečisteniu kovmi, ktoré z jednej strany dávajú farebné produkty s polyfenolmi a z druhej strany (ako napr. Cu oxiduje kyselinu askorbovú so vznikom  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) prispievajú deštrukcií antokyanidínov.

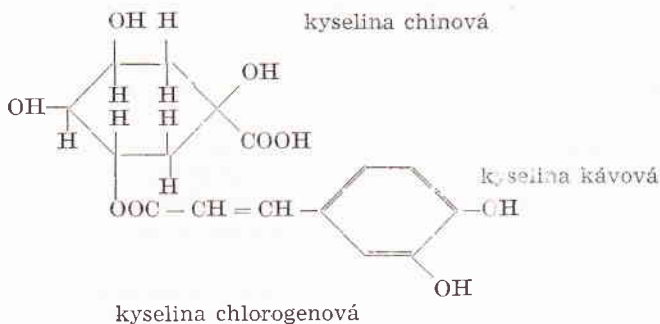
Významný účinok majú flavonoidy aj na štruktúru ovocia a zaváranín. Základnými zložkami štruktúrotrvnými u rastlín sú celulóza, hemicelulózy, škrob, pektíny, ligníny a taktiež aj leukoantokyaníny. Úlohu leukoantokyanínov ako činiteľa štruktúrotrvného môžeme demonštrovať na fazuľke. Dávnejšie sa predpokladalo, že proces prezretia fazuľky ide na úkor tvorby celulózy. Neskôr sa prijalo, že príčinou tvrdnutia fazuľky je lignín a najnovšie sa prijíma, že vo fazuľke nie sú prítomné ligníny a že príčinou tvrdnutia sú leukoantokyaníny. Je to možné tým, že leukoantokyaníny sú pomerne reaktívne v tvorbe polymérov a sú prekursorami tanínov.

Polyfenoly tiež vplývajú na štruktúru prostredníctvom inhibičného účinku na pektolytické enzýmy. Zistilo sa, že čiastočne oxidovaná forma leukoantokyanidínov blokuje aktivnosť polygalakturonázy a pektínmetylesterázy. Takto napríklad prídavok dubového alebo višňového listia ku kvaseniu uhoriek zlepši ich konzistenciu.

Dôležitý význam brzdenia pektolytických enzýmov polyfenolmi je najmä z hľadiska prirodzenej imunity rastlín proti účinku plesní. Mechanizmus blokovania pektolytických procesov spočíva na oxidácii polyfenoloxidázou polyfenolov na chinóny, ktoré brzdiaco pôsobia na plesňové enzýmy.

Všeobecne flavonoidy v ovocí a zaváraninách sú príčinou plnej a trpkkej chuti. Je dôležité aj zastúpenie jednotlivých polyfenolov. Najväčšiu trpkosť spôso-

bujú leukoantokyaníny, potom katechíny. Kyselina chlórigenová, jedna z najviac rozšírených polyfenolov, nemá trpkú chuť. Je zložená zo zvyškov jednej molekuly kyseliny chinovej a jednej molekuly kyseliny kávovej.



V stolových jablkách vystupuje hlavne kyselina chlorogenová a iba stopy katechínu. Priemyselné jablká, určené na šťavy, majú súčasne s kyselinou chlorogenovou aj väčšie množstvo leukoantokyanínov a katechínov. Podobne je to s hruškami.

Leukoantokyaníny sú vlastne polyoxiflavany s OH skupinami v polohe 3 a 4. Účinkom kyselín tratia vodu a premeňujú sa na antokyaníny.

Mierne zoxidovalie polyfenolovej frakcie vedie k zlepšeniu chuti jablkovej šťavy. Nevhodná pre chuť je nadmierna oxidácia.

Flavonoidy tak isto vplývajú na mútnenie vín a ovocných štiav. Mútnenie vytvárajú predovšetkým leukoantokyaníny, najmä s kovmi Fe, Cu, Al. Tomu sa najčastejšie čelí znížením redox-potenciálu prídavkom  $\text{SO}_2$ .

Polyfenolové látky môžu tvoriť zrazeniny tiež s bielkovinami, čo je závislé od pH a elektrolytov, ako NaCl.

Antioxidačný účinok flavonoidov je známy a využíva sa oddávna. Ich účinok je najmä v inaktivácii lipoxidáz a v tvorbe chelátov s Cu a Fe. Lipoxigenáza spôsobuje oxidáciu nenasýtených mastných kyselín alebo karotinoidov, (najmä v rastlinnom prostredí) a Fe a Cu katalyzujú túto oxidáciu.

Súčasne leukoantokyaníny sú inhibítormi enzymatickej oxidácie kyseliny askorbovej.

Štúdiu polyfenolitických látok z potravinárskeho hľadiska sa venuje značná pozornosť, nakoľko ide o látky, ktoré vo veľkej miere ovplyvňujú chuť, farbu a štruktúru potraviny a pre svoju citlivosť voči mnohým tepelným a najmä oxidačným zásahom môžu slúžiť ako indikátory pre hodnotenie nežiadúcich zmien po vykonanej operácii v záujme jej optimalizácie.

#### Literatúra

1. Šepitka A., Vašicová J., Průmysl potravin 16 (1965), 3, 152.
2. Šepitka A., Vašicová J., Průmysl potravin 17 (1966), 5, 272.
3. Geissman T. A. v knihe: Moderne Methoden der Pflanzenanalyse, 3. sv. (1955), 450.
4. Hoppe-Seyler: Handbuch der physiologisch und pathologisch — chemischen Analyse, 10 vyd., 4. sv., 2. díl, Berlin 1960.

5. Bentley K. W., The Natural Pigments, New York, 1960.
6. Karrer P., Lehrbuch der organischen Chemie, Stuttgart 1959.
7. Hermann K., Fruchtsaftindustrie, 7 (1962), 320.
8. Šachova M. F., Vitaminnaja promyšlennost, Sbornik č. 7 (1961), 44.
9. Horubala A., Przem. spożywczy, 16 (1962), 2, 15.

## S ú h r n

V práci sa autori zaoberajú potravinárskym významom prirodzených heterocyklických farebných látok, ako sú flavonoidy, antokyaníny, alebo obecné polyfenolické zlúčeniny. Poukazuje sa na genetickú príbuznosť týchto látok a ich význam v potravinách ako látok vplyvujúcich na farbu, chuť a štruktúru potraviny. Pre svoju citlivosť môžu slúžiť ako indikátory pre posudzovanie zmien v potravine pri optimalizácii technologických operácií.

## Гетероциклические натуральные красящие вещества и их значение в пищевых продуктах

### Резюме

В работе авторы занимаются значением натуральных гетероциклических красящих веществ, как флавоноиды, антоцианины, или вообще полифенолические соединения в пищевых продуктах. Указывается на генетическое сродство этих веществ и их значение в пищевых продуктах, как веществ воздействующих на краску, вкус и структуру пищевого продукта. Из-за чувствительности они могут служить индикаторами для оценивания изменений в пищевом продукте при оптимизации технологических операций.

## Heterocyclic pigment substance and their importance in the food-stuffs

### Summary

The authors deal with the nourishment importance of natural heterocyclic pigment substances such as flavonoids, antocyanines or common polyphenolic compounds. It is pointed at genetic relationship of these substances and their signification in the foods as the substances influencing the colour, the taste and the structure of the foods. By their sensibility they may serve for indicators in the foods changes evaluation at their optimalization of technical operations.