

Štúdium vplyvu teploty a času na inaktiváciu hydroperoxidáz vo vzťahu k zmyslovým a nutričným faktorom

ŠTEFAN ŠULC

Súborný článok Leea (1958) „Pokroky vo výskume potravín“ — Proces blanširovania poukazuje na 3 základné problémy počas enzymatickej inaktivácie.

a) Straty nutričnej hodnoty, t. j. minerálnych látok, bielkovín, celkového cukru, vitamínov (kyseliny *l*-askorbovej, riboflavínu, tiamínu, niacínu), chlorofylu, sírnych zlúčenín.

b) Na nevyriešenú problematiku enzymatickej inaktivácie so zameralím na jednotlivé enzymatické systémy alebo enzýmy z hľadiska blanširovacej teploty a času.

c) Na otázky enzymatickej reaktivácie v závislosti od strát nutričnej hodnoty počas mraziarenského skladovania.

Autor uvádza, že v USA sa do roku 1940 správnosť enzymatickej inaktivácie určovala na základe aktivity katalázy. Joslyn dokázal, že peroxidázy majú väčšiu odolnosť voči teplote a bližšie určujú vzťah ich aktivity ku zmene chuti pri neblanširovanej alebo nedostatočne blanširovanej zelenine. Na základe uvedených zistení sa zaviedla enzymatická inaktivácia významných enzýmov pomocou stanovenia aktivity peroxidáz.

Joslynom zistené výsledky, ktoré boli rozpracované Leeom (1956), Zousilom a Esselenom (1959), Labbe a Esselen (1956), Farkaš a iní (1956) a Nenich potvrdili správnosť výsledkov prác autora. Šulc (1964), Šulc a i. (1965, 1965, 1966, 1968), Krkošková, Šulc (1971) rozpracovali vplyv aktivity peroxidáz na oxidáciu ľahkooxidovateľných látok. Naše štúdie sme zamerali na 6 významných faktorov, a to: na aktivitu peroxidáz, koncentráciu peroxidu vodíka, spôsoby zmrazovania, koncentráciu sacharózy, rôzne teploty a čas skladovania. Výsledky prác ukázali, že kinetika enzymatickej oxidácie kyseliny *l*-askorbovej bola najpomalejšia pri aktivite $150 \cdot 10^{-2}$ sek. a $75 \cdot 10^{-2}$ sek., kým pri aktivite peroxidáz $19 \cdot 10^{-2}$ sek. a $38 \cdot 10^{-2}$ sek. bola najrýchlejšia pri všetkých skúmaných faktoroch.

Naše začiatkové štúdie ukázali, že strata nutričnej hodnoty závisela od dĺžky času enzymatickej inaktivácie. Tak v závode Litoměřice a Brno sa špenát blanširoval 5 minút, kým v Prešove až 7 minút, čo zapríčinilo vysoké straty na kyseline *l*-askorbovej.

Najsprávnejšie časy enzymatickej inaktivácie sme zistili v závode Bratislava a Sládkovičovo, kde sa špenát blanširoval 3—4 minúty vo vriacej vode, dôsledkom čoho boli nižšie straty na kyseline *l*-askorbovej (Šulc a iní, 1961).

Vychádzajúc z poznatkov svetovej literatúry, z našich prác a zo stavu technológie na našich závodoch, sme si určili sledovať:

a) Vplyv teploty 98°C — 100°C a rôznych časov pôsobenia tejto tep-

loty na enzymatickú inaktiváciu peroxidáz a katalázy pri súčasnom určení nutričných strát a úchovy zmyslových vlastností.

b) Vplyv teploty -18°C na reaktiváciu peroxidáz a katalázy pri vzťahu k nutričnej hodnote a zmyslovým vlastnostiam.

Usporiadanie pokusov

Na sledovanie uvedenej problematiky sme usporiadali tieto pokusy:

Po predbežnej úprave blanširovali sme zeleninu v určitom množstve variacej vody ($98-100^{\circ}\text{C}$) po určitý čas. Potom sa obsah blanširovanej vody oddelil od zeleniny na sitku z umelej hmoty, načo sa táto ochladila s odmeraním množstva pitnej vody. Pri niektorých pokusoch sme zachytili množstvo chladiacej vody do porcelánových misiek.

Teplota vody sa merala teplomerom, čas stopkami a množstvo vody odmerným valcom.

Inaktivačné časy

Zeleninová paprika, zelený hrášok, karotka, petržlen: $\frac{1}{2}$ min., 1 min., $1\frac{1}{2}$ min., 2 min., $2\frac{1}{2}$ min., 3 min., $3\frac{1}{2}$ min., a 4 min.

Červená repa a červená kapusta: 1 min., 2 min., 3 min. a 4 min.

Špenát: $\frac{1}{2}$ min., 1 min., $1\frac{1}{2}$ min., 2 min., $2\frac{1}{2}$ min. a 3 min.

Cukrová kukurica: 5 min., 6 min., 7 min., 8 min., 9 min. a 10 min.

Predbežná úprava:

Zeleninová paprika sa odstopkovala nehrdzavejúcim nožom a zbavila hliny a piesku. Zelený hrášok sa vylúpal, pretriedil na veľkostných sitách č. 2, 3, 4, 5. Na pokus sa použila veľkosť 3. Červená repa sa na-

Množstvo zeleniny a vody

Druh zeleniny	Množstvo zeleniny	Množstvo blanš. vody v l.	Množstvo chlād. vody v l.
Zeleninová paprika	$\frac{1}{2}$ kg	1	1
Zelený hrášok	$\frac{1}{2}$ kg	2	1
Červená repa	$\frac{1}{2}$ kg	1	1
Červená kapusta	$\frac{1}{2}$ kg	1	1
Špenát	1 kg	5	3
Karotka	200 g	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Petržlen	200 g	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Cukrová kukurica	1 kg	1	1

krájala na rezky o veľkosti 2 cm x 0,2 cm. Červená kapusta sa postrúhala na veľkosť rezkov 3 a 4 cm x 0,5 cm. Špenát sa zbavil hlíny dokonalým vytriasaním, načo sa odkorienkoval nehrdzavejúcim nožom. Karotka a petržlen sa po umytí rozkrájali na mechanizovanej krájačke na veľkosť kociek o hrane 0,5 cm, 1 cm a 1 1/2 cm. Cukrová kukurica sa zbavila povrchových listov a vytriedila na základe veľkosti klasu.

Pokusné sorty

Zeleninová paprika — Cecejská previslá — v konzervárenskej zrelosti.

Zelený hrášok — NZ 57 — konzervárenskej zrelosti.

Červená repa, — červená kapusta — nezistená sorta v botanickej zrelosti.

Špenát — Matador — v konzervárenskej zrelosti.

Karotka — Kvetoslavská — v botanickej zrelosti.

Petržlen — Parížsky — v botanickej zrelosti.

Cukrová kukurica — Hybrid č. 1 v troch stupňoch zrelosti.

Výsledky a diskusia:

V grafe 1 je znázornený vplyv teploty 98—100 °C na aktivitu peroxidáz pri zelenine.

V grafe 2 je znázornený vplyv teploty 98—100 °C na aktivitu katalázy pri zelenine.

V grafe 3 je znázornený vplyv teploty 98—100 °C a času na zmyslové vlastnosti zeleniny.

V grafe 4 je znázornený vplyv teploty 98—100 °C a času na kyselinu l-askorbovú pri zelenine.

V grafe 5 je znázornený vplyv veľkosti krájania, teploty 98—100 °C na aktivitu peroxidáz pri karotke a petržlene.

V grafe 6 je znázornený vplyv veľkosti krájania, teploty 98—100 °C na aktivitu katalázy pri karotke a petržlene.

V grafe 7 je znázornený vplyv veľkosti krájania a teploty 98—100 °C na celkový cukor pri karotke a petržlene.

V grafe 8 je znázornený vplyv stupňa zrelosti, teploty 98—100 °C na zmyslové vlastnosti pri cukrovej kukurici.

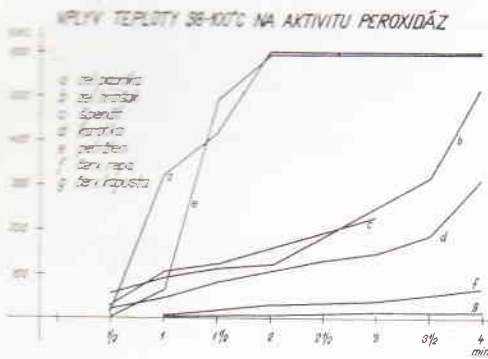
V grafe 9 je znázornený vplyv stupňa zrelosti, teploty 98—100 °C na enzymatickú aktivitu peroxidáz pri cukrovej kukurici.

V grafe 10 je znázornený vplyv stupňa zrelosti, teploty 98—100 °C na enzymatickú aktivitu katalázy pri cukrovej kukurici.

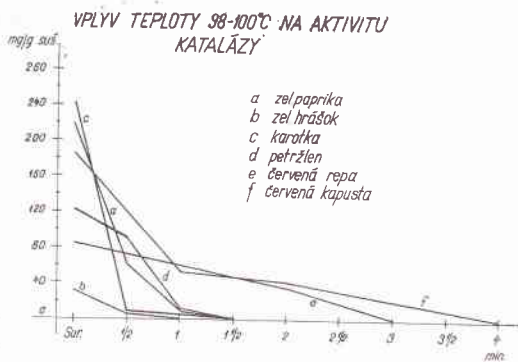
V grafe 11 je znázornený vplyv stupňa zrelosti, teploty 98—100 °C a času na celkové cukry a vitamín C v cukrovej kukurici.

Keď sme hodnotili pokusnú zeleninu z hľadiska aktivity peroxidáz, ukázalo sa, že táto bola najvyššia pri cukrovej kukurici $20 \cdot 10^{-2}$ sek., zelenom hrášku $33 \cdot 10^{-2}$ sek., karotke a petržlene $75 \cdot 10^{-2}$ sek., zeleninovej paprike $80 \cdot 10^{-2}$ sek., špenáte $90 \cdot 10^{-2}$ sek., červenej kapuste a červenej repe 1 sek.

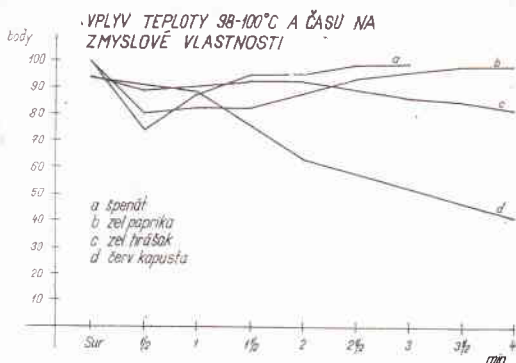
Aktivita katalázy bola najnižšia pri zelenom hrášku 34,4 mg%/g suš.,



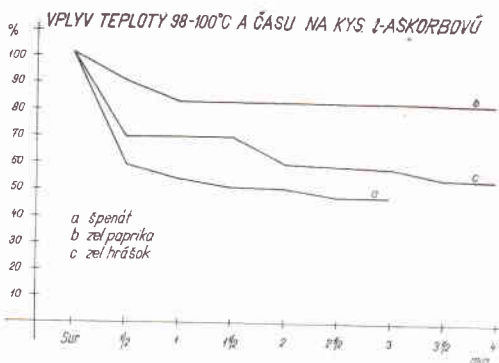
Graf 1



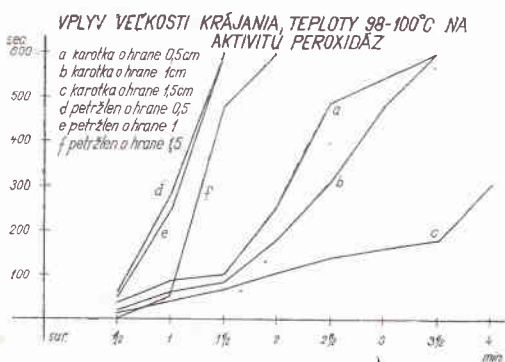
Graf 2



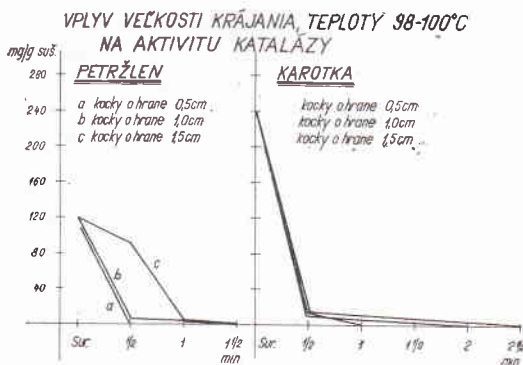
Graf 3



Graf 4



Graf 5



Graf 6

ka druhu zeleniny zistili sme, že táto závisela od druhu zeleniny. Za rovnakých pokusných podmienok (teploty, času) došlo k rôznemu stupňu inaktivácie peroxidáz. Napr. pri 2-minútovom blanširovaní inaktivácia peroxidáz bola rozdielna. Pri zeleninovej paprike a petržlene sme dosiahli temer úplnú inaktiváciu enzymatických systémov peroxidáz, kým pri zelenom hrášku, špenáte bola aktivita peroxidáz 120 sek. a 170 sek. Obdobne vysokú aktivitu peroxidáz 105—260 sek. sme zistili pri karotke, ktorá bola krájaná na rôznu veľkosť pri tom istom čase blanširovania.

Pri blanširovacích časoch 2,5 min., 3 min., 3,5 min. bol malý pokles aktivity peroxidáz v zelenom hrášku a karotke.

Výrazný pokles enzymatickej aktivity peroxidáz sme zistili po 4-minútovom blanširovaní. Hrášok mal aktivitu 510 sek. a karotka 315 sek. pri veľkosti kocky o hrane 1,5 cm. Vplyv teploty 98—100 °C a dĺžky času blanširovania na zmyslové vlastnosti bol rozdielny. Najväčší vplyv na zmenu zmyslových vlastností sme zistili pri červenej kapuste, a to najmä pri predĺžených časoch (3 min. a 4 min.), keďže došlo k poklesu farby, konzistencie a vzhľadu. Vplyv uvedených faktorov bol malý pri špenáte, zeleninovej paprike a zelenom hrášku, aj keď sa čas blanširovania predĺžil na 3 min., 3 ½ min. a 4 min.

Vychádzajúc z prác Esselena a Andersona (1956), Imamotu (1962), vysvetľujeme si rozdielnu aktivitu peroxidáz tak, že rôzne druhy zeleniny obsahujú rozdielne množstvo stabilnej zložky peroxidáz voči teplote, ktorá rozhoduje o zvyškovej aktivite peroxidáz pri určitom čase blanširovania. Čas Z, s ktorým uvažuje Vagenknecht, je čas, pri ktorom aktivita peroxidáz dosiahne nulový stupeň. Z našich pokusov vidieť, že čas Z možno dosiahnuť v rôznych časových intervaloch, napr. pri petržlene a zeleninovej paprike v krátkom časovom intervale, kým pri druhých pokusných zeleninách tento čas bol veľmi dlhý, ba dokonca sme nedosiahli nulovú aktivitu peroxidáz ani po 4 min. čase blanširovania.

Pri porovnaní vplyvu teploty 98—100 °C na inaktiváciu enzymatických systémov peroxidáz a katalázy sa zistilo, že úplná inaktivácia katalázy sa dosiahla za kratší čas pôsobenia teploty ako inaktivácia peroxidáz. Napr. pri zeleninovej paprike bola nulová aktivita katalázy po 1 ½ min. blanširovaní, kým aktivita peroxidáz bola 420 sek. Pri zelenom hrášku po 1 min. blanširovaní bola aktivita katalázy nulová, kým aktivita peroxidáz bola 90 sek.

Na základe našich výsledkov sme prišli k názoru, že kataláza má len labilnú zložku voči teplote, kým peroxidázy majú labilnú a stabilnú zložku enzymatického systému v niektorých zeleninách.

Ako sme pokusmi dokázali, nutričné straty pri určitých druhoch zeleniny závisela od dĺžky času blanširovania, kým pri iných druhoch zeleniny nezávisela strata nutričnej hodnoty od tohto zásahu. Napr. pri 1 min. čase blanširovania zeleninovej papriky táto obsahovala 2192,1 mg%/suš. kyseliny l-askorbovej, kým pri 4-minútovom čase blanširovania bol jej obsah 2127,3 mg%/suš. Zelený hrášok obsahoval 66,1 mg%/suš. kyseliny l-askorbovej pri 1 min. čase blanširovania, kým pri 4 min. blanširovaní iba 47,4 mg% kyseliny l-askorbovej v sušine.

Uvedenú rozdielnu skutočnosť sme si vysvetlili tým, že zeleninová paprika má na povrchu voskovú blanu, ktorá neumožňuje prestup roz-

pustných látok do blanširovacej vody, a preto nedochádza k strate rozpustných látok. Vosková blana však nebráni prestupu teploty do plodu a preto sa nemení ani rýchlosť inaktívácie enzymatických systémov peroxidáz.

Zelený hrášok má na povrchu pomerne pevnú zelenú šupku, ktorá nebráni prestupu tepla do plodu, avšak umožňuje straty nutričných látok, ktoré sú rozpustné v horúcej vode, napr. kyseliny, celkový cukor, kyselinu l-askorbovú.

Vplyv blanširovaných teplôt na stratu chlorofylu študoval hlavne Dietrich (1961), ktorý zistil, že počas tejto technologickej operácie dochádza k tvorbe feofytínov, v dôsledku čoho sa stráca zelená farba.

Z uvedenej skutočnosti sme vychádzali a preto výskum sme zamerali na sledovanie vplyvu teploty 98—100 °C na antokynínové farbivá a málo známe farbivo betanín. Z dosiahnutých výsledkov vidieť, že straty betanínu boli podstatne vyššie ako straty antokyanínových farbív, ktoré záviseli ešte od dĺžky času pôsobenia teploty 98—100 °C na farbivá.

Rozdielne straty betanínu a antokyanínových farbív sme si vysvetlili na základe väčšej rozpustnosti betanínu v horúcej vode ako antokyanínových farbív.

Keď sme sledovali vplyv teploty 98—100 °C na enzymatickú inaktíváciu peroxidáz pri petržlene a karotke, zistilo sa, že pri pokusných veľkostných krájaniach zeleniny došlo k rýchlejšej inaktívácii enzymatických systémov peroxidáz pri petržlene ako pri karotke. Napr. pri veľkostnom krájaní petržlenu na kocky o hrane 0,5 cm a 1 cm sa dosiahlo temer nulovej aktivity peroxidáz po 1,5 min. ohreve. Pri karotke inaktívácia peroxidáz trvala 3,5 min. pri uvedenom veľkostnom krájaní.

Keď sme hodnotili toto nové zistenie, vychádzali sme z toho, že obidva druhy zeleniny mali rovnakú aktivitu peroxidáz 75.10⁻² sek. po zbere a veľkosť krájania bola taktiež rovnaká. Príčiny rozdielnosti inaktívácie peroxidáz sme videli v tom, že petržlen neobsahoval stabilnú zložku peroxidáz voči teplu a preto sa dosiahla rýchla enzymatická inaktívácia. Oproti tomu karotka obsahovala okrem labilnej zložky peroxidáz ešte i stabilnú zložku peroxidáz, v dôsledku čoho bolo potrebné predĺžiť inaktivačný čas pôsobenia teploty 98—100 °C, aby sa dosiahla nízka, veľmi nízka až nulová aktivita peroxidáz.

Vplyv veľkosti krájania (0,5 cm, 1 cm a 1,5 cm) na enzymatickú inaktíváciu peroxidáz sme sledovali pri karotke a petržlene, keď sa ukázalo, že veľkosť kociek petržlenu a karotky iba v malej miere ovplyvňuje enzymatickú inaktíváciu peroxidáz.

Straty nutričnej hodnoty záviseli od rozpustnosti jednotlivých týchto látok v horúcej vode. V karotke obsah β karoténu sa veľmi málo menil a jeho množstvo temer nezáviselo od dĺžky času inaktívácie, čo sme si vysvetlili jeho nerozpustnosťou v horúcej vode.

Úchova celkového cukru však závisela od veľkosti krájania pokusnej zeleniny. Petržlen a karotka o veľkosti hrany kocky 0,5 cm mali väčšie straty celkového cukru ako kocky, ktoré sa krájali o veľkosti hrany 1,5 cm. Uvedenú skutočnosť sme si vysvetlili tým, že teplota spôsobila rozvarenie malých kociek, kým pri veľkých kockách nedošlo k tak veľkému poškodeniu štruktúry.

Keď sme hodnotili vplyv stupňa zrelosti (29,38 % suš.) na enzymatickú aktivitu peroxidáz pri teplote 98—100 °C, zistilo sa, že úplná inaktivácia enzymatických systémov trvala 5 min. pri prvom stupni zrelosti.

Pri druhom stupni zrelosti (33,38 % suš.) sme dosiahli úplnú inaktiváciu peroxidáz po 7 min. pôsobení teploty 98—100 °C.

Pri treťom stupni zrelosti (37,21 % suš.) sme nedosiahli nulovú aktivitu peroxidáz ani po 10 min. pôsobení teploty.

Rozdielny stupeň inaktivácie peroxidáz sme si vysvetlili rôznym prestupom teploty do zrna. Najrýchlejší prestup teploty do zrna bol v prvom stupni zrelosti, keď zrno obsahovalo najväčšie množstvo vody. Najpomalejší prestup teploty do zrna bol v treťom stupni zrelosti, keď zrno malo najvyšší obsah sušiny.

Zaujímavý poznatok sme zistili pri kataláze. V prvom stupni zrelosti sme dosiahli úplnú inaktiváciu katalázy po 5-min. pôsobení teploty 98—100 °C. V druhom stupni zrelosti sme tento stav dosiahli pri 7-min. blanširovaní, kým pri treťom stupni zrelosti sme zistili aktivitu peroxidáz aj po 10-min. blanširovaní.

Keď sme porovnali vzťah enzymatickej inaktivácie peroxidáz a katalázy k stratám celkového cukru a vitamínu C, zistili sme, že najvhodnejšia surovina pre spracovanie bola v prvom stupni zrelosti. V uvedenom stupni zrelosti došlo k inaktivácii peroxidáz po 5-min., pričom vznikli straty na celkovom cukre 1,60 %, kyseliny *l*-askorbovej 9,8 %.

Druhý stupeň zrelosti bol už menej vhodný pre spracovanie. Enzymatická inaktivácia peroxidáz trvala 7 min., čo zapríčinilo zvýšené straty celkového cukru 12,27 %, kyseliny *l*-askorbovej 39,5 %.

Tretí stupeň zrelosti cukrovej kukurice nebol vhodný pre spracovanie. Enzymatická inaktivácia katalázy a peroxidázy sa nedosiahla ani počas 10-min. blanširovania, pričom došlo k veľkým stratám na celkovom cukre 18,93 % a kyseline *l*-askorbovej 57,8 %, a preto neodporúčame spracovať cukrovú kukuricu o sušine 37,21 %.

Záverom môžeme povedať, že naše poznania o vzťahu enzymatických systémov k zmyslovým a nutričným faktorom majú veľký význam v tom, že ukázali na možnosti vedeckej výroby potravín pri znížení nákladov na paru, vodu pri zvýšení výkonu linky, ktorá je daná blanširovaním.

S ú h r n

Študoval sa vplyv teploty a času na inaktiváciu hydroperoxidáz vo vzťahu k zmyslovým a nutričným faktorom.

V pokuse sme mali zeleninovú papriku, zelený hrášok, karotku, petržlen, červenú repu, červenú kapustu, špenát a cukrovú kukuricu, ktorá sa blanširovala pri 98—100 °C počas ½ min., 1 min., 1 ½ min. a 2 min., 2 ½ min., 3 min., 3 ½ min. a 4 min. Cukrová kukurica 5 min., 6, 7, 8, 9, 10 minút.

Výsledky pokusov ukázali, že inaktivácia peroxidáz a katalázy závisí od druhu zeleniny, a to preto, že niektoré druhy zeleniny obsahujú okrem labilnej zložky tiež stabilnú zložku peroxidáz. Naše pokusy potvrdili správnosť prác Joslyna, že peroxidázy sú odolnejšie voči teplote ako kataláza. Straty nutričnej hodnoty záviseli od druhu zeleniny a od

Расследование температуры и времени для инактивации гидропероксида в отношении к смысловым и питательным факторам

Выводы

Расследовалось влияние температуры и времени на инактивацию гидропероксида в отношении к смысловым и питательным факторам. Опыт проводился с зеленым перцем, горохом, морковью, петрушкой, красной капустой, шпинатом и сахарной кукурузой, которые бланшировались с 98—100° Ц, в течении 1/2 мин., 1 мин., 1 1/2 мин. и 2 мин., 2 1/2 мин., 3 мин., 3 1/2 мин и 4 мин. Сахарная кукуруза 5 мин., 6, 7, 8, 9, 10 минут. Результат опытов показали, что инактивация пероксида и каталазы зависит от типа овощей потому, что некоторые типы овощей содержат кроме неустойчивой также устойчивую составляющую пероксидаз. Наши опыты подтвердили правильность трудов Иослина, что пероксидазы более стойкие к температуре, чем каталаз. Потери питательных качеств зависели от типа овощей и от времени воздействия температуры. Потеря общего сахара кислоты *l*-аскорбиновой была почти нулевая, у шпината и зеленого горошка была высокая. Это явление объясняем тем, что зеленый перец имеет на поверхности восковую кожуру, которая задерживает растворимые вещества в то время как у остальных опытных образцов это не наблюдается. Расследование влияния степени зрелости сахарной кукурузы показало, что для обработки самой выгодной является степень зрелости в сухом состоянии 29,38 %, когда достигается инактивация пероксидаз в течении 5 мин, потери сахара составили 1,6 %, общего сахара и 9,8 % в *l*-аскорбиновой кислоте. Третья степень зрелости для обработки не рекомендуется, потому что энзиматическая активность не достигла нулевого значения даже в течении 10 мин., потери общего содержания сахара составляли 18,93 % а *l*-аскорбиновой кислоты — 57,8 %.

A study of the influence of heat and time on inactivation of hydroperoxides in relation to the sensuous and nutritive factors.

Summary

It was made a study of influence of heat and time on inactivation of hydroperoxides in relation to the sensuous and nutritive factors. In this experiment we used green capsicum, green peas, carrots, parsley, red beet, red cabbage, spinach and sugar corn which were blanched at —90 —100 °C for a 1/2, 1, 1 1/2, 2, 2 1/2, 3, 3 1/2 and 4 minutes. Sugar corn for 5, 6, 7, 8, 9 and 10 minutes.

The results has shown that the inactivation of peroxides and the catalase depends on the sort of the vegetable and that because some vegetables consists besides unstable components also stable peroxide components. Our experiments confirmed the exactness of Joslinas statement, that peroxides are more resistant against heat then catalases. The loss of nutritive values depends on the sort of the used vegetables and on the time of blanching temperature. The loss of the total sugar of *l*-ascorbic acid was almost zero, while by spinach and by green peas to high. This facts can be enlightened because green capsicum has a waxen membrane on its surface which holds back the contents of soluble substances, while at other experimental sorts this have not been stated.

By the research of the influence of the maturity stage of sugar corn it was stated, that the most suitable working time is the first maturity stage with 29,8 % dry residue, when it is possible to achieve inactivation of peroxides until 5 minutes and the loss of total sugar was only 1,60 % and of *l*-ascorbic acid 9,8 %. We do not recommend the third maturity stage for working, because the enzymatic activity does not reached the zero value not even in 10 minutes but the loss of total sugar was 18,93 % and of *l*-ascorbic acid 57,8 %.