

Prírodné farbivá. II. Antokyaníny a betalaíny

ALEXANDER PRÍBELA – MAGDALÉNA MÁRIÁSSYOVÁ

Súhrn. Uvádzajú sa novšie poznatky o antokyanínoch a betalaínoch vyskytujúcich sa v ovocí a zelenine. Poukazuje sa na vznik antokyanínov v procese zrenia plodov, chemické vlastnosti, vplyvy rôznych podmienok, pH prostredia, svetla, teploty, H_2O_2 , SO_2 a z toho rezultujúce zmeny v štruktúre molekúl antokyanínov. Osobitne sa uvádza správanie antokyanínov v technologickom procese, možnosti minimalizácie strát, obohacovanie potravín aditívnymi antokyanínmi, ich organoleptické a biologické vlastnosti. Podobne sa charakterizujú betalaíny z hľadiska biosyntézy v rastlinách, chemickej štruktúry, organoleptických a technologických vlastností.

Medzi veľmi frekvencované prírodné farbivá patria vo vode rozpustné červené až modré *antokyaníny*, ktoré sú zastúpené v rôznych častiach rastlín najmä v plodoch, kvetoch, listoch, ale aj v nižších organizmoch. Farebne podobné, ale chemicky rozdielne od antokyanínov sú *betakyaníny*, ktoré spolu so žltými *betaxantínmi* tvoria skupinu *betalaínov* vyskytujúcich sa v červenej repe. Obidve skupiny sú rozpustné vo vode.

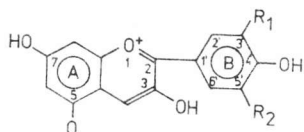
Antokyaníny

Antokyaníny sa v potravinárskom priemysle využívajú ako prírodné, senzorycky aktívne súčasti surovín alebo ako koncentráty na prifarbovanie takých produktov, ktoré sú na tieto látky chudobné. V potravinárskych surovinách, no najmä v ovocí sú antokyaníny zastúpené väčšinou vo forme heteroglykozidov, pričom sa ako cukorné zložky vyskytujú monosacharidy, disacharidy, príp. trisacharidy. Doteraz bolo identifikovaných 15 antokyanidínov

Prof. Ing. Alexander Príbela, DrSc., Katedra chémie a technológie sacharidov a potravín, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

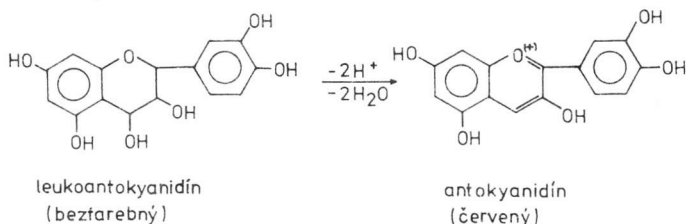
Ing. Magdaléna Máriássyová, Výskumný ústav potravinársky, Trenčianska 53, 825 09 Bratislava.

[1–3], z ktorých sa v ovocí a zelenine najčastejšie vyskytujú: kyanidín, pelargonidín, peonidín, malvinín, delfinidín a petunidín. Ich chemická štruktúra je takáto:



	R ₁	R ₂	I _{max} (nm)
pelargonidín (Pg)	H	H	520
kyanidín (Cy)	OH	H	535
peonidín (Pn)	OCH ₃	H	532
delfinidín (Dp)	OH	OH	546
petunidín (Pt)	OCH ₃	OH	543
malvidín (Mv)	OCH ₃	OCH ₃	542

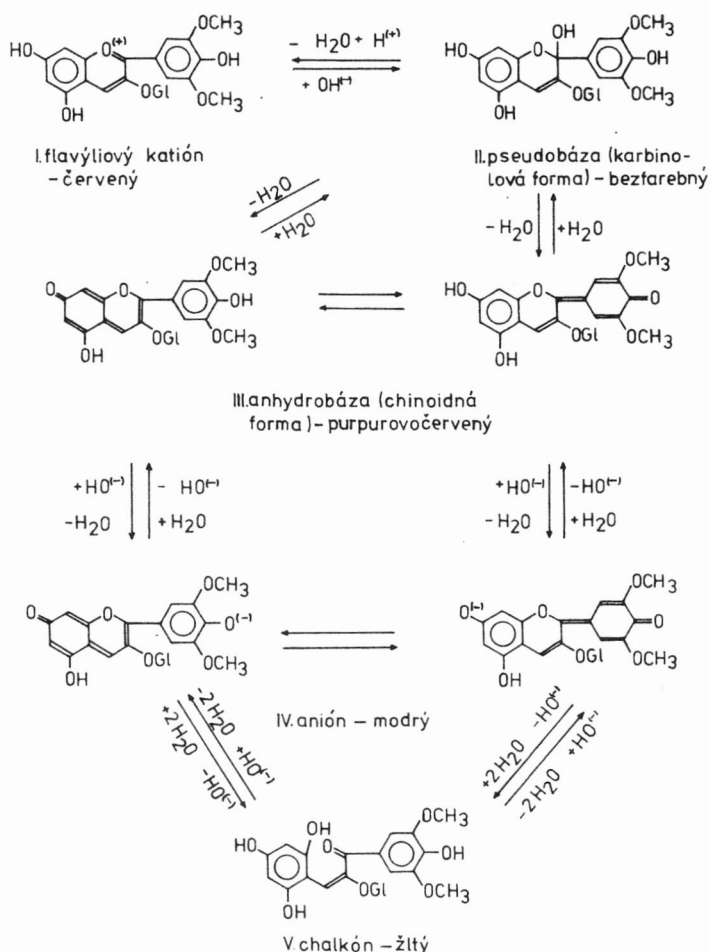
Vznik a dislokácie antokyanínov. Antokyaníny sa tvoria v procese zrenia plodov z proantokyanínov a leukoantokyanínov, ktoré sú bezfarebné (obr. 1). Chemicky ide o flavan-3,4-dioly. Vplyvom svetla a tepla dochádza v rastlinách k dehydrogenácii flavanu na 2-chromanylbenzén pri vzniku oxóniového iónu. Systém konjugovaných dvojitých väzieb, ktoré takto vznikajú, vytvára podmienky pre absorpciu žiarenia časti spektra a zlúčenina sa javí ľudskému vnímaniu farebná. Okrem toho skupiny, ktoré svojimi elektrónovými efektmi stabilizujú molekulu vo vzbudenom stave, podieľajú sa aj na farebnom tóne antokyanínov. Na vyfarbenie plodov vplýva svetlo a teplo, ktoré urýchľujú proces dehydrogenácie. Preto sa plody za inak rovnakých podmienok vyfarbujú rýchlejšie na osvetlenej strane ako na zatienenej. Niekedy sa však môžu antokyaníny vytvárať aj bez osvetlenia plodov, napr. v redkovke. Dislokácia antokyanínov v plodoch nie je vo všetkých pletivách rovnaká. Väčšinou sa farbivo sústreďuje v šupke alebo v podšupke vo vyššej koncentrácii ako v dužine. Ojedinele sa antokyaníny vyskytujú iba v šupke (redkovka). Na obsah farbív v plodoch má vplyv aj stupeň vyzretia a podmienky skladovania ovocia [4]. Ich obsah v rastlinách kolíše v závislosti od druhu, kultivaru, stupňa vyzretia a pod.



Obr. 1. Vznik antokyanidínu z leukoantokyanidínu.
Fig. 1. Formation of antocyanidine from leucoantocyanidine.

Chemické vlastnosti antokyanínov. Všetky antokyaníny majú v kyslom prostredí základnú štruktúru flavýliového kationu [1]. Pozitívny náboj na heterocyklickom kyslíku umožňuje reakcie s aniónmi anorganických kyselín za vzniku oxóniových solí, pričom ako anión sa najčastejšie vyskytuje Cl^- . Antokyaníny sa správajú ako kyseliny alebo zásady, podľa prostredia, v ktorom sa nachádzajú, čo svedčí o ich amfotérnom charaktere. Antokyaníny obsahujú farebnú zložku – aglykón a cukornú zložku, ktorá je glykozidicky viazaná v polohe 3 a 5, zriedka v polohe 7. Niekedy je cukorná zložka acylovaná kyselinou kávovou, ferulovou, *p*-kumarovou a i. [5]. Cukorná zložka málo ovplyvňuje farebnosť antokyanínu. Cukornú zložku najčastejšie tvorí glukóza, galaktóza, ramnóza, arabinóza, z disacharidov rutinóza, soforóza, výskyt trisacharidov je zriedkavý. Farebnosť antokyanínov podmieňuje prítomnosť dvoch aromatických kruhov, ktoré sú spojené konjugovanými väzbami. Na farebný tón vplývajú substituenty (OH , OCH_3), v polohe 3', 4' a 5', čím sa vysvetľujú odlišné farebné tóny, napr. pelargonidín je oranžový, delfinidín modrý, peonidín červený. Kombináciou základných antokyanínov, ktoré sa vyskytujú v zmesi, vzniká pestrá paleta červených až modrých farieb plodov ovocia a zeleniny. Na výslednú farbu najmä hotových výrobkov vplýva ešte rad deštruktívnych produktov a metabolitov, ktoré vznikajú počas technologického spracovania a skladovania. Preto je aj štúdium jednotlivých zložiek, ktoré sa podieľajú na farbe, veľmi komplikované a vyžaduje progresívne analytické metódy.

Na intenzitu a farebný tón antokyanínov veľmi vplýva pH prostredia. Vplyv pH na štruktúrne zmeny prírodných antokyanínov podrobne študovali viacerí autori [5–7]. Pri veľmi nízkych hodnotách pH (od 0 do 1) má roztok malvidín-3-glukozidu červenú farbu, ktorú spôsobuje štruktúra flavýliového kationu (I). Zvyšovaním hodnoty pH prostredia dochádza postupne k hydratacii v dôsledku nukleofilného vplyvu vody až na bezfarebnú pseudobázu (karbinolová báza, II). Odfarbovanie sa vysvetľuje tým, že pri pH vyššom ako 3,0 sa štiepi dvojité väzby medzi kyslíkom a uhlíkom v polohe 2, čím zaniká oxóniový charakter kyslíka. Pri pH do 4,5 sa prakticky úplne odfarbí roztok antokyanidínu. Zvyšovaním pH nad 4,5 sa roztok opäť zafarbí do fialova, pričom sa jeho intenzita zvyšuje až do pH 6,5 – vzniká neutrálna anhydrobáza (chinoidná báza, III). Anhydrobáza sa vyskytuje v dvoch tautomérnych formách. Pri pH 7 až 8 sa prakticky celá anhydrobáza ionizuje za vzniku aniónu (IV). Farebne sa táto štruktúra prejaví modrým zafarbením roztoku. Vzniknutý anión je málo stály a časom sa vytvára žltý chalkón (V), ktorého množstvo narastá so stúpajúcim pH. Pri pH 12 sa zistili iba chalkóny a ionizované chalkóny. Pre acidobázickú rovnováhu malvidín-3-glukozidu sa uvádza hodnota pK 4,25, pre hydratačnú rovnováhu je pK 2,6 a pre tautomérnu rovnováhu je pK 0,92 pri 25 °C. [8].



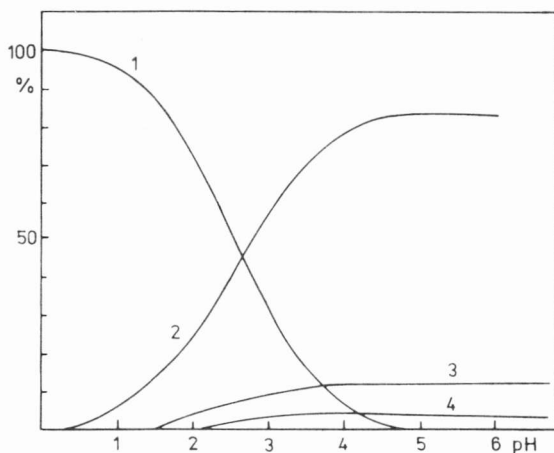
Obr. 2. Vplyv pH na obsah jednotlivých báz antokyanidínu malvidín-3-glukozidu.
Fig. 2. The influence of pH on the contents of the individual bases of the antocyanidine malvidine-3-glucoside.

Reverzibilitnosť reakcií I–V umožňuje po oksylení vzorky získať späť antokyanidín vo forme flavýliového kationu. Podľa niektorých autorov je táto zmena kvantitatívna [9], no najmä v čistých systémoch. V prirodzených vzorkách vzhľadom na komplikovanosť systému nemožno očakávať kvantitatívnu regeneráciu antokyanínov [9–11].

Technologické vlastnosti antokyanínov. Známa reaktivita antokyanínov spôsobuje problémy pri technologickom spracovaní a dlhodobom skladovaní potravinárskych výrobkov, najmä v konzervárenskom a vinárskom priemysle a všade tam, kde sa používajú suroviny obsahujúce antokyaníny (výroba ne-

alkoholických nápojov). Rôzne technologické operácie môžu vplývať na zmeny antokyanínov. Jednotlivé operácie sa robia tak, aby boli straty farbív čo najmenšie alebo vzniknuté zmeny reverzibilné (vplyv pH a odfarbovanie vplyvom SO_2).

Medzi ireverzibilné alebo aj deštrukčné zmeny antokyanínov patria oxidačno-redukčné procesy, interakcie s ostatnými prírodnými alebo cudzorodými látkami, ktoré sa v spracúvaných surovinách vyskytujú. Stupeň degradácie antokyanínov závisí od mnohých faktorov, ako je stabilita jednotlivých druhov farbív a konkrétne technologické podmienky.



Obr. 3. Schéma štruktúrnych zmien malvidín-3-glukozidu vplyvom pH. 1 – flavýliový kation, 2 – pseudobáza, 3 – anhydrobáza, 4 – chalkón.

Fig. 3. Structural changes of malvidine-3-glucoside under the influence of pH. 1 – flavylium cation, 2 – pseudobasis, 3 – anhydrobasis, 4 – chalcone.

Ďalej uvedieme aspoň významnejšie vplyvy, ktoré pôsobia na stálosť či labilitu antokyanínových farbív. Zaujímavý je vplyv *teploty* na antokyanínové farbivá, ktorý sa prejavuje tým, že zahrievaním dochádza zvyčajne najprv k zvýšenej farebnej intenzite a neskôr k jej poklesu. Vysvetľuje sa to tým, že tepelný zásah odštiepi cukornú zložku, čím sa uvoľní aglykón, ktorý je spravidla intenzívnejšie farebný ako jeho glykozidická forma. Ďalším zahrievaním sa aglykón vzhľadom na nižšiu stabilitu rozkladá, a tým sa postupne znižuje farebnosť a mení farebný tón. Odštiepený cukor sa môže za vhodných podmienok deštruovať na hnedé produkty Maillardových reakcií a tak dodať výrobku hnedkastý tón [4, 9]. Na deštrukciu antokyanínov vplývajú aj produkty Maillardových reakcií, napr. 5-hydroxymetyl-2-furánkarbaldehyd a 2-furánkarbaldehyd, ktoré sa tvoria dehydratáciou v kyslom prostredí z he-

xóz a pentóz [12]. Tieto látky vznikajú i za nižších teplôt pri dlhodobom skladovaní napr. ovocných koncentrátov a sirupov.

Významným faktorom, ktorý ovplyvňuje tepelnú stabilitu antokyanínov, je sama štruktúra týchto látok. Hydroxylové skupiny na bočnom benzénovom kruhu spôsobujú vyššiu degradáciu antokyanínov, kým metoxylové skupiny majú opačný vplyv [7]. Stabilita sa zvyšuje i glykozidáciou pyryliového, prípadne benzénového kruhu. Všeobecne možno povedať, že metylované antokyaníny sú stabilnejšie ako nemetylované, diglukozidy sú stabilnejšie ako monoglukozidy a polymérne antokyaníny, najmä s trieslovinami, sú stabilnejšie ako monomérne antokyaníny. Antokyaníny sú stabilnejšie v pôvodnej surovine ako v izolovanom stave. V prirodzených systémoch ich stabilizujú sprievodné látky, najmä bielkoviny, polysacharidy, flavonoidy, prípadne viazané do komplexov s kovmi.

Tepelná degradácia antokyanínov v rozmedzí pH 1–5 prebieha ako reakcia I. poriadku v aeróbnych aj anaeróbnych podmienkach. Tieto údaje platia pre modelové roztoky [7, 13, 14]. Pri zahrievaní prírodných systémov pôsobia viaceré faktory (produkty Maillardovej reakcie, organické kyseliny a i.), ktoré spôsobujú, že kinetika je vyššieho poriadku, napr. v brusnicovej šťave degradácia antokyanínov prebieha podľa kinetiky 2. poriadku [15, 16]. Podľa niektorých autorov má degradácia antokyanínov tvar rovnice $y = ae^{-bx}$, kde y je mg antokyanínov v 1 l, x = teplota (°C), a , b , sú koeficienty vypočítané metódou najmenších štvorcov [17]. Hodnoty Q_{10} pre rozklad antokyanínov v modelových a prirodzených systémoch sú 2 až 3 [4, 14].

Vplyv svetla na degradáciu prirodzených antokyanínov nie je doteraz dostatočne preskúmaný, všeobecne sa považuje za deštruktívny [18, 19]. Pri rôznych antokyanínoch sa dokázala približne pätnásobná rýchlosť degradácie, ak boli osvetlené fluorescenčnou lampou pri teplote 40 °C, pH 2,5 a v nadbytku kyslíka. Ak bol kyslík prítomný iba v stopách, prejavil sa vplyv svetla iba nepatrne [18].

Oxidáciou kyseliny askorbovej za prítomnosti Fe^{3+} a Cu^{2+} vzniká *peroxid vodíka*, ktorý rozštiepi väzbu medzi C2 a C3 a vznikne bezfarebný produkt [20]. Prítomnosť kyseliny askorbovej najmä za aeróbnych podmienok tak urýchľuje degradáciu farbív [21, 22]. Týmto zmenám možno čiastočne zabrániť prídavkom kvercetínu, ktorý ruší reťazové reakcie pri oxidácii kyseliny askorbovej, chelaticky viaže ióny kovov podobne ako kvercitrín [14, 23, 24].

Pri výrobe nátierek a sirupov sa pridávajú cukry vo vysokých koncentráciách. Nedegradované cukry zvyšujú viskozitu prostredia, spomaľujú difúziu kyslíka, a tým znižujú deštrukciu antokyanínov. Pri nižšej koncentrácii cukrov dochádza k urýchľovaniu deštrukcie farbiva, pričom je účinok jednotlivých cukrov rôzny. Glukóza má menší deštrukčný vplyv ako sacharóza [24, 25].

Reverzibilné zmeny antokyanínov vyvoláva oxid siričitý, ktorý sa používa na konzervovanie ovocných polotovarov, pričom dochádza k odfarbeniu antokyanínov. Vysvetľuje sa to buď redukčnými účinkami SO₂ na glykozidy, buď tvorbou adičných produktov. Tento účinok možno eliminovať prídavkom látok s voľnými karbonylovými skupinami. Reakciou antokyanínu a SO₂ vzniká bezfarebná chroman-2-sulfónová kyselina [11]. Antokyanidíny v porovnaní s antokyanínmi tvoria s SO₂ dvakrát stabilnejší komplex. V silne kyslom prostredí tvoria antokyanidín-3-glukozidy menej stále komplexy ako antokyanidín-3,5 diglukozidy. Vplyv SO₂ na antokyaníny sa nepriaznivo prejavuje pri ošetrovaní konzervárskych polotovarov bohatých na antokyaníny a pri spracovaní červených vín. Po odstránení SO₂ napr. zahrievaním sa polotovary sfarbia, no nedosahuje sa pôvodná intenzita farby.

Tabuľka 1. Prehľad antokyanínov izolovaných z ovocia [5, 7]
Table 1. Antocyanines isolated from fruits [5, 7]

Druh ovocia ¹	Antokyaníny ²
brusnice (<i>Vaccinium macrocarpon</i>) ³	Cy-3-xylozylglukozid, Mv-3, 5-diGl
čerešňa (<i>Prunus avim</i>) ⁴	Cy-3-Gl, Cy- a Pn-3-Ru, Cy-3-triGl
červené maliny (<i>Rubus idaeus</i>) ⁵	Pg- a Cy-3-Gl, Cy-3-Ru, Cy-3-Sa, Cy-3, 5-diGl
červené ríbezle (<i>Ribes rubrum</i>) ⁶	Cy-3-Ru, Cy-3-Gl, Cy-XyRu, Cy-3-Sa, Cy-3-So, Cy-3-GlRu
čierne ríbezle (<i>Ribes nigrum</i>) ⁷	Cy- a Dp-3-Ru, Cy, Dp-3-Gl a -3-diGl
čučoriedky (<i>Vaccinium myrtillus</i>) ⁸	Dp, Mv, Pt, Cy-3-Ar, -3-Ga, -3-Gl
hrozno (<i>Vitis vinifera</i>) ⁹	Cy, Pn, Pt, Mv, Dp-3-Gl, Mv, Pn-3kumarylGl, Mv-3,5-diGl
hruška (<i>Pyrus communis</i>) ¹⁰	Cy-3-Ga, Cy-3-Ar
jablko (<i>Malus pumila</i>) ¹¹	Cy-3-Gl, Cy-3-Ga, Cy-3-Xy, Cy-3-Ar, Cy-7-Ar
jahody (<i>Fragaria vesca</i>) ¹²	Pg- a Cy-3-Gl, Cy-3,5-diGl
slivky (<i>Prunus domestica</i>) ¹³	Cy- a Pn-3-Ru, -3-Gl, Cy-3-XyGl
višne (<i>Prunus cerasus</i>) ¹⁴	Cy-3-Gl, Cy-3-So, Cy-3-Ru, -3-diGl, -3-Ge, Cy-3-RaGl

Cy-kyanidín, Mv – malvidín, Pn – peonidín, Pg – pelargonidín, Dp – delfinidín, Pt – petunidín, Ge – gentiobiozid, Ra – ramnozid, Gl – glukozid, Ru – rutenozid, diGl – diglukozid, Sa – sambuhozid, So – soforozid, Ar – arabinozid, Ga – galaktozid, Xy – xylozid.

¹Fruit type; ²Antocyanines; ³Cranberries; ⁴Cherries; ⁵Raspberries; ⁶Red currants; ⁷Black currants; ⁸Bilberries; ⁹Grapes; ¹⁰Pears; ¹¹Apples; ¹²Strawberries; ¹³Plums; ¹⁴Sour cherries.

Stabilizácia antokyanínov. Cieľom technológie je maximálne zachovať farbu výrobku, preto sa hľadajú spôsoby, ako stabilizovať antokyaníny. Teoreticky sú možné tieto spôsoby:

a) vytvárať komplexy s flavonolmi, aurónmi a čiastočne C-glykozylflavónmi vodíkovými mostíkmi,

- b) viazať antokyaníny s organickými zlúčeninami kovalentnými väzbami typu C–C alebo C–O do farebných komplexov [26, 27],
- c) antokyaníny s voľnými *orto*-hydroxylovými skupinami vytvárajú komplexy s iónmi kovov.

Komplex antokyanín–flavonol vzniká vytvorením vodíkových mostíkov medzi ketoskupinami antokyanínu v polohe 7 alebo 4' so 7 alebo 3', 4' hydroxylovými skupinami flavonolov [28]. Prídavkom rutínu dochádza k zvýšeniu absorpcie v závislosti od pH, charakteru substituentov vo vedľajšom kruhu, stupňa glykozidácie, prípadne acylácie v polohe 3 a 5 [27, 28].

Antokyaníny vytvárajú s katechínom polymérne zlúčeniny, ktoré sa nemenia vplyvom pH a SO₂ [26, 29, 30]. Prídavkom acetaldehydu sa zvyšuje stabilita vzniknutých zlúčenín. Polypigmenty môžu vznikať aj kondenzáciou antokyanínových jednotiek. Tieto polymérne pigmenty sa vizuálne nelíšia od pôvodných monomérov a sú pravdepodobne príčinou sfarbenia roztoku antokyanínov v oblasti pH, kde prevládajú bezfarebné formy. V molekule antokyanínu dochádza k intramolekulovým interakciám. Týmto sa vysvetľuje veľká stabilita modrých pigmentov v prírode.

Farbu červených vín spôsobujú antokyaníny a červené polymérne pigmenty. Ich vzájomný pomer závisí od veku vína. Najzastúpenejším farbivom v červenom hrozne je malvidín-3-glukozid. K značným stratám dochádza počas fermentácie a zrenia [31]. Po 240 dňoch sa rozložilo 75 % farbiva [32]. Najrýchlejšie sa degradovali monoglukozidy. Starnutím vína poklesla koncentrácia antokyanínov bez toho, aby sa výrazne zmenila intenzita farby vína. Čerstvé vína vykazujú ostré maximum absorpcie v oblasti 530 nm, 10 až 50 rokov staré vína majú maximum absorpcie pri 470 nm.

Vytváraním komplexov s kovmi dochádza k batochrómnemu posunu λ_{\max} , čo možno vizuálne postrehnúť ako farebný prechod do fialového až modrého odtieňa. Farba chelátu závisí od štruktúry antokyanínu, pH a charakteru viazaného kovu. Pri malvidín-3-glukozide je aktívnym miestom pre vznik komplexu OCH₃ alebo OH skupina v bočnom kruhu, prípadne OH skupiny v polohách 5 a 7. Prítomnosť cínatých iónov v nízkej koncentrácii vyvoláva vznik tmavej zrazeniny, po jej odfiltrovaní bola štava výrazne svetlejšia [33]. V kyslom prostredí viažu antokyaníny cínaté ióny do intenzívne modrofialových komplexov. Meďnaté a železité ióny sú účinné katalyzátory oxidácie kyseliny askorbovej.

Vzhľadom na stabilitu antokyanínov je z technologického hľadiska potrebné počas technologických operácií a skladovania obmedziť prístup vzduchu na minimum. Treba udržiavať kyslé prostredie, aplikovať vyššie teploty krátkodobe, pred skladovaním surovín inaktivovať enzýmy blanžirovaním. Antokyaníny možno použiť na prifarbovanie nealkoholických nápojov, ovocných sirupov, vín, destilátov, kompótov, cukroviniek a jogurtov. Antokyaníny

Tabuľka 2. Prehľad antokyanínov izolovaných zo zeleniny [5, 7]
Table 2. Antocyanines isolated from vegetables [5, 7]

Druh zeleniny ¹	Antokyaníny ²
cesnak (<i>Allium sativa</i>) ³	Cy-3-Gl a acylderiváty
cibuľa (<i>Allium cepa</i>) ⁴	Pn-3-Ar, Cy-3-diGl, Cy- a Pn-3-Gl
červená repa (<i>Beta vulgaris esculenta</i> var. <i>rubra</i>) ⁵	betanidín-3-Gl
fazuľa (<i>Phaseolus vulgaris</i>) ⁶	Pg, Cy, Dp-3, 5-diGl, Pg, Cy, Dp, Pt, a Mv-3-Gl
hrach (<i>Pisum sativum</i>) ⁷	Dp, Cy-3-Sa-5-Gl, Dp, Cy-3-So-5-Gl
kapusta (<i>Brassica oleraceae</i>) ⁸	Cy-3-malonylSo-5-Gl Cy-3-p-kumarylSo-5-Gl
mrkva (<i>Daucus carota</i>) ⁹	Cy-3-XyGa
reďkev (<i>Raphanus sativus</i>) ¹⁰	Pg, Cy-3-So-5-Gl, Cy-3-p-kumaryl So-5-Gl My-3,5-diGl
zemiaky (<i>Solanum tuberosum</i>) ¹¹	Pg, Pn, Pt, Mv-3-Ru-5-Gl-p-kumarylester, Pg, Cy, Dp, Pt-3-Ru, Pn-3-ferulylRu-5-Gl

Vysvetlivky ako v tab. 1.

¹Vegetable type; ²Antocyanines; ³Garlic; ⁴Onion; ⁵Red beet; ⁶Beans; ⁷Peas; ⁸Cabbage; ⁹Carrot; ¹⁰Radish; ¹¹Potatoes.

možno aplikovať vo forme koncentráту alebo prášku, ako aditívne farbivá do potravín nie sú hygienickými predpismi obmedzené.

Antimikrobiálne a iné biologické vlastnosti. Akú úlohu zohrávajú antokyaníny v metabolizme rastlín, nie je presne objasnené. Zúčastňujú sa na rôznych oxidačno-redukčných reakciách.

Skúmali sa aj antimikrobiálne vlastnosti antokyanínov z rozličných odrôd hrozna na niektoré mikroorganizmy. Antokyaníny inhibujú rast a množenie *Saccharomyces ellipsoides*, *S. vini*, *Mycoderma vini* a *Bacterium mycoides*. Niektoré antokyaníny však aktivovali plesne *Aspergillus*.

Významnou vlastnosťou antokyanínov z hľadiska výživy je ich schopnosť aktivovať vitamín P, ktorý má veľkú úlohu pri liečení rôznych druhov cievnych ochorení [14].

Betalaíny

Do tejto skupiny prírodných farbív patria štruktúrne blízke červené farbivá označované ako betakyaníny a žlté farbivá betaxantíny. Ich názov bol odvodený od červenej repy (*Beta vulgaris esculenta* f. *rubra*), v ktorej sú zo všetkých druhov pestovaných v našej zemepisnej šírke najviac zastúpené. Záujem

o betalaíny sa zintenzívnili v posledných rokoch, keď sa začali študovať ich vlastnosti, správanie v rôznych technologických podmienkach a najmä ich využívanie v potravinárskom priemysle ako náhrada za syntetické farbivá. Ich význam je oveľa širší, pretože majú výrazné dietetické, organoleptické a dokonca liečivé vlastnosti (protitumorová aktivita).

Z hľadiska praktického využitia majú význam predovšetkým červené betakyaníny, preto sa nimi podrobnejšie zaoberáme.

Biosyntéza a chemická štruktúra betalaínov. Obe skupiny betalaínov majú rovnakú časť molekuly s hydrogenovaným pyridínovým jadrom, ktoré je konjugovane spojené s indolovým jadrom (betakyaníny) alebo prolínom (betaxantíny). Obidve skupiny majú tri karboxylové skupiny disociované do rôzneho stupňa. V rastlinách sú buď voľné ako aglykóny, buď viazané ako glukozidy.

Predpokladá sa, že betalaíny vznikajú v rastlinách z dvoch prekursorov, 3',4'-dihydroxyfenylalanínu (označený ako dopa) a tyrozínu cez kyselinu betalámovú [34, 35, 36].

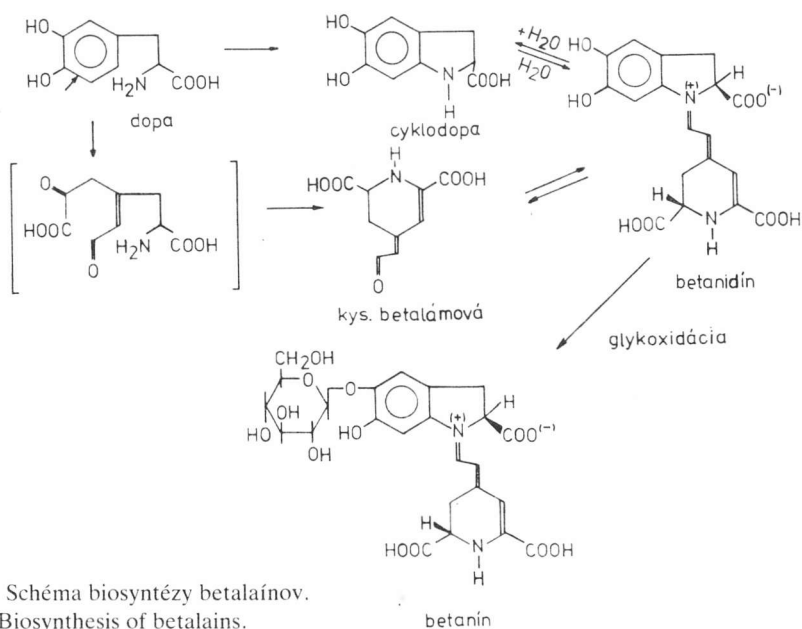
Betakyanínová frakcia v červenej repe tvorí 80 % z celkového obsahu betalaínov. Najbohatšie je zastúpený glukozid betanín, ktorý má na aglykón betanidín viazanú jednu molekulu glukózy; tvorí až 95 % betakyanínovej frakcie [9, 36]. Zvyšok frakcie pripadá na betanidín, resp. izobetanidín a prebetanidín (obsahuje aglykón, na ktorý je viazaný glukozyl-6-sulfát). Z betaxantínov je známy vulgaxantín – tvorí 95 % betaxantínov červenej repy.

Organoleptické vlastnosti. Betakyaníny sú bez chuťových a vôňových vlastností, pokiaľ sú izolované ako čisté látky. Extrakty z červenej repy majú výraznú chuť po repe. Ak sa z betaínu enzymaticky alebo kyslou hydrolýzou odstráni glukóza, stráca sa chuť po repe. To je dôležité z hľadiska použitia repného farbiva ako aditíva do potravinárskych produktov. Najvýraznejšou organoleptickou vlastnosťou je intenzívna tmavočervená farba betaínu, resp. betanidínu. Maximum absorpcie je približne rovnaké v rozmedzí 536–543 nm. Dve menšie maximá vykazujú obidve zlúčeniny v UV oblasti pri 272 a 295 nm. Mólový absorpčný koeficient má vyšší betanín $\varepsilon = 60500 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, kým betanidín má $\varepsilon = 49400 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Maximum absorbancie vulgaxantínu je pri 476 nm a jeho mólový absorpčný koeficient je $35400 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [33].

Technologické vlastnosti. Nevýhodou betalaínov pri technologickom spracovaní je ich pomerne nízka stabilita farebného tónu a intenzity. Preto ich možno využívať ako farbivá iba v niektorých prípadoch.

Stabilitu betalaínov ovplyvňuje pH prostredia, teplota, kyslík a svetlo. Všeobecne sa usudzuje, že betaxantíny sú za inak rovnakých podmienok menej stabilné ako betakyaníny [37].

Najvýraznejší vplyv na stabilitu betakyanínov má *pH prostredia*. Závislosť

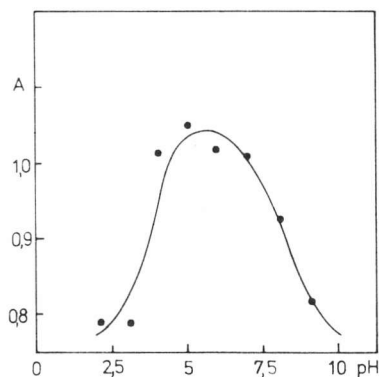


Obr. 4. Schéma biosyntézy betalaínov.

Fig. 4. Biosynthesis of betalains.

zmien absorbancie betanínu od pH prostredia vidieť na obrázku 5. Najvyššia absorbancia je pri pH 4–7. Znižovanie, resp. zvyšovanie pH oproti uvedenému rozmedziu znižuje hodnoty absorbancie. Okrem toho sa pri pH nižšom ako 3,5 maximum posúva ku kratším vlnovým dĺžkam (od 537 do 534 nm.) Pri pH vyššom ako 10 sa maximum posúva k vyšším vlnovým dĺžkam [36] a súčasne sa tvorí maximum v oblasti 400–460 nm, ktoré sa pripisuje rozkladným produktom betanínu, najmä kyseline betalámovej [16].

Teplota do značnej miery ovplyvňuje stabilitu repných farbív. Von Elbe [38] sledoval degradáciu betanínu pri teplote 100 °C v rozmedzí pH 3–7. Za neprítomnosti kyslíka prebiehala reakcia podľa kinetiky 1. poriadku. Stabilita



Obr. 5. Závislosť absorbancie betalaínu od pH.

Fig. 5. The dependence of betalain absorbancy on pH.

betanínu bola najvyššia v roztoku s pH 5,0, a to dvakrát vyššia v repnej šťave ako v modelovom roztoku. Saguy [39] študoval stabilitu farbív za prístupu vzduchu. Degradácia farbív pri pH 4,8–6,2 pri teplotách 60–100 °C opäť prebiehala ako reakcia 1. poriadku. V porovnaní s anaeróbnymi podmienkami boli hodnoty polčasu rozpadu polovičné [40]. Oblasť maximálnej stability betanínu sa zistila pri pH 5,8 rovnako aj pre vulgaxantín.

Tepelnou degradáciou betanínu vzniká kyselina betalámová a cyklodopa-5-*O*-glukozid. Dochádza aj k izomerácii na izobetanín, pričom sa farba produktu nemení [16, 38].

Rýchlosť degradácie farbív repy zvyšuje svetlo a vodná aktivita [36].

Pasch a von Elbe [41] zistili, že stabilita roztoku izolovaného betanínu poklesla prídavkom Fe^{3+} a Cu^{2+} (10 mg/100 g). Polovičný čas rozpadu poklesol zo 48,0 na 33,4 min (Fe^{3+}) a zo 48,0 na 6,0 min (Cu^{2+}) pri pH 5 a teplote 75 °C. Vplyv kovov možno čiastočne eliminovať prídavkom kyseliny citrónovej. Prídavok v koncentrácii 1,0 % predĺži polčas rozpadu 1,5-krát. Podobný účinok mal aj komplexón 3. V repnom koncentráte nemali však výrazný stabilizačný účinok antioxidanty trieslovínového charakteru.

Použitie betaláinov. Štava z červenej repy môže vhodne nahradiť syntetické farbivá pri výrobe nápojov, ako aj cukroviniek, dezertov a kandizovaného ovocia. Zaujímavé je použitie betakyanínov na stabilitu živočíšnych farbív v mäsových výrobkoch, v ktorých nahrádzajú dusitany. Vhodné sú aj na prifarbovanie jogurtov, tvarohových dezertov, pudingov a iných mliečnych výrobkov. V skúšaných koncentráciách sa neprejavil vplyv prídavku repného farbiva na chuť výrobku.

Literatúra

1. FRANCIS, J. F.: Natural Food Colorants. Agric. and Food Chem. Westport, AVI Publ. Co, 1978.
2. HRAZDINA, G.: Lebensm.-Wiss. Technol., 14, 1981, s. 283.
3. CHEN, L. J. – HRAZDINA, G.: Experimentia, 38, 1982, s. 1030.
4. KYZLINK, V.: Základy konverzácie potravín. Praha, SNTL 1980.
5. TIMBERLAKE, C. F. – BRIDLE, P.: Anthocyanins. In: Walford, J., Development in Food Colours I. London, Appl. Sci. Publ. Ltd. 1980.
6. HABORNE, J. B.: Comparative biochemistry of the flavonoids, New York, Acad. Press, 1967.
7. HABORNE, J. B. – MABRY, T. Y. – MABRY H.: The Flavonoids. Parts 1, 2. New York, Academic Press 1975.
8. BROUILLARD, R. – DELAPORTE, B., J. Am. Chem. Soc., 99, 1977, s. 8461.
9. DAVIDEK, J. – JANÍČEK, G. – POKORNÝ, J.: Chemie potravín. Praha, SNTL – Bratislava, Alfa 1983.
10. JURD, L., Adv. Food Res., Suppl., 3, 1972, s. 123.

11. TIMBERLAKE, C. F. – CHANDLER, B. V., J. Sci. Food Agric., 18 1967, s. 473.
12. DEBICKY-POSPÍŠIL, J. a kol., J. Food Sci., 48, 1983, s. 411.
13. TIMBERLAKE, C. F., Food Chem., 5, 1980, s. 69.
14. BEREZOVSKIJ, V. M.: Chimija vitaminov. Moskva, Piščepromizdat 1959.
15. SIMARD, R. E. – BOURZEIX, M., HEREDIA, N., Sci. Aliment, 1, 1981, s. 389.
16. COLIN F. a kol., In: Walford, J.: Development in Food Colours – 1, London, Appl. Sci Publ. Ltd. 1980
17. RUSSU, S. A. – VALIRIKO, G. G., Vinod. i Vinogr. SSSR, 8, 1980, s. 25.
18. ATTOE, E. L. – ELBE, J. H., J. Food Sci., 46, 1981, s. 1934.
19. PALAMIDIS, N. – MARKAKIS, P., J. Food Sci., 40, 1975, s. 1048.
20. HRAZDINA, G., Phytochemistry, 9, 1970, s. 1647.
21. CALVI, J. P. – FRANCIS, F. J., J. Food Sci., 43, 1978, s. 1448.
22. SISTRUNK, W. A. – GASCOIGNE, H. L., J. Food Sci., 48, 1983, s. 430.
23. POEI-LANGSTON, M. S. – WROLSTAD, R. E., J. Food Sci., 46, 1981, s. 1218.
24. SHRIKHANDE, A. J. – FRANCIS, F. J., J. Food Sci., 39, 1974, s. 905.
25. DARAVIGAS, G. – CAIN, R. F., J. Food Sci., 30, 1965, s. 400.
26. TIMBERLAKE, C. F. – BRIDLE, P., Am. J. Enol. Vitic., 27, 1976, s. 97.
27. SCHEFFELD, P. – HRAZDINA, G., J. Food Sci., 43, 1978, s. 518.
28. WILLIAMS, M. – HRAZDINA, G., J. Food Sci., 44, 1979, s. 66.
29. BARANOVSKY, S. E. – NAGEL, C. W., J. Food Sci., 48, 1983, s. 420.
30. BUCKMIRE, R. E. – FRANCIS, F. J. Food Sci., 43, 1978, s. 909.
31. NAGEL, C. W. – WULF, L. W., Am. J. Enol. Vitic., 30, 1979, s. 113.
32. McCLOSKEY, L. P. – YENGOYAN, L. S., Am. J. Enol. Vitic., 32, 1981, s. 259.
33. WYLER, H. – DREIDING, A. S., Helv. Chim. Acta, 55, 1959, s. 1699.
34. GOODWIN, T. W., Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments. London – New York, Academic Press 1965.
35. SCHWARTZ, S. Y. – von ELBE, J. H., Z. Lebensm. – Unters. Forsch., 176, 1983, s. 448.
36. HARMER, R. A., Food Chem., 5, 1980, s. 81.
37. SINGER, J. W. – von ELBE, J. H., J. Food Sci., 45, 1980, s. 489.
38. ELBE von, J. H. a kol., J. Food Sci., 46, 1981, s. 1713.
39. SAGUY, I., J. Food Sci., 44, 1979, s. 1554.
40. ELBE von, J. H. a kol., J. Food Sci., 39, 1974, s. 334.
41. PASCH, J. H. – von ELBE, J. H. J. Food Sci., 44, 1979, s. 72.
42. DRAETTA, I. S. a kol., Ciencia e Technol. Aliment, 5, 1985, s. 31.
43. BRONUM-HAMSEN, K. a kol., J. Food Technol., 20, 1985, s. 703.

Do redakcie došlo 24. 11. 1988

Натуральные красители. II. Антоцианины, бетаины

Резюме

Приводены новейшие познания о антоцианинах и бетаинах находящихся в фруктах и овощах. Показано образование антоцианинов в процессе созревания плодов, химические свойства, влияние разных условий, pH среды, света, температуры, H_2O_2 , SO_2 и из этого производящие изменения в структуре молекул антоцианинов. Отдельно показано поведение антоцианинов в технологическом процессе, возможность минимализации убытков, обогащение пищевых продуктов аддитивными антоцианина-

ми, их органолептические и биологические свойства. Подобным способом приводена характеристика беталаинов с точки зрения биосинтеза в растениях, химической структуры, органолептических и технологических свойств.

Natural colours. II. Antocyanines, betalains

Summary

New informations on antocyanines and betalains occuring in fruits and vegetables are reviewed. The formation of antocyanines during fruit maturing is shown and the chemical properties, the influence of different conditions, pH, light, temperature, H_2O_2 , SO_2 and the resulting structural changes in the antocyanine molecule are given. The fate of antocyanines in the technological process, minimalization of the losses, fortification of foods with antocyanine additives, their organoleptic and biological properties are also reviewed. Betalains are similarly characterized as for their biosynthesis in plants, chemical structure, organoleptic and technological properties.