

# Stabilita farbív bazy čiernej v nealkoholických nápojoch

## 1. časť. Stabilita antokyanínov vo vode sýtenej oxidom uhličitým

663.8

Doc. Ing. MILAN DRDÁK, CSc., Doc. Ing. FEDOR MALÍK, CSc., Ing. ERVÍN FODOR, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Bratislava

**Kľúčové slová:** nealkoholický nápoj, baza čierna, antokyaníny, stabilita, oxid uhličitý, farbivá, pigment, analýza

Farba je jednou z dôležitých kvalitatívnych vlastností nealkoholických nápojov. Je faktorom, ktorý výrazne rozhoduje o prijatí nápoja spotrebiteľom. V poslednom období sa však široko diskutuje problematika cudzorodých látok v týchto médiach. Syntetické farbivá, určené na úpravu farebnosti nealkoholických nápojov, k nim bezvýhradne patria. Znižujú ich hygienickú hodnotu a preto v záujme zdravia človeka budú v dohľadnej budúcnosti z nich eliminované [1].

Náhrada týchto cudzorodých látok prírodnými farbivami doposiaľ naráža na niektoré prekážky. Prírodné pigmenty majú charakteristickú farebnosť, sú zdravotne neškodné, avšak sú chemicky menej stabilné. Pre ich úspešnú aplikáciu je potrebné poznať ich štruktúru, základné reakcie s inými látkami a charakter zmien vyvolaných prostredím [2].

V našich príspevkoch informujeme o možnostiach použitia koncentrátov farbív, získaných z plodov bazy čiernej (*Sambucus nigra*), pri príprave niektorých nealkoholických nápojov (sódová voda, čerešňový nápoj, vinea). Zaoberáme sa nielen ich samotnou aplikáciou, ale prinášame predovšetkým poznatky o vplyve podmienok skladovania na stabilitu antokyanínov vo farebne upravovaných nealkoholických nápojoch [3].

### 1.1 POUŽITÝ MATERIÁL

Koncentrát farbív bazy čiernej sa pripravil patentovaným postupom cestou predfermentačného a fermentačného spracovania, školením získaného média s nadväzným vákuovým odparom [4]. Získaný koncentrát bol uskladnený v tmavých fľašiach pri teplote 0–4 °C. Jeho analytická charakteristika bola nasledovná: rozpustná sušina 20,1 % hmotn., merná hmotnosť 1,085 g·cm<sup>-3</sup> a obsah farbiva 3845,2 mg·l<sup>-1</sup>. Zastúpenie jednotlivých druhov antokyanínových farbív v použiteľnom koncentráte, určené HPL chromatografiou je toto: 63,82 % kyanidín-3-sambubiozidu, 19,12 % kyanidín-3-glukozidu, 10,75 % kyanidín-3-sambubiozid-5-glukozidu a 1,31 % kyanidín-3,5-diglukozidu [5].

Štandardné vzorky sódovej vody o záručnej dobe 7 dní, boli poskytnuté podnikom Frucona, n. p., Košice, závod Košice. Na úpravu farebnosti 250 ml vody sýtenej oxidom uhličitým sme použili 1 ml (vzorka A), resp. 1,5 ml (vzorka B) koncentráta farbív bazy čiernej. Farebne upravené a oxidom uhličitým nasýtené vzorky boli uložené v tme pri skladovacej teplote 18 °C.

Súčasne sa sledoval vplyv CO<sub>2</sub> na stabilitu antokyanínov v destilovanej vode (vzorka C). Kyslosť destilovanej vody sa upravila kyselinou citrónovou na pH = 4,2, farebnosť sa upravila bazovým koncentrátom a médium sa nasýtilo oxidom uhličitým.

### 1.2 POUŽITÉ METÓDY

#### 1.2.1 Stanovenie antokyanínov

Na kvantitatívne stanovenie celkového množstva antokyanínov sa použila metóda rozpracovaná Fülekim a Francismom [6]. Po pridaní tlmivých roztokov (pH = 1, pH = 4,5), ustálení rovnováhy (2 h) sa merala absorbanca pri 520 nm:

$$A_1 = \frac{\bar{A}_1 \cdot R}{d} \quad A_{4,5} = \frac{\bar{A}_{4,5} \cdot R}{d}$$

kde  $A_1$  je celková absorbanca roztoku o pH = 1

$A_{4,5}$  — celková absorbanca roztoku o pH 4,5

$\bar{A}_1$  — priemerná hodnota nameranej absorbie pri pH = 1

$\bar{A}_{4,5}$  — priemerná hodnota nameranej absorbie pri pH = 4,5

$R$  — riedenie

$d$  — hrúbka kvety (cm).

Celkové množstvo antokyanínov  $X$  (mg·l<sup>-1</sup>) je nasledovné:

$$X = \frac{A \cdot 1000}{77,5}$$

kde  $A = A_1 - A_{4,5}$

77,5 — rozdiel priemerných absorpčných koeficientov 1 % roztoku antokyanínov pri pH = 1,0 a pH = 4,5 v 1 cm kvete, delený 10.

Celkové množstvo antokyanínov pri pH = 1,0  $X_1$  (mg·l<sup>-1</sup>) je:

$$X_1 = \frac{A_1 \cdot 1000}{87,3}$$

kde 87,3 — priemerný absorpčný koeficient 1 % roztoku antokyanínov pri pH = 1,0 v 1 cm kvete, delený 10.

Charakteristiku obsahu antokyanínov v nápojoch dopĺňa tzv. degradačný index (DI). Je to bezrozmerné číslo, pre čerstvú štavu sa rovná približne hodnote 1, pre skladované roztoky je väčšie ako 1:

$$DI = \frac{X_1}{X}$$

#### 1.2.2 Stanovenie kinetických charakteristík deštrukcie antokyanínov

Koncentrácia antokyanínov v roztoku klesá exponenciálne s časom. Rýchlosť rozkladu farbiva je charakterizovaná rýchlostnou konštantou  $k$  a dobou polovičného rozpadu  $\tau_{1/2}$ . Doba polovičného rozpadu vyjadruje čas, počas ktorého sa rozloží polovica z pôvodného množstva farbiva [6]

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

### 1.3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vplyv času skladovania na úbytok antokyanínov vo vode sýtenej oxidom uhličitým je uvedený v tabuľke 1

Tabuľka 1. Vplyv času skladovania na úbytok antokyanínov vo farebne upravenej vode sýtenej oxidom uhličitým (vzorka A)

$X_0 = 15,38 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$   $t = 18^\circ \text{C}$   $\text{pH} = 4,25$

Čas (deň)	$A_1$	$A_{4,5}$	$X$ (mg·l <sup>-1</sup> )	$X_1$ (mg·l <sup>-1</sup> )	DI	Straty (%)
1.	1,410	0,256	14,89	16,15	1,0846	3,19
2.	1,370	0,251	14,44	15,69	1,0866	6,11
5.	1,250	0,240	13,03	14,32	1,0990	15,28
6.	1,225	0,237	12,75	14,03	1,1004	17,10
7.	1,175	0,228	12,22	13,46	1,1014	20,55
8.	1,150	0,224	11,95	13,17	1,1021	22,30
9.	1,115	0,220	11,56	12,77	1,1047	24,84

(vzorka A) a v tabuľke 2 (vzorka B). V tabuľke 3 prinášame výsledky sledovania vplyvu času skladovania v destilovanej vode nasýtenej oxidom uhličitým (vzorka C).

Úbytky antokyanínov vo vode sýtenej oxidom uhličitým boli v deviaty deň skladovania vo vzorkách A i B rovnaké. Predstavovali 24,84 % pôvodnej koncentrácie prírodného pigmentu. Hodnota degradačného indexu sa



Tabuľka 2. Vplyv času skladovania na úbytok antokyanínov vo farebne upravenej vode sytenej oxidom uhličitým (vzorka B)

$X_0 = 23,03 \text{ mg.l}^{-1}$   $t = 18^\circ\text{C}$   $\text{pH} = 4,27$

Čas (deň)	$A_1$	$A_{4,5}$	$X$ (mg.l <sup>-1</sup> )	$X_1$ (mg.l <sup>-1</sup> )	DI	Straty (%)
1.	1,985	0,360	20,97	22,74	1,0844	9,10
2.	1,895	0,352	19,91	21,71	1,0904	13,70
5.	1,840	0,348	19,25	21,08	1,0951	16,56
6.	1,760	0,341	18,31	20,16	1,1010	20,63
7.	1,725	0,338	17,90	19,76	1,1041	22,41
8.	1,690	0,337	17,46	19,36	1,1088	24,32
9.	1,680	0,336	17,34	19,24	1,1096	24,84

Tabuľka 3. Vplyv času skladovania na úbytok antokyanínov vo farebne upravenej destilovanej vode sytenej oxidom uhličitým (vzorka C)

$X_0 = 23,07 \text{ mg.l}^{-1}$   $t = 18^\circ\text{C}$   $\text{pH} = 4,20$

Čas (deň)	$A_1$	$A_{4,5}$	$X$ (mg.l <sup>-1</sup> )	$X_1$ (mg.l <sup>-1</sup> )	DI	Straty (%)
2.	2,045	0,332	22,10	23,42	1,0597	4,20
3.	2,010	0,312	21,91	23,02	1,0507	5,03
6.	1,970	0,338	21,06	22,57	1,0717	8,71
7.	1,975	0,349	20,98	22,62	1,0782	9,06
9.	1,880	0,334	19,95	21,53	1,0792	13,52

v skladovaných roztokoch zvyšovala. Vo vzorke A sa zvýšila z pôvodnej hodnoty 1,0846 na 1,1047, vo vzorke B sa zvýšil DI z hodnoty 1,0844 na 1,1096. Vo vzorke C (destilovaná voda + CO<sub>2</sub>) predstavoval úbytok antokyanínov 13,52 %. Degradálny index v tejto vzorke sa zmenil z hodnoty 1,0597 na 1,0792.

Kinetické charakteristiky deštrukcie antokyanínov vo vode sytenej oxidom uhličitým prinášame v tabuľke 4. Na základe vyšetrenia korelačných koeficientov ( $r$ ) závislosti  $X = f(\tau)$ ,  $\log X = f(\tau)$ ,  $\frac{1}{X} = f(\tau)$  a  $\frac{1}{X^2} = f(\tau)$  sa zistilo, že odbúranie antokyanínov na počiatku deštrukcie farbív vo vode sytenej oxidom uhličitým prebieha reakciou tretieho poriadku. Pri hľadaní najbližšieho poriadku reakcie sme vychádzali z jednoduchšej regresnej a korelačnej analýzy [7]. V prostredí destilovanej vody sytenej CO<sub>2</sub> táto reakcia prebieha ako reakcia nultého poriadku. Toto konštatovanie dokladajú i kinetické charakteristiky v tabuľke 4. Doba polovičného rozpadu  $\tau_{1/2}$  vo vzorkách A a B je 35,24, resp. 38,01 dní, vo vzorke C 33,27 dní.

Tabuľka 4. Kinetické charakteristiky deštrukcie antokyanínov vo farebne upravenej vode (A, B) a destilovanej vode (C) sytenej CO<sub>2</sub>

Vzorka	$\frac{1}{X^2} = f(\tau)$		$k \cdot 10^{-9}$ (s <sup>-1</sup> )	$\tau_{1/2}$ (deň)
	$r$	$\text{tg } \alpha \cdot 10^{-4}$		
A	0,9976	3,5984	2,0825	35,24
B	0,9773	1,4882	0,8612	38,01
C	$X = f(\tau)$		$k \cdot 10^{-6}$ (s <sup>-1</sup> )	
	$r$	$\text{tg } \alpha$		
	-0,9870	-0,3150	3,6458	33,27

Sledovanie stability antokyanínov vo vode sytenej oxidom uhličitým sprevádzalo meranie farebnosti vzoriek na prístroji Momcolor. (MOM Budapest, MLR). Tento prístroj umožňuje s dostatočnou presnosťou merať priamo farebné hodnoty trichromatických zložiek X, Y a Z. Lokalizáciou farieb v kolorimetrickom trojuholníku a

zmenou tejto lokalizácie možno posúdiť farebné zmeny v experimentálnom roztoku [8]. Najväčšie hodnoty farebných zmien boli dosiahnuté na deviaty deň (vzorka A) a na ôsmy deň (vzorka B) skladovania. Z nameraných hodnôt X, Y, Z boli vypočítané farebné diferencie v systéme CIE 1964, ktorých priebeh nevystihoval pozorované chemické zmeny. Túto skutočnosť možno pripísať vzniku farebných degradačných produktov.

#### Literatúra

- [1] DRDÁK, M.: Objektívizácia hodnotenia farby niektorých potravín. 1. vyd. Veda, Vydavateľstvo SAV, Bratislava 1985, 184 s.
- [2] MALÍK, F. - DRDÁK, M. - OLŠOVSKÁ, J.: Vinohrad, 25, 1987, s. 113
- [3] FODOR, E.: Stabilita farbív bazy čiernej v nealkoholických a alkoholických nápojoch (diplomová práca). ČHTF SVŠT, Bratislava 1987
- [4] Pat. ČSSR PV 6262-82
- [5] FÜLEKI, T. - FRANCIS, F. J.: J. Food Sci., 33, 1968, s. 78
- [6] MALÍK, F. - MAVROMOUSTAKIS, Y. - DRDÁK, M.: Prům. potravin, 29, 1978, s. 593
- [7] KOPANICA, M. - STARÁ, V.: Kinetické metody v chemické analýze. 1. vyd. SNTL Praha, 1978
- [8] Ungarische Optische Werke Budapest: Momcolor (Gebrauchsanweisung)

Lektoroval Ing. Jiří Uher

**Drdák, M. - Malík, F. - Fodor, E.: Stabilita farbív bazy čiernej v nealkoholických nápojoch. I. časť: Stabilita antokyanínov vo vode sytenej oxidom uhličitým. Kvas. prēm., 34, 1988, č. 12, s. 363—365.**

Práca prináša poznatky o úbytku antokyanínov vo farebne upravenej vode sytenej CO<sub>2</sub> v priebehu krátkodobého skladovania. Vo vzorkách, v ktorých bola koncentrácia antokyanínov 15,38 mg.l<sup>-1</sup> a 23,03 mg.l<sup>-1</sup> predstavovali úbytky pigmentu v deviaty deň pozorovania 24,84 %. Vo vzorke farebne upravenej destilovanej vody sytenej CO<sub>2</sub> sa za rovnaký čas degradovalo 13,52 % antokyanínov. Hodnota degradačného indexu (DI) sa v skladovaných roztokoch zvyšovala. Doba polovičného rozpadu ( $\tau_{1/2}$ ) v experimentálnych vzorkách sa pohybovala v rozmedzí 33,27—38,01 dní.

Pri sledovaní kinetických charakteristík deštrukcie antokyanínov sa zistili rozdielne poriadky reakcií pri odbúraní farbív bazy čiernej (Sambucus nigra) vo vode a v destilovanej vode sytenej CO<sub>2</sub>. Priebeh farebných zmien vyjadrených farebnými diferenciami, meranými na prístroji Momcolor, nevystihuje pozorovaný priebeh chemických zmien antokyanínov.

**Дрдак, М. — Малик, Ф. — Фодор, Э.: Стабильность красящих веществ бузины (черной) в безалкогольных напитках. I. часть. Стабильность антоцианинов в воде насыщаемой двуокисью углерода. Квас. прēm., 34, 1988, № 12, стр. 363—365.**

Работа представляет новые сведения об убыли антоцианинов в окрашенной воде насыщаемой CO<sub>2</sub> в течение кратковременного хранения. В образцах, в которых концентрация антоцианинов составляла 15,38 мг. л<sup>-1</sup> и 23,03 мг. л<sup>-1</sup> величина убыли пигмента в девятый день наблюдения была 24,84 %. В образце окрашенной дистиллированной воды, насыщаемой CO<sub>2</sub> в то же время расщепилось 13,52 % антоцианинов. Величина индекса деградации (ДИ) в хранящихся растворах повышалась. Время полураспада ( $\tau_{1/2}$ ) в экспериментальных образцах колебалась в пределах 33,27—38,01 дней.

При исследовании кинетических характеристик деградации антоцианинов были установлены различные порядки реакций при расщеплении красящих веществ бузины (Самбукус нигра) в воде и в дистиллированной воде, насыщаемой CO<sub>2</sub>. Ход изменений окраски, выраженных отличиями цвета, измеряющимися прибором Момколор, не дает полную картину о протекании химических изменений антоцианинов.

**Drdák, M. — Malík, F. — Fodor, E.: Stability of the Pigment from Elder in Non-Alcoholic Beverages. I. Stability of Anthocyanin in Water Saturated with Carbon Dioxide. Kvas. prēm., 34, 1988, No. 12, pp. 363—365.**

The anthocyanin content in coloured water saturated with CO<sub>2</sub> during a short-time storage decreases. In samp-



les with the anthocyanin concentrations of 15.38 mg.l<sup>-1</sup> and 23.03 mg.l<sup>-1</sup> the decrease of pigment after eight days of storage was about 24.84 %. In coloured water saturated with CO<sub>2</sub> only 13.52 % of the pigment was decomposed after the same storage period. The value of the degradation index (DI) increased in stored samples. A period of the half decomposition ( $\tau_{1/2}$ ) was in a range of 33.27 to 38.01 days in experimental samples. The kinetic study of the anthocyanin decomposition revealed different reaction orders for the black pigment decomposition (*Sambucus nigra*) in water and in distilled water saturated with CO<sub>2</sub>. The course of the colour differences determined on Momcolor apparatus does not correlated with the course of chemical changes of anthocyanin.

**Drdák, M. — Malík, F. — Fodor, E.: Stabilität der Farbstoffe des schwarzen Holunders in den alkoholfreien Getränken. I. Teil: Stabilität der Anthozyanine in mit Kohlendioxid gesättigtem Wasser.** Kvas. prům., **34**, 1988, Nr. 12, S. 363—365.

Die Arbeit bringt Erkenntnisse über die Abnahme der

Anthozyanine in farbaufbereitetem, mit CO<sub>2</sub> gesättigtem Wasser im Verlauf kurzfristiger Lagerung. In Proben, in denen die Konzentration der Anthozyanine 15,38 mg.l<sup>-1</sup> und 23,03 mg.l<sup>-1</sup> betrug, wurde am neunten Tag der Beobachtung die Pigmentabnahme von 24,84 % festgestellt. In der Probe von farbig aufbereitetem, mit CO<sub>2</sub> gesättigtem destilliertem Wasser war die Degradation der Anthozyanine nach gleicher Zeit 13,52 %. Der Wert des Degradationsindex (DI) stieg bei den gelagerten Lösungen an. Die Zeit der Demi-Degradation ( $\tau_{1/2}$ ) bewegte sich in den Experimentalproben zwischen 33,27—38,01 Tagen.

Bei der Verfolgung der kinetischen Charakteristiken der Destruktion der Anthozyanine wurden Unterschiede in dem Verlauf der Reaktionen bei dem Abbau der Farbstoffe des schwarzen Holunders (*Sambucus nigra*) im Wasser und in destilliertem, mit CO<sub>2</sub> gesättigtem Wasser festgestellt. Der Verlauf der Farbveränderungen, die durch Farbdifferenzen (gemessen an der Apparatur Momcolor) ausgedrückt wurden, entspricht nicht dem beobachteten Verlauf der chemischen Veränderungen der Anthozyanine.