

Stabilita farieb bazy čiernej v nealkoholických nápojoch

2. časť: Stabilita antokyanínov v čerešňovom nápoji

663.8

Doc. Ing. MILAN DRDÁK, CSc., doc. Ing. FEDOR MALÝ, CSc., Chemickotechnologická fakulta SVŠT Bratislava
Ing. GABRIELA VOJTEKOVÁ, CSc., Ing. ANNA HANUSKOVÁ, Vinárske závody, š. p. Pezinok

Kľúčové slová: nealkoholický nápoj, baza čierna, čerešňa, antokyaníny, pigment, stabilita

Ďalším objektom sledovania stability farieb bazy čiernej (*Sambucus nigra*) v nealkoholických nápojoch bol čerešňový nápoj. Na rozdiel od prvého príspevku [1], ktorý sa zaoberal sledovaním stability prírodných pigmentov vo vode sytenej oxidom uhličitým, prinášame v tejto časti práce navyše i poznatky týkajúce sa charakteristiky farby čerešňového nápoja.

2.1 POUŽITÝ MATERIÁL

Použitý koncentrát farieb sa pripravil patentovaným postupom z plodov bazy čiernej [2]. Koncentrát, uskladňovaný v tmavých fľašiach pri teplote 0–4 °C, mal nasledovné charakteristiky: rozpustná sušina 20,1 % hmotn., hustota 1,085 g·ml⁻¹ a obsah antokyanínov 3845,2 mg·l⁻¹. Zastúpenie jednotlivých druhov antokyanínových farieb v použítom koncentráte, určených HPL chromatografiou je nasledovné: 63,82 kyanidín-3-sambubiozid, 16,12 % kyanidín-3-glukozid, 10,75 % kyanidín-3-sambubiozid-5-glukozid a 1,31 % kyanidín-3,5-diglukozid.

Vzorky čerešňového nápoja, vyvíjané na báze jablčného koncentrátu a čerešňovej arómy, boli poskytnuté závodným laboratóriom Vinárskych závodov, o.p., Pezinok. Obsah redukujúcich cukrov v čerešňovom nápoji, stanovený Schoorlovou metódou, bol 54,04 g·l⁻¹.

Na prifarbenie nápoja bol použitý predmetný koncentrát v riedení 1:250. Takto koncipovaný nápoj bol nasýtený oxidom uhličitým (5,1 g·l⁻¹), pasterizovaný a uložený v tme pri skladovacej teplote 18 °C.

2.2 POUŽITÉ METÓDY

2.2.1 Stanovenie antokyanínov

Na kvantitatívne stanovenie celkového množstva antokyanínov sme použili metódu rozpracovanú *Fülekim a Francsom* [3]. Metóda je popísaná v prvej časti tohto príspevku [1].

2.2.2 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.

2.2.3 Meranie farby vzoriek na prístroji Momcolor

Meranie na prístroji Momcolor D (fa MOM Budapest) umožňuje s dostatočnou presnosťou merať farebné hodnoty trichromatických zložiek $X(X_1 + X_2)$, Y a Z . Meranie sa robilo oproti bieluemu primárnemu štandardu 78-57-00 s nasledovnými hodnotami trichromatických zložiek:

$$X_1 = 63,55 \quad X_2 = 16,30 \quad Y = 82,16 \quad Z = 97,84.$$

Farebnú diferenciu medzi primárnym bielym štandardom a meranými vzorkami sme počítali pomocou systému Wyszeckého [4]. Pre zložky UVW tohto systému platí:

$$W = 25 \cdot Y^{\frac{1}{3}} - 17$$

$$U = 13 \cdot W/u - u_0$$

$$V = 13 \cdot W/v - v_0$$

kde

$$U = \frac{4X}{X + 15Y + 3Z} \quad u_0 = 0,2009$$

$$V = \frac{6Y}{X + 15Y + 3Z} \quad v_0 = 0,3073$$

Symbody u_0, v_0 predstavujú chromatické súradnice bieleho svetla. Vzdialenosť dvoch bodov farieb, ktoré majú hodnoty U_1, V_1, W_1 a U_2, V_2, W_2 , sa vypočíta podľa rovnice:

$$\Delta E = [(U_1 - U_2)^2 + (V_1 - V_2)^2 + (W_1 - W_2)^2]^{\frac{1}{2}}$$

Lokalizáciou farieb v kolorimetrickom trojuholníku a zmenou tejto lokalizácie možno posúdiť farebné zmeny v roztoku.

2.3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vplyv času skladovania na úbytok antokyanínov v čerešňovom nápoji je uvedený v *tabuľke 1*. Dĺžku sledovania stability antokyanínov sme podriadili predpokladanej záručnej lehote vyvíjaného nealkoholického nápoja. Straty farieb dosiahli v čerešňovom nápoji v 31. deň pozorovania 17,36 %. Degradálny index vzrástol v priebehu skladovania z hodnoty 1,0384 na hodnotu 1,0637.

Tabuľka 1. Vplyv času skladovania na úbytok antokyanínov v čerešňovom nápoji

$$X_0 = 15,38 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \quad t = 18^\circ \text{C} \quad \text{pH} = 2,63$$

Čas (deň)	A_1	$A_{4,5}$	X (mg·l ⁻¹)	X_1 (mg·l ⁻¹)	DI	Straty (%)
2.	1,370	0,199	15,11	15,69	1,0384	1,76
4.	1,352	0,197	14,90	15,49	1,0396	3,12
9.	1,290	0,194	14,11	14,78	1,0453	8,06
13.	1,270	0,194	13,88	14,55	1,0483	9,75
16.	1,260	0,206	13,60	14,43	1,0610	11,57
20.	1,230	0,201	13,28	14,09	1,0610	13,65
23.	1,210	0,197	13,07	13,86	1,0604	15,02
27.	1,200	0,197	12,94	13,75	1,0626	15,86
31.	1,180	0,195	12,71	13,52	1,0637	17,36

Legenda: $A_1, A_{4,5}$ — celková absorbancia roztoku o pH = 1 a pH = 4,5

X — celkové množstvo antokyanínov

X_1 — celkové množstvo antokyanínov pri pH = 1,0

DI — degradačný index

Kinetické charakteristiky deštrukcie antokyanínov v čerešňovom nápoji prinášame v *tabuľke 2*. Vyšetrením 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 v čerešňovom nápoji prebieha ako reakcia 3. poriadku. Pri hľadaní najbližšieho poriadku reakcie sme vychádzali z jednoduchej regresnej a korelačnej analýzy [5]. Pri vyhodnocovaní kinetiky sme

Tabuľka 2. Kinetické charakteristiky deštrukcie antokyanínov v čerešňovom nápoji

$\frac{1}{X^2} = f(\tau)$		$k \cdot 10^{-10}$ [s ⁻¹]	$\tau_{1/2}$ (deň)
r	$\lg \alpha \cdot 10^{-5}$		
0,9896	6,0317	3,4906	210,27

Legenda: r — korelačný koeficient

$\lg \alpha$ — smernica priamky

k — rýchlostná konštanta

$\tau_{1/2}$ — doba polovičného rozpadu

neuvažovali prvé dve namerané hodnoty, ktoré boli značne odľahlé. Táto skutočnosť pravdepodobne súvisela s dosiahnutím rovnováhy v danom systéme na začiatku skladovania.

Na počiatku experimentálnych prác sme predpokladali, že deštrukcia antokyanínov v čerešňovom nápoji bude pri konštantnej teplote prebiehať ako chemická reakcia prvého poriadku. Znamenalo by to, že pri lineárne zvýšenej teplote sa exponenciálne skráti čas, počas ktorého dôjde k zrovnateľnému odfarbeniu. Neskôr sa však ukázalo, že kinetický charakter deštrukcie je iný. Predpokladáme, že to bolo spôsobené hlavne prítomnosťou sploďín Maillardových reakcií (furfuraly, reduktóny), kyseliny askorbovej, kyseliny dehydroaskorbovej, trieslovín, cudzorodých látok a niektorých kovov.

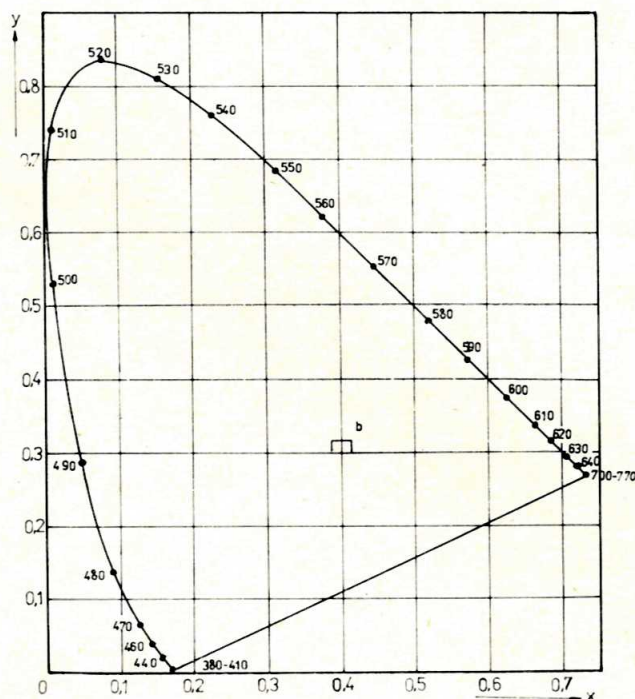
Doba polovičného rozpadu $\tau_{1/2}$ v experimentálnej vzorke čerešňového nápoja je po 31 dňoch skladovania 210,27 dňa. To je hodnota, ktorá výrazným spôsobom hovorí o vhodnosti použitia prírodných farbív v nealkoholických nápojoch tohto typu.

Charakteristiky farby čerešňového nápoja v priebehu skladovania prináša tabuľka 3 a obrázok 1. Štandardné hodnoty, namerané v druhý deň skladovania sú nasledovné: $X_S = 50,85$, $Y_S = 40,60$ a $Z_S = 37,47$. Znáznornenie vzoriek v kolorimetrickom trojuholníku CIE 1931 ukazuje, že vzorky sú lokalizované v oblasti červených farieb, typických pre daný typ výrobku. Počas skladovania sa ukázalo, že nenastáva podstatná zmena farebného odtie-

Tabuľka 3. Charakteristiky farby čerešňového nápoja v priebehu skladovania

Čas (deň)	X	Y	Z	x	y	E_{UVW}
4.	47,06	36,90	34,32	0,3979	0,3120	3,207
9.	40,51	33,11	30,95	0,3874	0,3166	11,217
13.	45,95	36,62	33,29	0,3966	0,3161	3,254
16.	49,03	37,07	33,17	0,4111	0,3108	11,321
20.	45,28	33,40	32,52	0,4072	0,3004	12,554
23.	51,40	41,28	38,62	0,3915	0,3144	1,351
27.	43,17	35,00	33,31	0,3872	0,3140	8,655
31.	48,31	38,57	36,32	0,3921	0,3131	2,261

Legenda: E_{UVW} — farebná diferencia v systéme CIE 1964
X, Y, Z — trichromatické zložky
x, y — trichromatické súradnice v systéme CIE 1931



Obr. 1. Lokalizácia farby v kolorimetrickom trojuholníku pre čerešňový nápoj b — umiestnenie vzoriek

ňa, ale bol zaznamenaný pokles sýtosti a jasú vzoriek, čo potvrdila i vypočítaná náhradná vlnová dĺžka a kolorimetrická čistota farby [6].

Literatura

- [1] DRDÁK, M. - MALÍK, F. - FODOR, E.: Kvas. prům. **34**, 1988, s. 363
- [2] Pat. ČSSR PV 6262-82
- [3] FÜLEKI, T. - FRANCIS, F. J.: J. Food Sci. **33**, 1968, s. 78
- [4] FRANCIS, F. J. - CLYDESDALE, F. M.: Food colorimetry. Theory and applications, 1. ed AVI Publ. Co. Westport, 1975
- [5] KOPANICA, M. - STARÁ, V.: Kinetické metody v chemické analýze 1. vydání, SNTL Praha, 1978
- [6] ČSN 01 17 18

Lektoroval Ing. Jiří Uher

Drdák, M. - Malík, F. - Vojteková, G. - Hanúšková, A.: Stabilita farbív bazy čiernej v nealkoholických nápojoch. 2. časť. Stabilita antokyanínov v čerešňovom nápoji. Kvas. prům., **35**, 1989, č. 1, s. 12—14.

Práca prináša poznatky o stabilite antokyanínov v čerešňovom nápoji. Vo vzorke, v ktorej bola koncentrácia antokyanínov $15,38 \text{ mg.l}^{-1}$, predstavoval úbytok pigmentu v 31. deň skladovania 17,36 %. Hodnota degradačného indexu sa zvýšila z $DI = 1,0384$ na $DI = 1,0637$. Doba polovičného rozpadu $\tau_{1/2}$ v skúmanom nápoji je 210,27 dňa.

Pri sledovaní kinetických charakteristík deštrukcie antokyanínov v čerešňovom nápoji sa zistilo, že ich odbúranie možno popísať priebehom reakcie 3. poriadku. Sledovanie farebných zmien, meraných na prístroji Momcolor ukazuje, že nenastáva podstatná zmena farebného odtieňa, ale bol zaznamenaný len pokles sýtosti a jasú vzoriek.

Дрдак, М. - Малик, Ф. - Войтекова, Г. - Ганускова, А.: Стабильность красящих веществ бузины (черной) в безалкогольных напитках. 2. часть. Стабильность антоцианинов в напитке из черешни. Квас. прум. **35**, 1989, № 1, стр. 12—14.

Работа приносит сведения по стабильности антоцианинов в напитке из черешни. В образце, где антоцианины находились в концентрации $15,38 \text{ мг.л}^{-1}$, убыток пигмента составлял в 31-ый день хранения 17,36 %. Величина индекса деградации повысилась от $DI = 1,0384$ до $DI = 1,0637$. Время полураспада $\tau_{1/2}$ в исследуемом напитке — 210,27 дня.

При исследовании кинетических свойств расщепления антоцианинов в напитке из черешни было установлено, что их расщепление можно описать ходом реакции 3. порядка. Исследование изменений цвета, проводящееся на аппарате Momcolor показывает, что не происходит существенное изменение оттенка цвета, но было отмечено только понижение силы и яркости образцов.

Drdák, M. - Malík, F. - Vojteková, G. - Hanúšková, A.: Stability of the Pigment from Elder in Non-Alcoholic Beverages. 2. Part. Stability of Anthocyanin in Cherry Beverage. Kvas. prům., **35**, 1989, No. 1, pp. 12—14.

In the sample with the anthocyanin concentration of $15,38 \text{ mg.l}^{-1}$ the decrease of pigment after 31 days of storage was about 17,36 %. The value of the degradation index increased in stored sample from 1.0384 to 1.0637. A period of the half decomposition $\tau_{1/2}$ was 210,27 days in the sample tested. The kinetic study of the anthocyanin decomposition in the cherry beverage revealed the kinetic of the third order. The course of the colour differences determined on Momcolor apparatus showed no significant change in the proper colour. Only a decrease of a deed and a clearance of the colour has been determined.

Drdák, M. - Malík, F. - Vojteková, G. - Hanúšková, A.: Stabilität der Farbstoffe des schwarzen Holunders in den alkoholfreien Getränken. 2. Teil Stabilität der Anthocyanine in Kirschen Getränken. Kvas. prům., **35**, 1989, Nr. 1, S. 12—14.

Die Arbeit bringt Erkenntnisse über die Stabilität der Anthocyanine in einem Kirschengetränk. In der Probe die durch eine Konzentration der Anthocyanine von

15 38 mg.l⁻¹ gekennzeichnet war, wurde eine Pigment-Abnahme am 31. Tag der Lagerung 17,36 % ermittelt. Der Wert des Degradationsindex stieg von DI = 1,0384 auf DI = 1 0637 an. Die Zeit des Halbzerfalls $\tau_{1/2}$ betrug in dem geprüften Getränk 210,27 Tage.

Bei dem Studium der kinetischen Charakteristiken der Destruktion der Anthozyanine in dem Kirschengetränk

wurde festgestellt, daß ihr Abbau durch den Verlauf der Reaktion 3. Ordnung beschrieben werden kann. Das Verfolgen der Farbveränderungen, die mittels der Apparatur Momcolor gemessen wurden, zeigt, daß es sich nicht um eine wesentliche Änderung der Farbtönung handelt; es wurde nur eine Verringerung der Sättigkeit und Helligkeit der Proben festgestellt.