

Stabilita farbív bazy čiernej v nealkoholických nápojoch

3. Časť: Stabilita antokyanínov v nealkoholickom nápoji Vinea

663.236 663.81

Doc. Ing. FEDOR MALÍK, CSc., doc. Ing. MILAN DRDÁK, CSc., Chemickotechnologická fakulta SVŠT Bratislava
Ing. GABRIELA VOJTEKOVÁ, CSc., Ing. ANNA HANÚSKOVÁ, Vinárske závody, o. p., Pezinok

Kľúčové slová: baza čierna, farbiva, nealkoholické nápoje, antokyaníny, stabilita, degradačný index

Táto časť práce informuje o možnostiach použitia koncentrátov prírodných farbív, získaných z bazy čiernej a modrých odrôd hrozna, pri úprave farebnosti nealkoholického nápoja „Vinea“. Príspevok prináša predovšetkým poznatky o vplyve podmienok skladovania na stabilitu antokyanínov v tomto nápoji vyrábanom na báze hroznového muštu [1].

3.1 POUŽITÝ MATERIÁL

Koncentráty farbív boli pripravené patentovanými postupmi [2, 3]. Analytická charakteristika bazového koncentráta je nasledovná: rozpustná sušina 20,1 % hmotn., hustota 1,085 g · cm⁻¹, obsah farbiva 3845,2 mg · l⁻¹. Zastúpenie jednotlivých druhov antokyanínových farbív v použitom koncentráte, určené technikou HPLC prinášame v predchádzajúcich častiach tohto príspevku [4, 5]. Koncentrát modrých odrôd hrozna mal nasledovné charakteristiky: rozpustná sušina 24,8 % hmotn., hustota 1,092 g · cm⁻¹, obsah farbiva 1281,2 mg · l⁻¹.

3.2 POUŽITÉ METÓDY

Na kvantitatívne stanovenie celkového množstva antokyanínov sa použila metóda rozpracovaná Fülekim a Francísom [6]. Rýchlosť rozkladu farbiva v priebehu skladovania charakterizujeme zmenami kinetických charakteristík deštrukcie antokyanínov (rýchlostná konštanta k , doba polovičného rozpadu $\tau_{1/2}$). Charakteristiku obsahu antokyanínov v nápojoch dopĺňa tzv. degradačný index (DI). Na základe vyšetrenia korelačných koeficientov (r) závislostí medzi celkovým množstvom antokyanínov (x) a dobou polovičného rozpadu určujeme poriadok reakcie. Navyše sledovanie stability antokyanínov vo farebne upravených vzorkách nealkoholického nápoja „Vinea“ sprevádza meranie farebnosti médii na prístroji Momcolor. Popis použitých metód prináša prvá a druhá časť tohto príspevku [4, 5].

3.3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vplyv času skladovania na úbytok antokyanínov vo farebne upravených vzorkách nealkoholického nápoja „Vinea“ uvádza tabuľka 1 (vzorka A s bazovým koncentrátom) a tabuľka 2 (vzorka B s koncentrátom modrých odrôd hrozna). Po 68 dňoch skladovania pri teplote 18 °C sme zaznamenali vo vzorke A 29,17% úbytok antokyanínov, vo vzorke B podstatne vyšší — 45,99% úbytok antokyanínov. Hodnota degradačného indexu sa v priebehu skladovania v oboch vzorkách zvyšovala. Vo vzorke

Tabuľka 1. Vplyv času skladovania na úbytok antokyanínov vo farebne upravenom nealkoholickom nápoji „Vinea“ (vzorka A)
 $X_0 = 23,07 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ $t = 18^\circ\text{C}$ $\text{pH} = 2,92$

Čas (deň)	A_1	$A_{4,5}$	X (mg · l ⁻¹)	X_1 (mg · l ⁻¹)	DI	Straty (%)
2.	2,080	0,365	22,13	23,82	1,0764	4,07
5.	2,000	0,352	21,26	22,91	1,0776	7,85
15.	1,850	0,317	19,78	21,19	1,0713	14,26
26.	1,780	0,314	18,92	20,39	1,0777	17,99
36.	1,725	0,306	18,31	19,76	1,0792	20,63
50.	1,645	0,295	17,42	18,84	1,0815	24,49
61.	1,580	0,291	16,63	18,10	1,0884	27,92
68.	1,555	0,289	16,34	17,81	1,0900	29,17

Legenda: A_1 — absorbanca roztoku o pH = 1
 $A_{4,5}$ — absorbanca roztoku o pH = 4,5
 X — celkové množstvo antokyanínov
 X_1 — celkové množstvo antokyanínov pri pH = 1,0
 DI — degradačný index

Tabuľka 2. Vplyv času skladovania na úbytok antokyanínov vo farebne upravenom nealkoholickom nápoji „Vinea“ (vzorka B)
 $X_0 = 5,11 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ $t = 18^\circ\text{C}$ $\text{pH} = 2,87$

Čas (deň)	A_1	$A_{4,5}$	X (mg · l ⁻¹)	X_1 (mg · l ⁻¹)	DI	Straty (%)
2.	0,830	0,449	4,92	9,51	1,9329	3,72
5.	0,775	0,450	4,19	8,88	2,1193	18,00
15.	0,750	0,436	4,05	8,59	2,1210	20,74
26.	0,715	0,435	3,61	8,19	2,2687	29,35
36.	0,710	0,437	3,52	8,13	2,3097	31,12
50.	0,705	0,470	3,03	8,08	2,6667	40,70
61.	0,680	0,460	2,84	7,79	2,7430	44,42
68.	0,680	0,456	2,76	7,67	2,7790	45,99

A sa DI zvýšil z hodnoty 1,0764 na hodnotu 1,0900. Vo vzorke B sa degradačný index zvýšil ešte výraznejšie — z hodnoty 1,9329 na hodnotu 2,7790.

Kinetické charakteristiky deštrukcie antokyanínov vo farebne upravených vzorkách nealkoholického nápoja „Vinea“ prinášame v tabuľke 3. Na základe vyšetrenia korelačných koeficientov (r) závislostí $x = f(\tau)$,

$$\log. x = f(\tau), \frac{1}{x} = f(\tau) \text{ a } \frac{1}{x^2} = f(\tau) \text{ sme zistili,}$$

že odbúranie antokyanínov v týchto roztokoch prebieha reakciou 3. poriadku. Pri hľadaní najbližšieho poriadku reakcie sme vychádzali z jednoduchej regresnej a korelačnej analýzy [7]. Pri pohľade na hodnoty dôb polovičného rozpadu $\tau_{1/2}$ je zrejmé, že bazový koncentrát je z hľadiska stability pre úpravu farebnosti nealkoholického nápoja „Vinea“ vhodnejší (vo vzorke A $\tau_{1/2} = 227,95$ dní). Vo vzorke B je doba polovičného rozpadu prírodného farbiva podstatne kratšia ($\tau_{1/2} = 89,01$). I táto hodnota, vzhľadom k trojmesačnej záručnej lehote tohto výrobku, je vyhovujúca. To napokon dokladajú i zmeny farebnosti, merané na prístroji Momcolor.

Tabuľka 3. Kinetické charakteristiky deštrukcie antokyanínov vo farebne upravenom nealkoholickom nápoji „Vinea“

Vzorka	$\frac{1}{x^2} = f(\tau)$		$k \cdot 10^{-9}$ (s ⁻¹)	$\tau_{1/2}$ (deň)
	r	$\lg \alpha$		
A	0,9956	$2,4724 \cdot 10^{-5}$	0,1431	227,95
B	0,9894	$1,2908 \cdot 10^{-3}$	7,4699	89,01

Legenda: X — celkové množstvo antokyanínov
 r — korelačný koeficient
 $\lg \alpha$ — smernica priamky
 k — rýchlostná konštanta
 $\tau_{1/2}$ — doba polovičného rozpadu

Z pohľadu na tabuľky 1 a 2 je zrejmé, že počas pasteurizácie nápoja nedošlo k výraznému poklesu obsahu antokyanínov. Vo vzorke A predstavovali straty prírodného pigmentu 4,07 %, vo vzorke B sa degradovalo 3,72 % z pôvodného obsahu antokyanínov. Toto konštatovanie je potešiteľné predovšetkým v tom, že koncentráty prírodných farbív možno s úspechom aplikovať aj do nealkoholických nápojov tepelne stabilizovaných.

Zmeny farebnosti vyjadrené farebnou diferenciou v systéme CIE 1964 vzhľadom na „0“-tú vzorku boli vyššie pri vzorkách prifarbených koncentrátom farbív z plodov bazy čiernej. Vysvetľujeme si to tým, že na rozdiel

od hroznového koncentrátu farbív je v ňom nižší podiel farebných kondenzačných a iných farebných produktov antokyanínov, o čom svedčia rozdielne degradačné indexy (DI). Z tohto pohľadu relatívna zmena farebnosti nameraná prístrojom je pochopiteľná, nakoľko kondenzačné a štiepne produkty antokyanínov sú značne stabilné a preto vytvárajú i stálu farbu vzoriek. Pri zmyslovom hodnotení farby sme nezistili výrazné zmeny vo farbe oboch skupín výrobkov a hodnotitelia zhodne označili obe skupiny vzoriek za prijateľné. Pri celkovom hodnotení akosti nerozlišili skupinu vzoriek prifarbených bazovým koncentrátom a koncentrátom z modrých odrôd hrozna.

Literatúra

- [1] ON 56 7913: Nealkoholický osviežujúci nápoj Vinea. Vinárske závody o. p. Bratislava, 23. 10. 1975
- [2] DRDÁK, M. - MALÍK, F. - GREIF, G. - ŠILHÁROVÁ, A.: Spôsob prípravy farbivého preparátu z plodov bazy čiernej. AO 225 530, Praha 20. 2. 1985.
- [3] MALÍK, F. - DRDÁK, M. - HRONČEK, J. - HLAVÁČ, J.: Spôsob prípravy farbivého preparátu z modrých kultivarov hrozna. AO 246 449, Praha 24. 6. 1986.
- [4] DRDÁK, M. - MALÍK, F. - PODOR, E.: Stabilita farbív bazy čiernej v nealkoholických nápojoch. 1. časť: Stabilita antokyanínov vo vode sytjenej oxidom uhličitým. Kvas. prům. 34, 1988, s. 363.
- [5] DRDÁK, M. - MALÍK, F. - VOJTEKOVÁ, G. - HANÚSKOVÁ, A.: Stabilita farbív bazy čiernej v nealkoholických nápojoch. 2. časť: Stabilita antokyanínov v čerešňovom nápoji. Kvas. prům., 35, 1989, s. 40.
- [6] FÜLEKI, T. - FRANCIS, F. J.: Quantitative methode for anthocyanins. II. Determination of total anthocyanin and degradation index for cranberry juice. J. Food Sci., 33, 1968, s. 78—83.
- [7] KOPANICA, M. - STARÁ, V.: Kinetické metody v chemické analýze. SNTL Praha, 1978.

Lektoroval Ing. Jiří Uher

Malík, F. - Drdák, M. - Vojteková, G. - Hanúsková, A.: Stabilita farbív bazy čiernej v nealkoholických nápojoch. 3. časť. Stabilita antokyanínov v nealkoholickom nápoji Vinea. Kvas. prům., 35, 1989, č. 6, s. 171—172.

Práca prináša poznatky o úbytku antokyanínov vo farebne upravených vzorkách nealkoholického nápoja „Vinea“, vyrábaného na báze hroznového muštu. Vo vzorkách, v ktorých bola koncentrácia antokyanínov 23,07 mg.l⁻¹ a 5,11 mg.l⁻¹ predstavovali úbytky pigmentu 68. deň skladovania 29,11 % a 45,99 %. Hodnoty degradačných indexov (DI) sa v skladovaných roztokoch zvyšovali. Doba polovičného rozpadu ($\tau_{1/2}$) vo vzorke nealkoholického nápoja „Vinea“ farebne upravenej bazovým koncentrátom bola v závere pozorovania 227,95 dní. Podstatne nižšou dobou polovičného rozpadu sa vyznačovala vzorka nápoja farebne upraveného koncentrátom modrých odrôd hrozna ($\tau_{1/2}$ = 89,01).

Малик, Ф. - Дрдак, М. - Войтекова, Г. - Ганускова, А.: Стабильность красителей бузины в безалкогольных на-

питках, 3. часть. Стабильность антоцианинов в безалкогольном напитке Винеа. Квас. прум., 35, 1989, № 6, стр. 171—172.

Работа приносит сведения о убытке антоцианинов в пробах с обработанной окраской безалкогольного напитка «Винеа», производящегося на базе виноградного сока. В пробах, в которых концентрация антоцианинов составляла 23,07 мг.л⁻¹ и 5,11 мг.л⁻¹, убыток пигмента представлял в 68-ой день хранения 29,11 % и 45,99 %. Величины индексов расщепления (ДИ) в хранящихся растворах повышались. Время полураспада ($\tau_{1/2}$) в пробе безалкогольного напитка Винеа обработанной красящим веществом из бузины представляло в конце наблюдения 227,95 дней. Время полураспада в пробе напитка подготовленной при помощи концентрата красителей из синих сортов винограда было значительно ниже ($\tau_{1/2}$ = 89,01 дней).

Malík, F. - Drdák, M. - Vojteková, G. - Hanúsková, A.: Stability of the Pigment from Elder in Non-Alcoholic Beverages. 3. Anthocyanin Stability in Non-Alcoholic Beverage Vinea. Kvas. prům., 35, 1989, No. 6, pp. 171—172.

The work describes the anthocyanin uptake in coloured samples of the non-alcoholic beverage Vinea. This beverage was made from grape must. In the samples with the anthocyanin concentrations of 23,07 mg.l⁻¹ and 5,11 mg.l⁻¹ resp. the decrease of pigment after 68 days of storage was 29,11 % and 45,99 % resp. The values of the degradation index (DI) increased in the storage samples. A period of the half decomposition $\tau_{1/2}$ was 227,95 days in the sample tested. Significantly shorter period of the half decomposition $\tau_{1/2}$ of 89,01 days was found with the beverage coloured with the concentrate of the blue grape variety.

Malík, F. - Drdák, M. - Vojteková, G. - Hanúsková, A.: Stabilität der Farbstoffe des schwarzen Holunders in alkoholfreien Getränken. 3. Teil. Stabilität der Anthocyanine in dem alkoholfreien Getränk Vinea. Kvas. prům., 35, 1989, Nr. 6, S. 171—172.

Die Arbeit bringt Erkenntnisse über die Abnahme der Anthocyanine in farbaufbereiteten Proben der alkoholfreien Getränke „Vinea“, das auf Basis von Traubenmost hergestellt wird. In Proben mit Konzentration der Anthocyanine 23,07 mg.l⁻¹ und 5,11 mg.l⁻¹ wurde am 68. Tag der Lagerung eine Pigmentabnahme von 29,11 % und 45,99 % festgestellt. Die Werte der Degradations-Indexe (DI) wiesen in den gelagerten Lösungen eine ansteigende Tendenz auf. Die Zeit des Halb-Zerfalls ($\tau_{1/2}$) in der Vinea-Probe, die mit dem Holunderkonzentrat aufbereitet wurde, betrug am Ende der Beobachtungen 227,95 Tage. Eine Kontrollprobe, zu deren Farbkorrektur ein Konzentrat aus blauen Weintraubensorten angewendet wurde, wies beträchtlich niedrigere Parameter der Zeit des Halb-Zerfalls auf ($\tau_{1/2}$ = 89,01).