

Farbivá bazy čiernej (*Sambucus nigra*)

III. Porovnanie stability farbív v surovej, pasterizovanej a fermentovanej šťave

MILAN DRDÁK—JOZEF HAYDEN

Súhrn. Stabilita farbív bazy čiernej sa posudzuje na základe kinetických meraní pri teplotách 80, 90 a 100 °C. Z nameraného úbytku antokyánov, stanoveného pH diferenčnou metódou, sú vypočítané za predpokladu priebehu reakcií 1. poriadku hodnoty rýchlostných konštánt, polčasu rozkladu a hodnoty Q_{10} . Výsledky sa použili na určenie aktivačnej energie a entropie a na výpočet frekvenčného faktora. Výsledky potvrdili správnosť zvoleného postupu prípravy koncentráty farbív a zvýšenie stability šťavy v poradi surová, pasterizovaná a fermentovaná.

Zvýšenie stability antokyánových farbív v prirodzenom prostredí a vyrábaných farbiacich preparátov je možné iba na základe podrobných znalostí ich štruktúry a možných reakcií. Napriek prácam, ktoré sa zaoberajú reakciami antokyánov, a vplyvom rozličných činiteľov na ich odbúranie [1—5] neboli doteraz objasnené niektoré otázky spojené so stabilitou týchto farbív, kinetikou odbúrania, vzájomných reakcií a reakcií so zložkami prostredia.

Na úbytok antokyánov v ich prirodzenom prostredí majú vplyv rozličné látkové činitele. V kinetike reakcií sa prejavujú najmä splodiny Maillardovej reakcie [4—6], kyseliny askorbovej a dehydroaskorbovej [7], trieslovín, kyselíka a kovov [8]. Pri sledovaní stability farbív sa po eliminácii vedľajších vplyvov vychádza z pôvodného predpokladu, že deštrukcia antokyánov prebieha pri konštantnej teplote ako chemická reakcia 1. poriadku, pre ktorú platí [9]:

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt,$$

kde c je koncentrácia v čase t , c_0 — začiatočná koncentrácia a k — rýchlostná konštanta.

Ing. Milan Drdák, CSc., Ing. Jozef Hayden, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Jánska 1, 812 37 Bratislava.

Čas potrebný na zreagovanie polovice začiatočného množstva látky sa označuje ako polčas rozkladu: $\tau_{1/2} = \ln(2/k)$. Ďalšou charakteristikou pri kinetických reakciách rozkladu okrem rýchlostnej konštanty, času polovičného rozkladu je aktivačná energia [10], ktorá sa určuje z Arrheniovej rovnice pre závislosť medzi rýchlostnou konštantou a teplotou:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT},$$

kde A , E_A sú empirické konštanty, R je plynová konštanta a T — teplota v Kelvinoch. Konštanta E_A má rozmer energie a nazýva sa aktivačná energia a A je tzv. frekvenčný faktor (hypotetická rýchlostná konštanta pri $T = \infty$).

Rýchlosť chemickej reakcie určuje nielen aktivačná energia, ale aj aktivačná entropia, ktorej výpočet vychádza z Eyringovej teórie absolútnych reakčných rýchlostí [11], pričom pre rýchlostnú konštantu celej reakcie platí:

$$k = \frac{kT}{h} e^{\frac{T}{T_R}} e^{-\frac{E_A}{RT}},$$

kde k je Boltzmanova konštanta, h — Planckova konštanta a S — aktivačná entropia.

Za dôležitý kinetický parameter sa označuje tzv. Q_{10} hodnota [12, 13], pre ktorú platí:

$$Q_{10} = \frac{k_{+10}}{k},$$

kde k je rýchlostná konštanta reakcie pri danej konštantnej teplote a k_{+10} — rýchlostná konštanta pri teplote vyššej o 10 °C.

Experimentálna časť

Materiál a metódy

Kinetika deštrukcie antokyánov (stabilita farbív) sa sledovala priamo vo vzorkách surovej šťavy pripravených z bobúl bazy čiernej po ich rozmrazení (skladované pri -18 °C), homogenizácii a odstredení pri 3000 g počas 15 min. Časť získanej šťavy sa použila na prípravu ďalších sád vzoriek, a to pasterizáciou (95 °C, 20 s) v prietokovom sterilizátore a následným odstredením. Posledná séria vzoriek sa pripravila fermentáciou pasterizovanej šťavy čistou kultúrou *Saccharomyces oviformis* Tokaj 81/G, ktorá dávala najlepšie výsledky pri príprave farbiaceho koncentrátu farbív bazy čiernej [14]. Po fermentácii pri teplote 28 °C po 36 h sa vzorky fermentovanej šťavy odstreďovali 15 min pri 3000 g.

Vzorky pripravených druhov štiav sa zatavili do sklenených ampuliek a zahrievali pri teplote 80, 90 a 100 °C v termostate s reguláciou teploty

$\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. V pravidelných časových intervaloch sa odoberali dve vzorky z každej sady, ochladené a pred meraním prefiltrované cez sklenenú fritu S 4. Vo vzorkách sa stanovil obsah farbív pH diferenčnou metódou [15, 16]. Zo stanovených hodnôt sa vypočítali rýchlostné konštanty, polčas rozkladu a hodnota Q_{10} . Ďalej sa určila aktivačná energia a aktivačná entropia, pričom sa predpokladala platnosť Arrheniovej rovnice pre sledované reakcie deštrukcie antokyánov.

Výsledky a diskusia

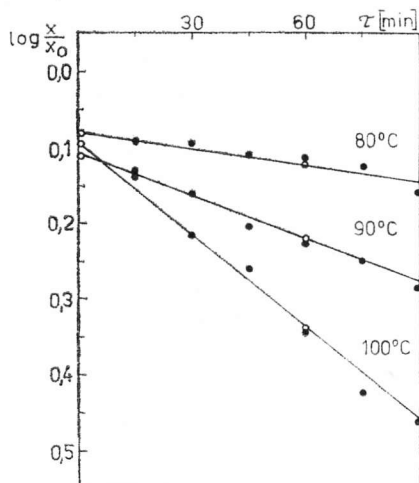
Cieľom práce bolo porovnať stabilitu farbív v surovej, pasterizovanej a fermentovanej šťave z bazy čiernej. Potreba porovnania vychádza zo snahy vyrobiť stabilný koncentrát farbív vypracovaným postupom [14]. Jednotlivé druhy štiav predstavujú medziprodukty vlastnej výroby koncentráту a tak pre usmerňovanie technologického postupu treba poznať správanie a možné zmeny spracúvanej suroviny.

Porovnanie stability vychádza z experimentálne nameraných úbytkov farbív počas záhrevu pri teplotách 80, 90 a 100°C a následného výpočtu určujúcich faktorov na posúdenie rýchlosti chemickej reakcie. Porovnanie vychádza zo zjednodušených predpokladov priebehu reakcií 1. poriadku, pričom aproximácia príslušnej funkčnej závislosti priamkou sa posudzuje na základe výpočtu koeficientu korelácie.

Výsledky sledovania deštrukcie antokyánov počas záhrevu pre jednotlivé základné šťavy znázorňujú obrázky 1–3 ako závislosť $\log(X/X_0 = f(\tau))$ pri konštantných teplotách, pričom smernica vypočítanej regresnej priamky metódou najmenších štvorcov (zjednodušujúce predpoklady poriadku reakcie) je rýchlostná konštanta k . Tesnosť korelácie s predpokladanou sa dá posúdiť výpočtom korelačných koeficientov, ktoré uvádza tabuľka 1. Všetky hodnoty korelačných koeficientov sú vyššie ako kritické hodnoty pre daný počet experimentálne nameraných údajov n . Hodnoty sú blízke 1, a tak vzhľadom na možnosti experimentálneho namerania údajov poukazujú na závislosť blížiacu sa lineárnej funkčnej závislosti, čo potvrdilo oprávnenosť predpokladu priebehu reakcií 1. poriadku.

Vypočítané hodnoty rýchlostných konštánt, polčasov rozkladu a hodnôt Q_{10} zhŕňa tabuľka 1. Z prehľadu vyplýva, že jednotlivé operácie v procese výroby koncentráту zvyšujú stabilitu preparátu. Pri záhreve surovej šťavy najmä v začiatočnej etape sa môže prejavovať činnosť enzýmov. Podľa údajov literatúry sa z enzýmov prítomných v ovocí môžu uplatniť antokyány, fenolázy a poly-fenolázy, ktoré štiepia glykozidickú väzbu antokyánov, čím sa tvoria nestále aglykóny — antokyanidíny [17]. Vzhľadom na údaje o ich termodeštrukcii

sa dá predpokladať enzymatická činnosť najmä pri nižších teplotách, keď sa predlžuje čas potrebný na inaktiváciu enzymatickej činnosti. Všeobecne sa sterilizačným režimom činnosť enzýmov zníži alebo zastaví. Napr. pre inaktiváciu fenoloxidázy sa uvažuje čas potrebný pri teplote 80 °C 3 min. Na druhej strane, vytvárané produkty enzymatickej činnosti sa môžu prejavíť ovplyvnením výslednej rýchlosti reakcie. Zvolená pasterizácia v prietokovom pastéri a pri rýchlom schladení dostatočne inaktivuje prítomné enzýmy. Súčasne vyvoláva koaguláciu prítomných bielkovín, prípadne reakcie anto-

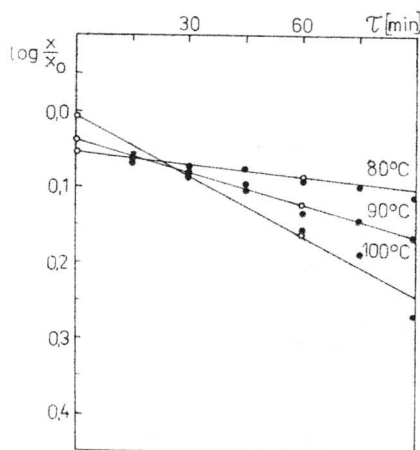
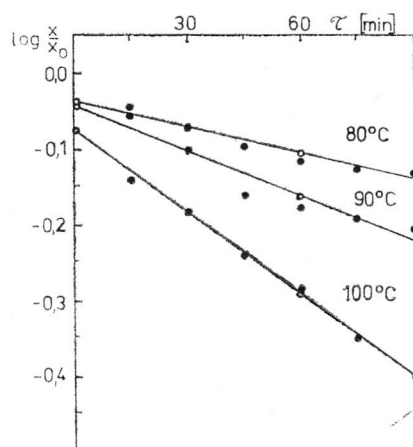


Obr. 1. Deštrukcia antokyánových farbív v surovej bazovej šťave.

Fig. 1. Destruction of antocyanogen dyes in a raw elder juice.

Obr. 2. Deštrukcia antokyánových farbív v pasterizovanej bazovej šťave.

Fig. 2. Destruction of antocyanogen dyes in a pasteurized elder juice.



Obr. 3. Deštrukcia antokyánových farbív vo fermentovanej bazovej šťave.

Fig. 3. Destruction of antocyanogen dyes in a fermented elder juice.

Tabuľka 1. Hodnoty rýchlostných konštánt, polčasov rozkladu a hodnoty Q_{10} pre surovú, pasterizovanú a fermentovanú šťavu
 Table 1. Values of rate constants, decomposition half-lives and Q_{10} values for a raw, pasteurized and fermented juice

Druh šťavy ⁽¹⁾	t [°C]	$\log \frac{X}{X_0} = f(\tau)$		$k \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	$\tau_{1/2}$ [h]	Q_{10}
		r	$\lg \alpha$			
surová ⁽²⁾	80	-0,9358	-0,0009	5,29	3,64	
	90	-0,9950	-0,0019	10,44	1,84	1,97
	100	-0,9938	-0,0045	19,15	1,01	1,83
pasterizovaná ⁽³⁾	80	-0,9713	-0,0114	5,37	3,59	
	90	-0,9600	-0,0020	8,83	2,18	1,65
	100	-0,9986	-0,0036	15,85	1,22	1,79
fermentovaná ⁽⁴⁾	80	-0,9782	-0,0511	3,88	4,96	
	90	-0,9849	-0,0383	6,53	2,95	1,68
	100	-0,9654	-0,0045	10,48	1,84	1,61

⁽¹⁾Sort of juice, ⁽²⁾Raw, ⁽³⁾Pasteurized, ⁽⁴⁾Fermented.

kyánov s ostatnými látkami, čo určitým spôsobom ovplyvňuje stabilitu preparátu proti vytváraniu druhotného organického zákalu. Pri pasterizácii dochádza k relatívne malému úbytku farbív. Podľa našich výsledkov [14] pasterizácia výraznejšie ovplyvňuje úbytok farbív počas fermentácie. Tento úbytok je v porovnaní s fermentáciou nepasterizovanej šťavy o 6 % nižší.

Fermentácia pasterizovanej šťavy mala predovšetkým znížiť obsah skvasiteľných cukrov v prostredí, ako aj ďalších látok, ktoré môžu znižovať stabilitu farbív. Fermentatívnym postupom sa z prostredia vylučujú látky, ktoré priamo i nepriamo, prostredníctvom reakčných produktov, znižujú stabilitu antokyánov. Pôvodná surová šťava obsahovala 8,1 % cukru (vyjadrený ako invertný cukor) a po fermentácii klesol obsah cukru až na 0,4 %. Tým sa súčasne niekoľkonásobne zvyšuje obsah farbív v preparáte po vyjadrení ich obsahu na sušinu.

Z obrázku 3 a tabuľky 1 možno usudzovať, že dochádza k podstatnému zvýšeniu celkovej stability farbív vo fermentovanej šťave, čo možno pripísať už uvedenému úbytku cukrov, prípadne ďalších látok. Celkovú reakčnú rýchlosť však môžu ovplyvňovať i produkty fermentácie, čo vyžaduje podrobnejšiu analýzu, porovnanie v modelových roztokoch, hoci prenos informácií z čistých sústav na prirodzený materiál, kde sa môžu prejaviť rôznorodé pozitívne a negatívne vplyvy prostredia, je spravidla dosť problematický.

Experimentálne namerané a vypočítané hodnoty charakterizujúce rýchlosť odbúrania antokyánov v troch rozdielne pripravených šťavách bazy čiernej

Tabuľka 2. Hodnoty korelačného koeficientu pre závislosť $\log k = f(1/T)$, aktivačnej energie, aktivačnej entropie a frekvenčného faktora pre surovú, pasterizovanú a fermentovanú šťavu

Table 2. Values of the correlation coefficient for the dependence: $\log k = f(1/T)$, for activation energy, activation entropy and for the frequency factor for a raw, pasteurized and fermented juice

Druh šťavy ⁽¹⁾	$r^{(5)}$	$A^{(6)}$ [s ⁻¹]	$E_A^{(7)}$ [kJ · mol ⁻¹]	$\Delta S^{(8)}$ [J · K ⁻¹ · mol ⁻¹]
surová ⁽²⁾	-0,9999	$2,0 \cdot 10^6$	71,49	-125,84
pasterizovaná ⁽³⁾	-0,9972	$3,7 \cdot 10^4$	59,82	-159,22
fermentovaná ⁽⁴⁾	-0,9997	$4,9 \cdot 10^3$	54,84	-175,89

Štandardná teplota pre výpočet entropie $t = 90^\circ\text{C}$, ⁽⁵⁾ r – korelačný koeficient, ⁽⁶⁾ A – frekvenčný faktor (hypotetická rýchlostná konštanta), ⁽⁷⁾ E_A – aktivačná energia, ⁽⁸⁾ S – aktivačná entropia.

⁽¹⁾Sort of juice, ⁽²⁾Raw, ⁽³⁾Pasteurized, ⁽⁴⁾Fermented, Standard temperature for entropy calculation $t = 90^\circ\text{C}$, ⁽⁵⁾ r – correlation coefficient, ⁽⁶⁾ A – frequency factor (hypothetic rate constant), ⁽⁷⁾ E_A – activation energy, ⁽⁸⁾ S – activation entropy.

boli ďalej spracované. Pre deštrukciu antokyánov sa vypočítali hodnoty aktivačnej energie na základe Arrheniovej rovnice a hodnoty aktivačnej entropie a frekvenčného faktora. Výsledky uvádza tabuľka 2. Arrheniova rovnica je pre reakcie prebiehajúce v roztokoch do určitej miery zjednodušená. Tvar rovnice uvedený v úvodnej časti práce platí veľmi presne v širokom teplotnom rozsahu pre reakcie v plynnej fáze. V roztokoch má platnosť rovnica rozšírená o $(C/R) \ln T$ (C je experimentálna konštanta). Všeobecne sa pokladá zjednodušenie na pôvodnú rovnicu za také malé, že pri bežných meraciach technikách je použitie tejto rovnice celkom oprávnené. Pokiaľ experimentálne získané údaje vykazujú odchýlku od tejto rovnice, poukazuje to na komplexný charakter sledovanej reakcie. Potom aj experimentálna rýchlostná konštanta reakcie je funkciou viacerých rýchlostných konštánt. V skúmaných vzorkách je takýto predpoklad celkom logický vzhľadom na možné reakčné mechanizmy i samo zastúpenie jednotlivých antokyánov, čo súčasne pomáha vysvetliť dosiahnuté výsledky. Ako vyplýva z Eyringovej teórie absolútnych reakčných rýchlostí, aktivačná energia stabilnejšej šťavy nie je vyššia. Experimentálne nameraný výsledok je v súlade s publikovanými výsledkami Tancheva [10], ktorý namerá aktivačnú energiu v stabilnejšej sústave podľa vypočítaných rýchlostných konštánt nižšiu ako v menej stabilnej. Predpokladá sa, že upresnenie výsledkov docielime zvýšením počtu údajov pre ďalšie teploty, pretože smernica priamky $\log k = f(1/T)$ je priamoúmerná aktivačnej energii a súčasne menší počet nameraných údajov môže zvyšovať pri spracovaní regresnými metódami odchýlku od Arrheniovej rovnice.

Literatúra

1. TIMBERLAKE, C. F. a kol.: Ann. Nutr. Aliment., 32, 1968, s. 5.
2. TIMBERLAKE, C. F.—BRIDLE, P.: J. Sci. Food Agric., 29, 1978, s. 715.
3. SWAIN, T.—HILLS, W. E.: J. Sci. Food Agric., 10, 1959, s. 63.
4. MASCHTER, E. E.: J. Agric. Food Chem., 1, 1953, s. 574.
5. KULESZA, J.—WILSKA-JESZAKA, J.: Prom. Spoz., 21, 1967, s. 7.
6. KYZLINK, V.: Základy konzervace potravin. Praha, SNTL 1980.
7. SHRIKHANDE, A. J.—FRANCIS, F. J.: J. Food Sci., 39, 1977, s. 904.
8. SEGAL, B.—ORANESCU, E.: Flüss. Obst, 45, 1978, s. 132.
9. KOPANICA, M.—STARÁ, V.: Kinetické metody v chemické analýze. Praha, SNTL 1978.
10. KIREEV, V. A.: Kratkij kurs fyzikalnoj chimii. Moskva Nauka 1978.
11. KELLÖ, V.—TKÁČ, A.: Fyzikálna chémia. Bratislava, Alfa 1977.
12. TANCHEV, S. S.: Nahrung, 18, 1974, s. 303.
13. TANCHEV, S. S.—YONCHEVA, N.: Nahrung, 18, 1974, s. 747.
14. DRDÁK, M.—MALÍK, F.—ŠILHÁROVÁ, A.—GREIF, G.: Bull. potr. Výskumu, 22, 1983, č. 1, s. 29.
15. FULEKI, T.—FRANCIS, F. J.: J. Food Sci., 33, 1968, s. 72.
16. DRDÁK, M.—GREIF, G.—FARKAŠOVÁ, J.: Bull. potr. Výskumu, 22, 1983, č. 1, s. 21.
17. PIFFERI, P. G.—CULTRERA, R.: Ind. Conserve, 54, 1979, s. 105.

Красители бузины черной (*Sambucus nigra*)

III. Сравнение стойкости красителей в сыром, пастеризованном и ферментированном соке

Резюме

Стойкость красителей бузины черной оценивается на основании кинетических измерений при температурах 80, 90 и 100 °C. По измеренному убыванию антоцианов, определенному методом pH дифференциации, рассчитаны при условии протекания реакций первого порядка значения констант скорости, времени полураспада и значения Q_{10} . Результаты использовались для определения энергии активации и энтропии и для расчета частотного фактора. Результаты подтвердили правильность выбранного метода подготовки концентрата красителей и возрастающую стойкость сока в последовательности: сырой, пастеризованный, ферментированный.

Dyes of elder (*Sambucus nigra*)

III. Comparison of dyes' stability in a raw, pasteurized and fermented juice

Summary

Stability of dyes of elder on the basis of kinetic measuring at temperatures of 80, 90 and 100°C was analysed. The values of rate constants and of the decomposition half-life, as well as Q_{10} values were calculated from the measured decrease of autocyanogens stated by pH differential method, provided the reactions of the first order took place. The obtained results were used in the determination of activation energy and entropy and in the calculation of the frequency factor. They also proved the correctness of the process of producing the dye concentrate and the increasing juice stability in the following order: raw, pasteurized and fermented juice.