

Stabilita farbív z červenej repy na škrobovom nosiči

MILAN DRDÁK—ROLANDO CRUZ ALTAMIRANO—EVA MÓROVÁ
ANDREJ SMELÍK—ALICA RAJNIAKOVÁ—LUBOMÍR PRECLÍK

Súhrn: Koncentrát farbív vyrobený fermentačným postupom z červenej repy (*Beta vulgaris* var. *rubra*) sa aplikoval na dva typy kukuričného škrobu. Pigment sa aplikoval v dvoch koncentráciách. Vzorky po nanosení farbiva sa sušili, homogenizovali a balili do viacvrstvovej fólie a skladovali 191 dní pri izbovej teplote. Pokles červených farbív vo vzorkách TPŠ bol 12,70 %, TKŠ 9,43 %, SKŠ 8,54 % a SPŠ 14,15 % a bol opísaný reakciou prvého poriadku. Pre namerané hodnoty sa vypočítali rýchlostné konštanty.

Ukázalo sa, že kavernovaný kukuričný škrob je vhodnejší nosič pre pigmenty. Aktivita vody po vysušení vzoriek hrá rozhodujúcu úlohu pre stabilitu farbív.

Skupina farbív izolovaná z červenej repy (*Beta vulgaris* var. *rubra*), označovaná ako betakyány, je charakterizovaná pomerne nízkou stabilitou. Hlavné faktory, ktoré ovplyvňujú stabilitu betakyánov, sú kyslík, aktivita vody, ióny kovov, hodnota pH a intenzita svetla [1—3]. Priebeh rozkladu betanínu, ako hlavnej zložky červených pigmentov, bol opísaný reakciou prvého poriadku [4—7]. Vplyv na štruktúru a stabilitu týchto pigmentov, štúdium ďalších faktorov, ako je napr. prítomnosť ďalších rozpustných látok i hodnoty aktivity vody, je predmetom niekoľkých prác [8, 9].

Aplikácia betakyánov, resp. betanínu ako potravinárskeho farbiva sa študovala najmä vzhľadom na použitie pre rôsoly [10], mäso [11], prifarbovanie údenárskych výrobkov [2], prifarbovanie výrobkov z rajčín [12], šerbetu a jogurtu [13]. V predkladanej práci sa zaoberáme aplikáciou koncentráту farbív z červenej repy získaného fermentačným postupom a jeho stabilitou počas skladovania na dvoch nosičoch na báze kukuričného škrobu.

Doc. Ing. Milan Drdák, DrSc., Ing. Rolando Cruz Altamirano, CSc., Ing. Eva Mórová, CSc., doc. Ing. Andrej Smelík, CSc., Ing. Alica Rajniaková, CSc., Katedra sacharidov a konzervácie potravín, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.
Ing. Lubomír Preclík, VÚ LIKO, P.O. Box 4, 820 06 Bratislava.

Materiál a metódy

Príprava koncentráту farbív. Koncentrát farbív sme pripravili podľa patentovaného postupu [14], ktorý pozostáva z drvenia červenej repy, lisovania, odstredenia (3000 min^{-1}), fermentácie kvasinky *Saccharomyces oviformis* a koncentrovanie pri 40°C .

Príprava vzoriek. V práci sme použili dva typy kukuričného škrobu, a to priemyselne vyrábaný (označenie PŠ) a modifikovaný, nazývaný v práci v súlade s prijatým patentom ako kavernovaný škrob (označenia KŠ) [15].

Na určité množstvo škrobu PŠ alebo KŠ sme naniesli známe množstvo kvapalného koncentrátu farbív. Zvolila sa taká koncentrácia, aby sa docielili dva druhy vzoriek, tmavé (T) a svetlé (S). Sýtosť svetlých vzoriek sme zvolili tak, aby zodpovedala pri vizuálnom posúdení vzorkám priemyselne vyrábaných pudíngov (po zmazovaní škrobu v zodpovedajúcom rovnakom množstve vody v súlade s návodom na ich prípravu). Koncentrácia farbív vo vzorkách T bola asi 10-násobne vyššia. Takto sme pripravili dve sady vzoriek z modifikovaného škrobu TKŠ a SKŠ a z priemyselne vyrábaného škrobu TPŠ a SPŠ. Vzorky sme po nanesení farbív a homogenizácii sušili vo vákuu 8 h pri teplote $39 \pm 1^\circ\text{C}$ a tlaku $0,01 \text{ MPa}$ [16].

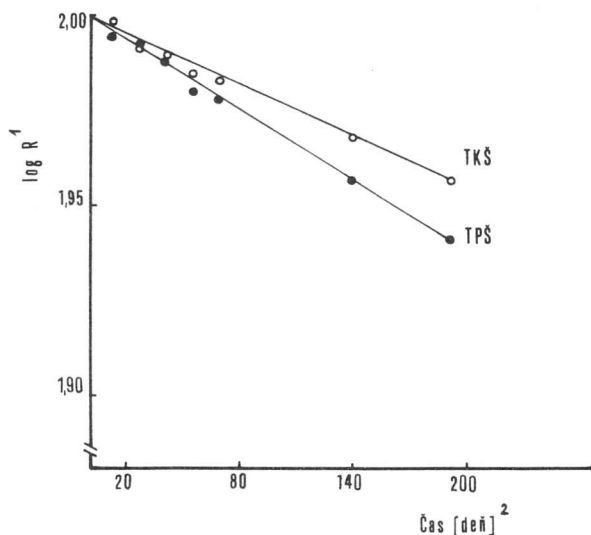
Po vysušení vzoriek a ich homogenizácii sme vzorky uzatvárali do viacvrstvej fólie (Svital PE) a v určitých časových intervaloch odoberali príslušné hermeticky uzavreté vrecká a sledovali degradáciu farbív.

Sledovanie rozkladu betakyánov. Pre skupinu vzoriek TPŠ a TKŠ sme vážili $1,000 \pm 0,001 \text{ g}$, kvantitatívne doplnili na 100 ml redestilovanou vodou a suspenziu filtrovali cez fritu (S4). V prípade vzoriek skupiny SPŠ a SKŠ sme vážili presne 5 g vzorky s rovnakou presnosťou ako v predchádzajúcom prípade a doplnili na objem 50 ml . Nasledovala filtrácia (S4). Absorbanciu filtrátov sme merali pri 537 nm (Specol 11, Carl Zeiss, Jena) [1]. Relatívna chyba merania stanovená pre sedem paralelných meraní bola 3% .

Meranie aktivity vody. Aktivitu vody pripravených vzoriek sme po vysušení merali na prístroji Rotronic Hydroskop DT (Švajčiarsko).

Výsledky a diskusia

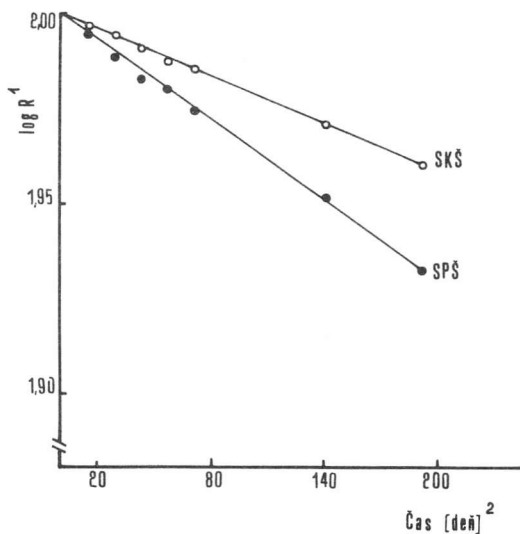
Vo vzorkách štyroch typov sme v určitých časových intervaloch stanovili pokles koncentrácie červených farbív (betakyánov). Na obr. 1 a 2 sú znázornené postupné zmeny červených pigmentov počas 191 dní skladovania, ktoré sú vyjadrené ako $\log R = f(t)$, kde R je percento retencie vypočítané z počiatočnej absorbancie vzoriek (0. deň) a t je deň skladovania, pričom absorbancia sa priamo používa na sledovanie zmien červených betakyánov pri uvedenej vlnovej



Obr. 1. Zmeny farbív z červenej repy počas skladovania na priemyselne vyrábanom kukuričnom škrobe (TPŠ) modifikovanom škrobe (TKŠ) s vyššou koncentráciou nanesených pigmentov.

Fig. 1. Changes in red beet dyes during storage on industrially produced maize starch (TPŠ) and caved maize starch (TKŠ) with higher concentration of applied pigments.

¹Percentage of retention, ²Time [day].



Obr. 2. Zmeny farbív z červenej repy počas skladovania na priemyselne vyrábanom kukuričnom škrobe (SPŠ) a modifikovanom škrobe (SKŠ) s nižšou koncentráciou nanesených pigmentov.

Fig. 2. Changes in red beet dyes during storage on industrially produced maize starch (SPŠ) and caved maize starch (SKŠ) with lower concentration of applied pigments. For explanations see Fig. 1.

Fig. 1.

dĺžke. Namerané hodnoty potvrdili predpoklad, že rozklad červených farbív možno opísať reakciou prvého poriadku. Priamková závislosť $\log R = f(t)$ potvrdzuje priebeh reakcie prvého poriadku v súlade s výsledkami, ktoré boli doteraz publikované. Interval spoľahlivosti dvoch nezávislých premenných sme testovali na hladine významnosti $\alpha = 0,001$; vypočítaný korelačný koeficient pre uvedené dve premenné (R, t) je vyšší ako kritická hodnota korelačného koeficientu pri skúmanej hodnote α .

Pre namerané hodnoty sme vypočítali konštantu reakčnej rýchlosti prvého poriadku (zmenu poriadku reakcie počas skladovania sme neurčili) a polčas rozkladu. Výsledky sú zhrnuté v tab. 1. Ukázalo sa, že počiatočné a nemeniace sa hodnoty aktivity vody počas skladovania pre jednotlivé vzorky (TKŠ $a = 0,11$, SKŠ $a = 0,12$, TPŠ $a = 0,28$, SPŠ $a = 0,30$) sú určujúce pre hodnotu rýchlostnej konštanty počas skladovacích podmienok. Vytvorenie kaverny v zrnách škrobu sa neukázalo významným (štatisticky nevýznamné diferencie medzi dvoma rozdielnymi koncentráciami).

Tabuľka 1. Rýchlostné konštanty, polčas rozkladu a korelačné koeficienty pre pokles farbív z červenej repy na dvoch typoch nosičov z kukuričného škrobu

Table 1. Rate constants, half-time and correlation coefficients for the decrease in red beet dyes on two types of carriers from maize starch

Vzorka ¹	$k \cdot 10^3 \pm s_x$ [deň ⁻¹] ²	$t_{1/2}$ [deň]	r
TKŠ ³	$0,508 \pm 0,014$	1 364	-0,997
TPŠ ⁴	$0,703 \pm 0,016$	985	-0,998
SPŠ ⁶	$0,791 \pm 0,013$	876	-0,999
SKŠ ⁵	$0,466 \pm 0,008$	1 487	-0,999

¹Sample; ²[day]; ³Dark caverned maize starch; ⁴Dark industrially produced maize starch; ⁵Light caverned maize starch; ⁶Light industrially produced maize starch.

Z hľadiska praktickej aplikácie farbív červenej repy na nosiče škrobového základu, najmä však vzhľadom na stabilitu pigmentov, možno pripísať lepšie vlastnosti kavernovanému škrobu, ako dôsledok vplyvu jeho purifikácie a možnosti zníženia aktivity vody na nižšiu úroveň za rovnakých podmienok sušenia vzoriek pred balením.

Treba poznamenať, že na konci skladovania vzorky pripravené z priemyselne vyrobeného škrobu vykazovali typickú vôňu starnúceho škrobu. Vzorky skladované pri -18°C však nemali túto vôňu, čo možno tvrdiť aj o vzorkách pripravených z kavernovaného škrobu a skladovaných pri izbovej teplote. Na začiatku a na konci experimentu sme pripravili gél (1 g škrobu + 5 g vody) zo vzoriek s nižšou koncentráciou farbív (priemyselne vyrobený a modifikovaný škrob) varením (3 min). Farebnú intenzitu sme porovnali vizuálne, pričom

komisionálne neboli určené významné rozdiely. Koncentrácia pigmentov bola označená pre vzorky S (svetlé) v oboch prípadoch ako vhodná na výrobu bežných pudingových zmesí po kulinárnej úprave.

Literatúra

1. von ELBE, J. H.—MAING, I.—AMUNDSON, C. H., J. Food Sci., 39, 1974, s. 334—337.
2. von ELBE, J. H.—KLEMENT, J. K.—AMUNDSON, C. H.—CASSENS, R. G.—LINDSAY, R. C., J. Food Sci., 39, 1974, s. 128—131.
3. WALFORD, J., Developments in Food Colours. 1. Barking, Essex, Applied Science Publishers, Ltd, 259 s.
4. SAGUY, I., J. Food Sci., 44, 1979, s. 1554—1555.
5. SAGUY, I.—KOPELMAN, I. J.—MIZRAHI, S., J. Agric. Food Chem., 26, 1978, s. 360—363.
6. DRDÁK, M.—NAŠČÁKOVÁ, M., Bull. Potravn. Výsk., 23 (4), 1984, s. 313—322.
7. DRDÁK, M.—VALLOVÁ, M., Die Nahrung, 34, 1990, s. 307—310.
8. PASCH, J. H.—von ELBE, J. H., J. Food Sci., 40, 1975, s. 1145—1146.
9. DRDÁK, M.—VALLOVÁ, M.—GREIF, G.—ŠIMKO, P.—KUSÝ, P., Z. Lebensm.-Unters. Forsch., 190, 1990, s. 121—122.
10. DRIVER, M. G.—FRANCIS, F. J., J. Food Sci., 44, 1979, s. 518—520.
11. von ELBE, J. H.—MAING, I., Cereal Sci. Today, 18, 1973, s. 263—264, 316—317.
12. GHERARDI, S.—BIGLIARDI, D.—BELLUCI, G., Industria Conserve, 52, 1977, s. 336—339.
13. PASCH, J. H.—von ELBE, J. H.—SEIL, R. J., J. Milk Food Technol., 38, 1975, s. 25—28.
14. DRDÁK, M.—NAŠČÁKOVÁ, M.: Patent ČSSR, 1985, A0 225 529.
15. SMELÍK, A.—ZAJAC, P.—POLÍVKA, L., Patent ČSSR, 1989, A0 239 179.
16. DRDÁK, M.—ALTAMIRANO, R. C.—ŠIMON, P.—SMELÍK, A.—ŠIMKO, P., PV 2983-91.

Do redakcie došlo: 26. 2. 1992

Red beet stability on starch carrier

Summary

A concentrate from fermented red beet (*Beta vulgaris* var. *rubra*) has been applied to two different types of maize starch.

The pigment has been applied in two concentrations: the first one was approximately tenfold higher than the second; they were differentiated as dark (T) and light (S), respectively. The samples were dried, homogenized, packed in foil multilayer bags, and stored for 191 days at room temperature. The decrease of red pigment in the different samples was TPŠ 12.70%, TKŠ 9.43%, SKŠ 8.54%, SPŠ 14.15%, a first-order reactions follows, the rate constants were calculated.

The modified caverned maize starch was shown to be the most suitable carrier of the pigment. Water activity played a determined role in those food systems.

Стабильность красок из красной свеклы на крахмальном носителе

Резюме

Концентрат красок подготовлен ферментированием сока из красной свеклы (*Beta vulgaris* var. *rubra*), был применен на двух типах кукурузного крахмала. Краска (пигмент) была применена в двух концентрациях. Пробы после нанесения краски были высушены, гомогенизированы и упакованы в многослойную пленку и хранены в течение 191 дней при комнатной температуре. Понижение доли красных красок в пробах TPŠ было 12,70 %, TKŠ 9,43 %, SKŠ 8,54 % и SPŠ 14,15 %.

Понижение количества красок было описано реакцией первого порядка и были вычислены скоростные константы.

Показалось, что каверновых кукурузной крахмал является подходящим в качестве носителя для пигментов.

Водянная активность после сушки проб играет решающую роль для стабильности красок.