

IWONA ŚCIBISZ, STANISŁAW KALISZ, MARTA MITEK

## TERMICZNA DEGRADACJA ANTOCYJANÓW OWOCÓW BORÓWKI WYSOKIEJ

### Streszczenie

W pracy oceniono termiczną stabilność antocyjanów zawartych w ekstraktach otrzymanych z owoców borówki wysokiej poprzez ich ogrzewanie w temperaturze 95 °C przez 3 h. W próbkach oznaczono ogólną zawartość antocyjanów, udział barwy polimerycznej oraz określono barwę badanych ekstraktów. Metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej połączonej ze spektrometrią masową (HPLC/ESI-MS) zidentyfikowano i oznaczono zawartość poszczególnych antocyjanów. Proces obróbki termicznej powodował spadek zawartości antocyjanów ogółem w ekstraktach. Proces rozpadu antocyjanów przebiegał zgodnie z kinetyką reakcji pierwszego rzędu. Wykazano istotną korelację między zawartością antocyjanów a wartością  $L^*$  w badanych ekstraktach co sugeruje, że parametr ten jest odpowiedni do szybkiego monitorowania zmian antocyjanów w produktach poddanych obróbce termicznej. W pracy wykazano także różną termostabilność poszczególnych monomerów antocyjanów. Galaktozydy i glukozydy były bardziej odporne na ogrzewanie w porównaniu z barwnikami, w skład których wchodziła arabinoza.

**Słowa kluczowe:** antocyjany, borówka wysoka, obróbka termiczna

### Wprowadzenie

Antocyjany są związkami kształtującymi najbardziej zauważalną przez konsumentów cechę sensoryczną jaką jest barwa, a także decydują o właściwościach prozdrowotnych przetworów, m.in. otrzymanych z owoców borówki wysokiej [21]. Owoce te charakteryzują się bardzo bogatym składem antocyjanowym, co wyróżnia je spośród innych owoców jagodowych.

Wysoka temperatura jest jednym z najistotniejszych czynników przyspieszających degradację związków antocyjanowych. W przetwórstwie owoców borówki wysokiej wiele operacji technologicznych związanych jest z działaniem wysokiej temperatury. Do najważniejszych z nich należy: cieplna metoda utrwalania otrzymanych przetworów, gotowanie produktów z dodatkiem cukru (dżemy, wsady jogurtowe, nadzienia

---

*Dr inż. I. Ścibisz, dr inż. S. Kalisz, dr hab. M. Mitek, prof. SGGW, Katedra Technologii Żywności, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa*

cukiernicze), obróbka termiczna miazgi (produkcja soków), zagęszczanie soków oraz suszenie, często poprzedzone procesem blanszowania.

Mechanizm degradacji antocyjanów pod wpływem ciepła jest jeszcze mało poznany. Badania naukowe prowadzone w latach 80. XX w. sugerują, że w pierwszym etapie następuje hydroliza wiązań glikozydowych w cząsteczce barwnika i utworzenie niestabilnego aglikonu. Podwyższona temperatura powoduje również przemiany antocyjanów w bezbarwne chalkony, które ulegają utlenieniu, tworząc brunatne związki i barwniki o wysokiej masie cząsteczkowej [11, 17]. Według najnowszych badań ogrzewanie cyjanidyno-3-glukozydu w środowisku o pH 1 w pierwszym etapie powoduje odłączenie się glukozy od cząsteczki antocyjanu, a następnie rozpad cyjanidyny do kwasu 4-hydroksybenzosowego oraz aldehydu floroglucyny [18].

Degradacja antocyjanów podczas obróbki termicznej uzależniona jest od temperatury i czasu prowadzenia procesu. Stwierdzono logarytmiczną zależność między destrukcją antocyjanów a czasem ogrzewania w stałej temperaturze. Podobnie obserwowano logarytmiczny wzrost tempa degradacji antocyjanów przy arytmetycznym wzroście temperatury [14]. Straty antocyjanów wynikające z działania wysokiej temperatury zależą także od innych czynników, takich jak: pH, budowa chemiczna antocyjanów oraz ich stężenie, obecność w środowisku tlenu, białek, metali, innych związków polifenolowych, cukrów oraz produktów ich degradacji [15].

Badania dowodzą, że budowa cząsteczki antocyjanów może mieć istotny wpływ na ich stabilność podczas ogrzewania. Większy stopień glikozydacji antocyjanów, a także acylacja kwasami fenolowymi lub organicznymi wpływa na poprawę odporności na działanie wysokiej temperatury [16].

Jak dotychczas, nie prowadzono badań określających stabilność poszczególnych antocyjanów borówki wysokiej podczas procesu ogrzewania. Problem ten wydaje się bardzo interesujący z powodu różnorodności związków antocyjanowych zawartych w borówkach. Daje to możliwość porównania termostabilności poszczególnych związków antocyjanowych w zależności od rodzaju aglikonu i podstawnika cukrowego.

Celem pracy było określenie wpływu obróbki termicznej na straty antocyjanów wyizolowanych z owoców borówki wysokiej. Dodatkowo porównano stabilność poszczególnych barwników antocyjanowych, a także określono w jaki sposób obróbka termiczna wpływa na barwę ekstraktów z owoców borówki wysokiej. Badania przeprowadzono w układzie modelowym, co pozwoliło stworzyć stałe warunki doświadczenia oraz ograniczyć wpływ zmiennych czynników.

### **Materiał i metody badań**

Przedmiotem badań były owoce borówki wysokiej (*Vaccinium corymbosum* L.) odmiany Sierra pochodzące z gospodarstwa sadowniczego w Piskórcie koło Prażmowa, oddalonego 15 km od Warszawy. Zbioru dokonano 15 sierpnia 2008 r. Zebrane owoce

były całkowicie wybarwione, nie wykazywały oznak zepsucia oraz uszkodzeń mechanicznych. Owoce zamrożono w temp.  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  i przechowywano w tych warunkach do czasu wykonania eksperymentu tj. nie dłużej niż 2 miesiące.

Antocyjany ze skórek owoców ekstrahowano mieszaniną aceton/metanol/woda, zakwaszoną 0,1% HCl. Po odparowaniu acetonu i metanolu w wyparce próżniowej (temp.  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), wodny ekstrakt poddawano pasteryzacji ( $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 3 min), celem inaktywacji oksydazy katecholowej owoców. Następnie otrzymany wyciąg наносono na kolumnę z wypełnieniem Amberlite. Cukry, kwasy organiczne i pozostałe substancje nieabsorbujące się na złożu wypłukiwano wodą, natomiast pozostałość wmywano 80 % metanolem zakwaszonym 0,1 % HCl. Po odparowaniu metanolu usuwano z ekstraktu za pomocą octanu etylu inne związki polifenolowe, niebędące antocyjanami. Do otrzymanego ekstraktu antocyjanów dodawano bufor cytrynianowy o pH 3 (końcowe stężenie antocyjanów w przeliczeniu na cyjanidyno-3-glukozyd wynosiło  $0,31 \times 10^{-3}\text{ M}$ ). W otrzymanych ekstraktach nie identyfikowano cukrów prostych, natomiast zawartość kwasu chlorogenowego (głównego fenolokwasu w owocach) wynosiła 0,1 mg/100 ml.

Otrzymane ekstrakty antocyjanów ogrzewano w łaźni wodnej w temp.  $95 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$  w ciągu 3 h w fiolkach szklanych o pojemności 15 ml, z dostępem powietrza („head-space” – 20 %). Temperaturę mierzono w centrum geometrycznym próbki. Po zakończonym procesie ogrzewania, próbki z ekstraktami poddawano natychmiastowemu chłodzeniu zimną wodą. W ekstraktach oznaczano zawartość antocyjanów ogółem, zawartość poszczególnych glikozydów antocyjanowych oraz procentowy udział barwy polimerycznej, a także mierzono ich barwę. Analizy prowadzono na ekstraktach niepoddanych obróbce termicznej oraz ogrzewanych w ciągu: 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 min.

Antocyjany ogółem oznaczano spektrofotometryczną metodą Giusti i Wrolstad [7], polegającą na określeniu różnicy absorbancji roztworów antocyjanów w pH 1 (forma oksoniowa) oraz pH 4,5 (forma pseudozasadowa). Wyniki oznaczeń podano w przeliczeniu na cyjanidyno-3-glukozyd. Do oznaczenia procentowego udziału barwy polimerycznej (polimeric color), określającego procentowy udział w barwie próbki antocyjanów spolimeryzowanych, wykorzystano metodę z dwusiarczynem potasu [7]. Identyfikację monomerów antocyjanów prowadzono metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej połączonej ze spektrometrią masową z jonizacją elektrorozpraszającą (HPLC/ESI-MS). Rozdział prowadzono w kolumnie Luna RP – 18 ( $5\text{ }\mu\text{m}$ ) przy prędkości przepływu  $1\text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . W oznaczeniu antocyjanów jako eluentu używano 100 % acetonitrylu (odczynnik A) oraz 10 % kwasu mrówkowego (odczynnik B), wg gradientu: 4 min 5,5 % A, 7 min 9 % A, 18 min 11 % A, 21 min 14 % A, 26 min 22 % A, 30 min 30 % A, 32 min 5,5 % A, 35 min 5,5 % A. Rejestrację antocyjanów prowadzono przy długości fali 520 nm. Zakres przemiatania spektrum masowego wynosił 400 - 600 m/z. Napięcie linii desolvatacji wynosiło 25 kV, a temp.  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Przepływ

gazu nośnego wynosił 1 ml/min, a temp. układu 200 °C. Identyfikację prowadzono przez porównanie uzyskanych widm masowych oraz czasów retencji z widmami i czasami retencji antocyjanów wzorcowych (cyjanidyno-3-glukozydem, malwidyno-3-glukozydem oraz cyjanidyno-3-arabinozydem). Pozostałe monomery identyfikowano na podstawie porównania z widmami masowymi ze źródeł literaturowych [5, 13]. Wyniki ilościowe oznaczeń podawano w przeliczeniu na cyjanidyno-3-glukozyd. Pomiar barwy prowadzono za pomocą kolorymetru Konica Minolta CM-3600d. Pomiar prowadzono w systemie CIE L\*a\*b\*. Oznaczenie wykonywano w świetle przechodzącym, w kuwetach szklanych o grubości 2 mm, stosując obserwatora 10°, iluminatu D65. Analizy przeprowadzono w trzech równoległych powtórzeniach.

Uzyskane wyniki poddano analizie wariancji. Istotność różnic określano za pomocą testu t-Tukey'a na poziomie istotności  $\alpha = 0,05$ . Stałą szybkość reakcji (k) wyliczono na podstawie zależności  $k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_t}$ , gdzie t – czas ogrzewania,  $C_0$  – początkowe stężenie antocyjanów w ekstraktach,  $C_t$  – stężenie antocyjanów w czasie t, natomiast czas połowicznego rozpadu ( $t_{1/2}$ ) obliczano ze wzoru:  $t_{1/2} = -\ln 0,5k^{-1}$ .

## Wyniki i dyskusja

Owoce borówki wysokiej charakteryzują się bardzo różnorodnym składem antocyjanowym, gdyż zawierać mogą do 25 antocyjanów, co wyróżnia je spośród innych owoców jagodowych. Dla porównania, truskawki zawierają jedynie trzy związki antocyjanowe, czarna porzeczka i aronia po cztery, a malina pięć antocyjanów [5, 8]. W badanych ekstraktach zidentyfikowano antocyjany, które były monoglikozydami malwidyny, delfinidyny, petunidyny, cyjanidyny oraz peonidyny. Reszty glikozydowe antocyjanów tworzyły trzy monosacharydy: galaktoza, glukoza oraz arabinoza. W badanych ekstraktach oznaczono także niewielkie ilości antocyjanów acylowanych (poniżej 2 % ogólnej ilości barwników). Podobnie małą zawartość tych barwników w owocach odmiany Sierra uzyskali Zeng i Wang [23]. W innych odmianach borówki wysokiej formy acylowane stanowiły nawet do 14 % wszystkich zidentyfikowanych barwników [3, 5]. Ze względu na małą zawartość antocyjanów acylowanych w badanej odmianie oraz brak możliwości pełnej ich identyfikacji, w pracy nie prowadzono badań nad zmianami ich zawartości pod wpływem obróbki termicznej.

Antocyjanem, którego ekstrakty z owoców borówki zawierały najwięcej był malwidyno-3-galaktozyd (tab. 1). Otrzymane ekstrakty charakteryzowały się także dużą zawartością delfinidyno-3-galaktozydu, malwidyno-3-glukozydu, malwidyno-3-arabinozydu, delfinidyno-3-arabinozydu oraz petunidyno-3-galaktozydu (powyżej 12 mg/100 ml). Barwnikami występującymi w najmniejszych ilościach były pochodne peonidyny, których średnia zawartość w badanych ekstraktach wynosiła zaledwie 0,6 mg/100 ml.

Tabela 1

Czas retencji, spektra masowe oraz zawartość antocyjanów w owocach borówki wysokiej oraz ekstraktach antocyjanowych.

Retention time, mass spectral data and content of anthocyanins present in blueberry fruit and in the anthocyanins extracts.

Czas retencji [min] Retention time [min]	Jon molekularny Molecular ion [m/z]	Antocyjany Anthocyanins		Zawartość antocyjanów Content of anthocyanins	
				Ekstrakt Extract [mg/ 100 ml]	Owoce Fruit [mg/100 g]
22,7	493	Malwidyno-3-galaktozyd Malvidin-3-galactoside	Mv3gal	29,7	29,9
25,3	493	Malwidyno-3-glukozyd Malvidin-3-glucoside	Mv3glu Mv3glc	19,1	19,3
27,5	463	Malwidyno-3-arabinozyd Malvidin-3-arabinoside	Mv3ara	17,1	17,4
11,3	465	Delfinidyno-3-galaktozyd Delphinidin-3-galactoside	Dp3gal	19,5	19,0
13,2	465	Definidyno-3-glukozyd Delphinidin-3-glucoside	Dp3glu Dp3glc	7,7	7,3
14,8	435	Delfidyno-3-arabinozyd Delphinidin-3-arabinoside	Dp3ara	13,9	13,4
16,5	479	Petunidyno-3-galaktozyd Petunidin-3-galactoside	Pt3gal	12,6	12,6
18,2	479	Petunidyno-3-glukozyd petunidin-3-glucoside	Pt3glu Pt3glc	7,6	7,7
20,0	449	Petunidyno-3-arabinozyd Petunidin-3-arabinoside	Pt3ara	8,4	8,5
14,4	449	Cyjanidyno-3-galaktozyd Cyjanidin-3-galactoside	Cy3gal	1,7	1,7
15,9	449	Cyjanidyno-3-glukozyd Cyjanidin-3-glucoside	Cy3glu Cy3glc	1,1	1,1
17,6	419	Cyjanidyno-3-arabinozyd Cyjanidin-3-arabinoz	Cy3ara	1,1	1,3
19,3	463	Peonidyno-3-galaktozyd Peonidin-3-galactoside	Pn3gal	0,3	0,4
20,6	463	Peonidyno-3-glukozyd Peonidin-3-glucoside	Pn3glu Pn3glc	0,3	0,4

Porównując udział poszczególnych antocyjanów w owocach oraz ekstraktach stwierdzono, że ekstrakty zawierały więcej pochodnych delfinidyny. Przyczyną tego może być fakt, że podczas produkcji ekstraktów antocyjany wydobywane były jedynie ze skórki owoców, gdzie głównie są zlokalizowane. Według Lee i Wrolstad [12] ekstrakty antocyjanowe otrzymane z miąższu oraz pestek owoców borówki wysokiej zawierają mniej pochodnych delfinidyny w porównaniu z ekstraktami antocyjanowymi otrzymanymi ze skórek owoców.

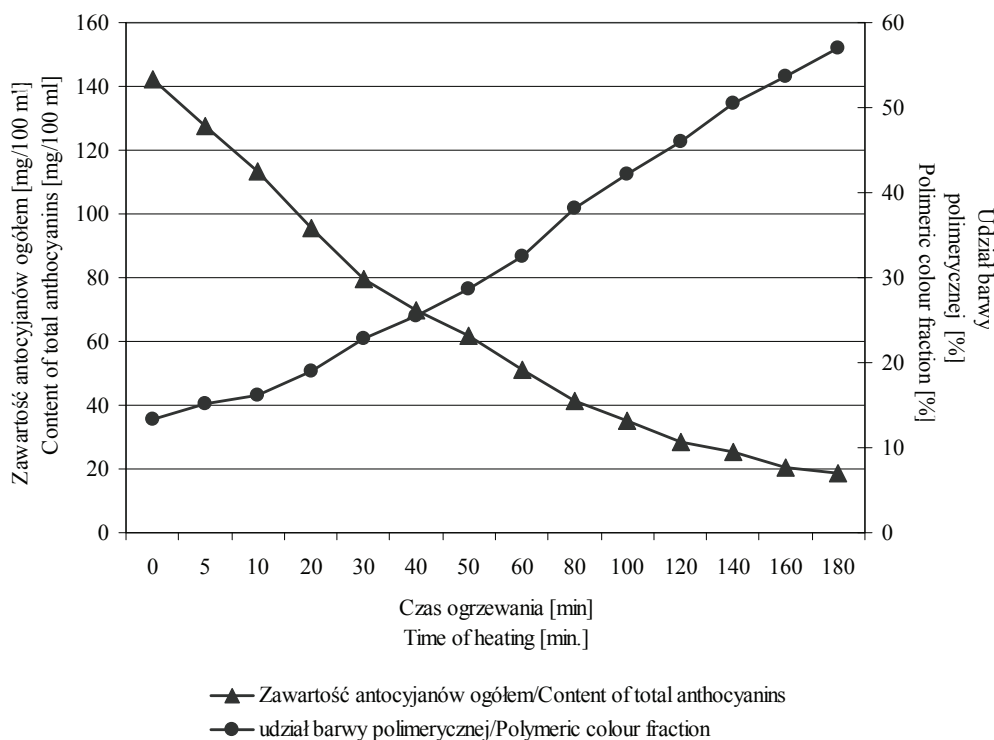
W trakcie ogrzewania ekstraktów w temp. 95 °C następowała stopniowa degradacja barwników antocyjanowych (rys. 1). Na podstawie metody najmniejszych kwadratów stwierdzono liniową zależność pomiędzy logarytmem naturalnym ze stężenia antocyjanów a czasem ogrzewania (współczynnik korelacji  $r = 0,96 - 0,99$ ). Wykazano zatem, że proces rozpadu antocyjanów w trakcie obróbki termicznej przebiega zgodnie z kinetyką reakcji pierwszego rzędu. Badania wiśni [2], truskawek [6] oraz jeżyn [22] potwierdziły, że proces degradacji związków antocyjanowych podczas ogrzewania w stałej temperaturze przebiega zgodnie z kinetyką pierwszego rzędu.

Przeprowadzone badania wykazały, że antocyjany wyizolowane z owoców borówki są odporne na działanie wysokiej temperatury. Ogrzewanie ekstraktów antocyjanowych przez 40 min w temp. 95 °C spowodowało spadek zawartości antocyjanów ogółem jedynie o połowę (rys. 1). Podobne wyniki uzyskali Brownmiller i wsp. [1]. Wykazali oni, że pasteryzacja soków klarownych i mętnych otrzymanych z owoców borówki wysokiej powodowała zaledwie 5 - 8 % straty zawartości antocyjanów. Również wcześniejsze badania własne wykazały, że podczas produkcji dżemów (gotowanie z cukrem w temp. 100 °C przez 30 min, a następnie pasteryzacja 20 min w 95 °C) całkowite straty antocyjanów wynosiły zaledwie 35 % [20]. Dla porównania, straty antocyjanów podczas produkcji dżemu z czereśni wynosiły prawie 80 % [11].

Podczas ogrzewania ekstraktów antocyjanowych następował wzrost udziału barwy polimerycznej. W otrzymanych ekstraktach wynosił on poniżej 12 %, natomiast po 3 h ogrzewania wzrósł prawie do 60 % (rys. 1). Wynikało to prawdopodobnie z trzech przyczyn: zmniejszenia się zawartości monomerów antocyjanów podczas obróbki termicznej, powstawania podczas ogrzewania oligomerów i polimerów antocyjanów, a także wyższej termostabilności oligomerów i polimerów w porównaniu z monomerami antocyjanów. Powstające oligomery, w miarę wzrostu wielkości cząsteczki, wykazują jednak zmniejszającą się rozpuszczalność, co prowadzi do zmętnień i tworzenia się osadów w koncentratkach soków owocowych [9, 14].

W trakcie obróbki termicznej ekstraktów antocyjanowych obserwowano stopniowy wzrost wartości parametru barwy  $L^*$  oraz spadek parametru  $b^*$  (rys. 2). Podobne wyniki uzyskali Fiorini i wsp. [4] podczas ogrzewania związków antocyjanowych w temp. 55 °C. Związane jest to prawdopodobnie z przemianą czerwonego kationu flawyliowego antocyjanów w bezbarwne oraz żółte formy chalkonów. Jednocześnie

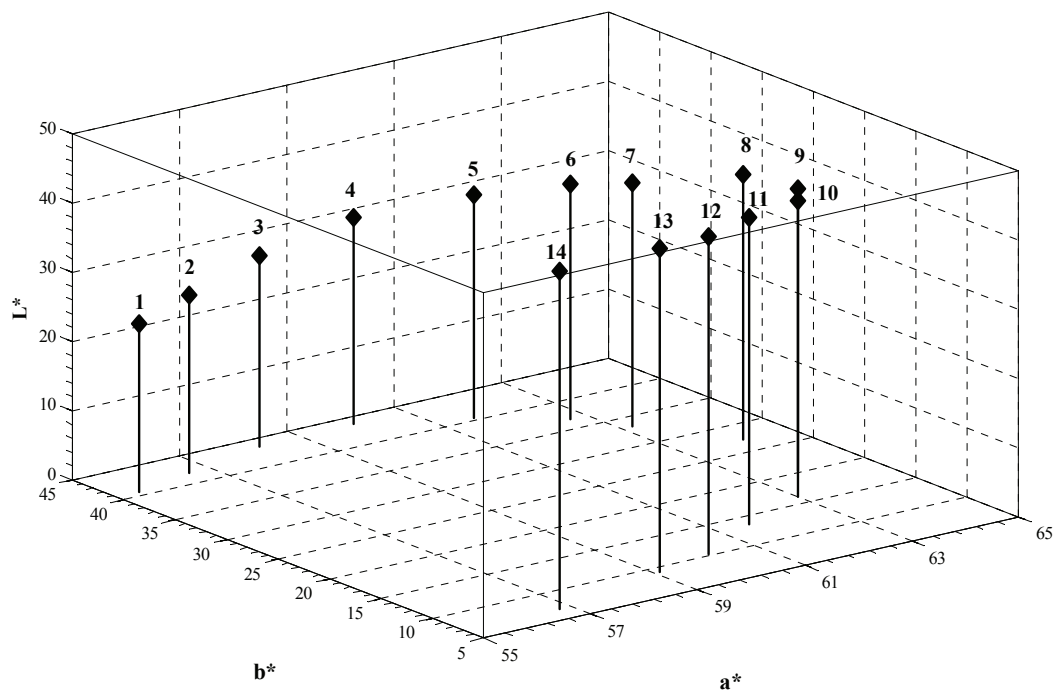
w pierwszym etapie procesu ogrzewania (do 100 min) następował wzrost wartości parametru  $a^*$ . Można to tłumaczyć polimeryzacją antocyjanów, na co wskazuje wzrost udziału barwy polimerycznej (rys. 1). Powstałe oligomery w porównaniu z monomerami wykazują większą siłę barwiącą. W dalszym etapie ogrzewania (dłuższym niż 100 min) obserwowano spadek wartości parametru  $a^*$  prawdopodobnie związany z postępującą degradacją barwników antocyjanowych.



Rys. 1. Zmiany zawartości antocyjanów ogółem [mg/100 ml] oraz barwy polimerycznej [%] w ekstraktach podczas obróbki termicznej.

Fig. 1. Changes in content of total anthocyanins [mg/100 ml] and polymeric colour fraction [%] of extracts during thermal processing.

Parametry barwy  $L^*$  i  $b^*$  były silnie skorelowane z zawartością antocyjanów ogółem. Współczynnik korelacji między parametrem  $L^*$  a zawartością antocyjanów ogółem był bardzo wysoki i wynosił  $-0,98$ . Mniejszą korelację stwierdzono w przypadku parametru barwy  $b^*$  ( $r = 0,90$ ). Wysoka korelacja między zawartością antocyjanów ogółem a wartością parametru  $L^*$  wskazuje, że parametr ten może być wykorzystany w szybkim określeniu zawartości antocyjanów w produktach ogrzewanych.



Czas ogrzewania ekstraktów / Time of heating: 0 min (1), 5 min (2), 10 min (3), 20 min (4), 30 min (5), 40 min (6), 50 min (7), 60 min (8), 80 min (9), 100 min (10), 120 min (11), 140 min (12), 160 min (13), 180 min (14).

Rys. 2. Zmiany parametrów barwy ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) ekstraktów antocyjanowych podczas obróbki termicznej.  
Fig. 2. Changes in colour parameters ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) of anthocyanin extracts during thermal processing.

Termostabilność poszczególnych związków antocyjanowych uzależniona jest od ich budowy cząsteczki. Odporne na działanie wysokiej temperatury są barwniki acylowane oraz antocyjany występujące w postaci di- i triglikozydów [15]. Porównując czas połowicznego rozpadu poszczególnych antocyjanów (tab. 2) można stwierdzić, że odporność antocyjanów z owoców borówki wysokiej na ogrzewanie zależy od podstawnika cukrowego. Antocyjany zawierające arabinozę charakteryzowały się znacznie krótszym czasem połowicznego rozpadu (od 35,2 min – delfinidyno-3-arabinozyd do 44,2 min – petunidyno-3-arabinozyd) niż barwniki, w skład których wchodzi glukoza (od 67,1 min – delfinidyno-3-glukozyd do 89,0 min – malwidyno-3-glukozyd). Prawdopodobnie spowodowane jest to mniejszą odpornością arabinozydów na hydrolizę w środowisku kwaśnym i w podwyższonej temperaturze. Ichyanagi i wsp. [10] wykazali, że na szybkość hydrolizy antocyjanów podczas ogrzewania w środowisku 1 % kwasu trifluorooctowego nie wpływa rodzaj aglikonu tylko rodzaj przyłączonego cu-



kru. Wyniki badań niniejszej pracy potwierdziły, że w grupie antocyjanów o tym samym aglikonie arabinozydy były znacznie mniej stabilne niż galaktozydy i glukozydy.

Tabela 2

Czas połowicznego rozpadu antocyjanów ( $t_{1/2}$ ) w ekstrakcie po ogrzewaniu.  
Half life times ( $t_{1/2}$ ) of anthocyanins in the extract after its heating.

Antocyjany Anthocyanins	Mv3gal	Mv3glu Mv3glc	Mv3ara	Dp3gal	Dp3glu Dp3glc	Dp3ara	Pet3gal
$t_{1/2}$ [min]	67,7d	89,0a	42,4fg	59,6e	67,1d	35,2g	58,6e
Antocyjany Anthocyanins	Pt3glu Pt3glc	Pet3ara	Cy3gal	Cy3glu Cy3glc	Cy3ara	Pn3gal	Pn3glu Pn3glc
$t_{1/2}$ [min]	80,1b	44,2fg	58,3e	73,2c	37,4g	46,1f	54,2e

Wartości średnie oznaczone tą samą literą w wierszach nie różnią się statystycznie istotnie według testu t-Tukeya na poziomie istotności  $\alpha = 0,05$  / Mean values in rows and denoted by the same letter do not differ statistically significantly at  $\alpha = 0.05$  according to t-Tukey test.

Porównując czas połowicznego rozpadu antocyjanów zawierających taką samą resztę cukrową można stwierdzić, że pochodne malwidyny oraz petunidyny charakteryzują się najwyższą termostabilnością. W badaniach przeprowadzonych przez Lee i Wrolstad [19] także obserwowano różny stopień degradacji poszczególnych antocyjanów podczas produkcji koncentratu z owoców borówki wysokiej. Największe straty stwierdzono w przypadku pochodnych delfinidyny, natomiast wysoką stabilnością, podobnie jak w niniejszej pracy, charakteryzowały się antocyjany, w skład których wchodziła malwidyna.

## Wnioski

1. Podczas ogrzewania ekstraktów antocyjanowych z owoców borówki wysokiej następuje zmniejszenie zawartości barwników. Proces rozpadu antocyjanów przebiega zgodnie z kinetyką pierwszego rzędu
2. W trakcie obróbki termicznej ekstraktów antocyjanowych następuje wzrost udziału barwy polimerycznej, co związane może być z polimeryzacją monoglikozydów antocyjanowych.
3. Stwierdzono wysoką ujemną korelację pomiędzy parametrem  $L^*$  a zawartością antocyjanów ogółem.
4. Zawarte w owocach borówki wysokiej związki antocyjanowe charakteryzują się zróżnicowaną termostabilnością. Obróbka termiczna powoduje największe straty antocyjanów, których resztę glikozydową stanowi arabinoza.

5. Biorąc pod uwagę zróżnicowaną wrażliwość antocyjanów owoców borówki wysokiej na ogrzewanie wskazany jest odpowiedni dobór surowców do przetwórstwa. Odmiany powinny charakteryzować się dużą zawartością antocyjanów ogółem oraz stosunkowo małą zawartością arabinozydów.

*Praca naukowa finansowana ze środków MNiSzW w latach 2007-2010 jako projekt badawczy nr N N312 1832 33.*

### Literatura

- [1] Brownmiller C., Howard L.R., Prior R.L.: Processing and storage effects on monomeric anthocyanins, percent polymeric color, and antioxidant capacity of processed blueberry products. *J. Food Sci.*, 2008, **5 (73)**, H72-79.
- [2] Cemeroglu B., Velioglu S., Isik S.: Degradation kinetics of anthocyanins in sour cherry juice and concentrate. *J. Food Sci.*, 1994, **6 (59)**, 1216-1218.
- [3] Cho M.J., Howard L.R., Prior R.L., Clark J.R.: Flavonoid glycosides and antioxidant capacity of various blackberry, blueberry and red grape genotypes determined by high-performance liquid chromatography/mass spectrometry. *J. Sci. Food Agric.*, 2004, **13 (84)**, 1771-1782.
- [4] Fiorini M., Barbiroli G., Pifferi P.G.: Effect of pH and temperature changes on the colour of anthocyanins. *J. Commod. Sci.*, 1999, **(38)**, 15-30.
- [5] Gao L., Mazza G.: Quantization and distribution of simple and acylated anthocyanins and other phenolics in blueberries. *J. Food Sci.*, 1994, **5 (59)**, 1057-1059.
- [6] Garzon G.A., Wrolstad R.E.: Comparison of the stability of pelargonidin-based anthocyanins in strawberry juice and concentrate. *J. Food Sci.*, 2002, **4 (67)**, 1288-1299.
- [7] Giusti M.M., Wrolstad R.E.: Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy. In: *Handbook of food analytical chemistry – pigment, colorants, flavors, texture, and bioactive food components*, ed. Wrolstad R.E. John Wiley & Sons Inc., New York 2005, p. F1.2.1-13.
- [8] Goiffon J.P., Mouly P.P., Gaydou E.M.: Anthocyanic pigment determination in red fruit juice, concentrated juice and syrups using liquid chromatography. *Anal. Chim. Acta*, 1999, **1, 2 (382)**, 39-50.
- [9] Horubała A.: Zmiany barwy soków owocowych w procesach technologicznych ich otrzymywania i przechowywania. *Przem. Ferm. Owoc. Warz.*, 1996, **8**, 31-34.
- [10] Ichiyangi T., Oikawa K., Tateyama C., Konisi T.: Acid mediated hydrolysis of blueberry anthocyanins. *Chem. Pharm. Bull.*, 2001, **(49)**, 114-117.
- [11] Kim D.O., Padilla-Zakour O.I.: Jam processing effect on phenolics and antioxidant capacity in anthocyanin-rich fruits: cherry, plum and raspberry. *J. Food Sci.*, 2004, **9 (69)**, S395-S400.
- [12] Lee J., Wrolstad R.E.: Extraction of anthocyanins and polyphenolics from blueberry – processing waste. *J. Food Sci.*, 2004, **7 (69)**, C564-C573.
- [13] Lohachoompol V., Mulholland M., Szrednicki G., Craske J.: Determination of anthocyanins in various cultivars of highbush and rabbiteye blueberries. *Food Chem.*, 2008, **1 (111)**, 249-254.
- [14] Oszmiański J., Sożyński J.: Wpływ warunków otrzymywania oraz przechowywania soku z aronii na związki fenolowe i barwę. *Zesz. Nauk. AR Wrocław, Tech. Żywn.*, 1989, **5 (184)**, 89-100.
- [15] Oszmiański J.: Zachowanie przeciwutleniaczy w czasie produkcji soków i przecierów z jabłek i owoców jagodowych. W: *Przeciwutleniacze w żywności, aspekty zdrowotne, technologiczne, molekularne i analityczne – po red. W. Grajka*. WNT, Warszawa 2007.

- [16] Patras A., Brunon N.P., O'Donnell C., Tiwari B.K.: Effect of thermal processing on anthocyanin stability in foods; mechanisms and kinetics of degradation. *Trends Food Sci. Technol.*, 2010, **1 (21)**, 3-11.
- [17] Rhim J.W.: Kinetics of thermal degradation of anthocyanins pigment solutions driven from red flower cabbage. *Food Sci. Biotechnol.*, 2002, **4 (11)**, 361-364.
- [18] Sadilowa E., Stintzing F.C., Carle R.: Thermal degradation of acylated and nonacylated anthocyanins. *J. Food Sci.*, 2006, **8 (71)**, C504-512.
- [19] Skrede G., Wrolstad R.E., Durst R.: Changes in anthocyanins and polyphenolics during juice processing of highbush blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.). *J. Food Sci.*, 2000, **65, 2**, 357-364.
- [20] Ścibisz I., Mitek M., Malewska J.: Aktywność przeciwutleniająca owoców borówki wysokiej (*Vaccinium corymbosum* L.). *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2003, **2 (10)** Supl., 159-166.
- [21] Ścibisz I., Mitek M.: Aktywność przeciwutleniająca i zawartość związków fenolowych w dżemach otrzymanych z owoców borówki wysokiej (*Vaccinium corymbosum* L.) oraz ich zmiany podczas przechowywania. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2005, **2 (12)** Supl., 204-209.
- [22] Wang W.D., Xu S.Y.: Degradation kinetics of anthocyanins in blackberry juice and concentrate. *J. Food Eng.*, 2007, **(82)**, 271-275.
- [23] Zheng W., Wang S.: Oxygen radical absorbing capacity of phenolics in blueberries, cranberries, chokeberries and lingonberries. *J. Agric. Food Chem.*, 2003, **2 (51)**, 502-509.

#### THERMAL DEGRADATION OF ANTHOCYANINS IN BLUEBERRY FRUIT

##### S u m m a r y

In the paper, the heat stability was assessed of anthocyanins contained in the extracts prepared from blueberry fruit by heating them at 95 °C for 3 hours. In the samples, the following was determined: content of total anthocyanins, polymeric colour fraction, and colour of the extracts analysed. With the use of high-performance liquid chromatography coupled with mass spectrometry (HPLC/ESI-MS), the content of individual anthocyanins was identified and quantified. The heating process caused the total content of anthocyanins in the extracts to drop. The degradation process of anthocyanins went according to the kinetics of the first-order reaction. It was proved that a significant correlation existed between the content of anthocyanins and the L\*value in the extracts analysed. This correlation suggests that the L\*value may be a parameter suitable for quick monitoring the changes in anthocyanins in thermally processed products. In the paper, it was also shown that the individual monomers of anthocyanins had different heat-stability. The galactosides and glucosides were more resistant to heating compared to the containing arabinose.

**Key words:** anthocyanins, highbush blueberry, thermal processing ☒