

ELŻBIETA DŁUŻEWSKA, ARKADIUSZ SZTERK

WPŁYW WYBRANYCH PRZECIWUTLENIACZY NA STABILNOŚĆ BARWY NAPOJÓW BEZALKOHOLOWYCH Z DODATKIEM β -KAROTENU

Streszczenie

Celem pracy było zwiększenie stabilności barwy napojów bezalkoholowych otrzymanych z emulsji napojowych zawierających naturalny β -karoten. Zakres pracy obejmował określenie wpływu rodzaju i ilości przeciwutleniacza na stabilność barwy napojów. Naturalne przeciwutleniacze (kwas L-askorbinowy lub/i (+)-katechinę) dodawano bezpośrednio do napojów w ilości od 100 do 400 mg/l napoju.

Stabilność barwy napojów określano na podstawie wyników testu przechowalniczego, czasu połowicznego rozpadu β -karotenu oraz oznaczenia zawartości karotenoidów przy użyciu HPLC. Stwierdzono, że najefektywniejszym przeciwutleniaczem była (+)-katechina dodana do napojów w ilości 200 mg/l. Kwas L-askorbinowy stabilizował barwę napojów, lecz nie zapobiegł całkowitemu rozkładowi β -karotenu. Barwa napojów z dodatkiem 200 mg/l kwasu L-askorbinowego ulegała ciemnieniu. Jednoczesne zastosowanie (+)-katechiny i kwasu L-askorbinowego nie spowodowało poprawy trwałości barwy napojów w porównaniu z próbkami zawierającymi 200 mg (+)-katechiny.

Słowa kluczowe: napoje, barwa, β -karoten, kwas L-askorbinowy, katechina

Wprowadzenie

Napoje bezalkoholowe o smaku owocowym i zmętnieniu typowym dla naturalnych soków są otrzymywane z emulsji substancji aromatycznych. Emulsje stosowane w przemysłowej produkcji napojów bezalkoholowych należą do emulsji typu olej w wodzie. Produkowane są w formie skoncentrowanej, a następnie rozcieńczane w roztworze cukru lub innej substancji słodzącej w celu otrzymania napoju [29]. W napojach bezalkoholowych emulsje zapewniają zapach, smak, barwę oraz odpowiednie zmętnienie [1]. Typowymi składnikami emulsji napojowej są

aromaty i czynniki obciążające w fazie olejowej oraz woda, emulgatory, kwasy spożywcze, konserwanty w fazie wodnej. W zależności od rodzaju preparatu barwnika może on być dodawany do fazy olejowej lub wodnej [2]. Barwniki naturalne oraz syntetyczne różnią się znacznie właściwościami fizycznymi, a tym samym stabilnością i odpornością na działanie czynników fizycznych i chemicznych. Zanika natomiast podział na barwniki rozpuszczalne w wodzie i w tłuszczach. Stosowanie emulgatorów czy odpowiedniego rozdrobnienia umożliwia otrzymanie barwnika o różnej rozpuszczalności [6].

Jednym z problemów technologicznych przemysłu napojów bezalkoholowych jest zmniejszanie się intensywności zabarwienia napojów w czasie przechowywania. Przyczyną tego zjawiska jest utlenianie się naturalnych barwników [7].

Zwiększenie stabilności naturalnych karotenoidów uzyskuje się przez dodanie przeciwutleniaczy oraz synergentów [10]. Większą odporność karotenoidów na utlenianie można uzyskać dzięki synergistycznemu oddziaływaniu niektórych emulgatorów z naturalnymi przeciwutleniaczami [7].

Barwę napojów może stabilizować dodatek kwasu cytrynowego lub askorbinowego. Kwasy te wykazują działanie przeciwutleniające. Pełnią one również wiele innych ważnych funkcji w napojach m.in. przez obniżanie pH środowiska zapobiegają rozwojowi drobnoustrojów, regulują poziom kwasowości i wzmacniają cechy smakowe napoju [27]. Kwas L-askorbinowy wykazuje zdolność do neutralizacji wielu wolnych rodników oraz tlenu singletowego [13]. Jednak kwas askorbinowy może w czasie obróbki termicznej powodować ciemnienie napojów, a nawet destabilizację barwników [10].

W ostatnich latach coraz większym zainteresowaniem technologów żywności cieszą się ekstrakty z różnych ziół i przypraw. Zawarte w tych ekstraktach związki wykazują silne właściwości przeciwutleniające. Takie właściwości ma również herbata. Zawdzięcza je obecności katechin. Flawonoidy, w tym katechiny, mogą tworzyć kompleksy z jonami metali katalizującymi reakcje utleniania, zapobiegać reakcjom wywołanym przez aktywny atom tlenu, unieczynniać wolne rodniki, hamować aktywność enzymów utleniających [14]. Aktywność przeciwutleniającą katechiny zawdzięczają obecności grup hydroksylowych w pierścieniu benzenowym [12]. Katechiny biorą udział w przerywaniu utleniania różnych związków poprzez oddanie atomu wodoru grupy hydroksylowej i przekształcenie się w rodniki fenoksylove [14, 17]. Właściwości przeciwutleniające (+)-katechiny są zbliżone do właściwości kwasu L-askorbinowego i α -tokoferolu [21] i silniejsze niż niektórych przeciwutleniaczy pochodzących z ziół [18].

Celem pracy było zwiększenie trwałości barwy napojów bezalkoholowych otrzymanych z emulsji napojowych zawierających naturalny β -karoten poprzez

dodatek przeciwutleniaczy oraz porównanie efektywności działania kwasu L-askorbinowego, katechiny i ich mieszaniny.

Materiał i metody badań

Do badań użyto preparatów gumy arabskiej (Valgum i Valspray A), preparatu estryfikowanej kalafonii (Valrosin) firmy Valmar, naturalnego olejku pomarańczowego firmy JAR – Jaskulski Aromaty, kwasu cytrynowego, kwasu L-askorbinowego oraz benzoesu sodu firmy Polskie Odczynniki Chemiczne, Gliwice, (+)-katechinę C1251 firmy Sigma-Aldrich.

Ekstrakt olejowy β -karotenu otrzymywano z marchwi odmiany Karotka. Wyciśnięty sok z marchwi poddawano koagulacji, następnie z koagulatu ekstrahowano β -karoten olejem rzepakowym zgodnie z procedurą przedstawioną w pracy Dłużewskiej i Bednarek [8].

Emulsje napojowe otrzymywano zgodnie z recepturą: aromat (olejek pomarańczowy) – 5%, czynnik obciążający (Valrosin) – 10%, ekstrakt β -karotenu – 5%, guma arabska (Valgum + Valspray 1: 1) – 12%, benzoesan sodu – 0,1%, kwas cytrynowy – 1%, woda destylowana do 100%.

Emulsje otrzymywano stosując homogenizację dwustopniową przy użyciu homogenizatora typu APV 1000, firmy APV. Na pierwszym stopniu homogenizacji stosowano ciśnienie 55 MPa, na drugim 18 MPa.

Napoje otrzymywano przez zdyspergowanie 3 g emulsji w 1 l 5% wodnego roztworu cukru. Napoje zakwaszono 2 M kwasem cytrynowym do pH = 3,5. Do napojów dodawano 100, 200 i 400 mg (+)-katechiny lub 100 i 200 mg kwasu L-askorbinowego lub mieszaninę katechiny i kwasu L-askorbinowego w ilości 200 lub 300 mg na 1 l napoju.

Zawartość β -karotenu oznaczano zgodnie z PN-90 A-75101/12 [24]. Absorbancję napojów rozcieńczonych wodą destylowaną w stosunku 1:10 mierzono przy długości fali 450 nm, przy użyciu spektrofotometru Helios β - Thermo Spectronic.

W celu wyznaczenia czasu połowicznego rozpadu β -karotenu pomiary absorbancji wykonywano przez siedem kolejnych dni prowadzenia testu przechowalniczego i uzyskane wyniki przeliczano na zawartość β -karotenu w napoju. Do matematycznego opisu zależności stężenia β -karotenu od czasu zastosowano logarytmiczny model pierwszego stopnia, który scharakteryzowano zgodnie z równaniem:

$$\ln S = \ln S_0 - k_1 t$$

gdzie t – czas, S – stężenie β -karotenu w czasie t , S_0 – stężenie β -karotenu w czasie t_0 , k_1 – stała prędkości pierwszego rzędu. Połowiczny czas rozpadu β -karotenu wyliczono przy użyciu programu Microsoft Excel, stosując statystyczną metodę regresji.

Karotenoidy rozdzielano przy użyciu HPLC [5, 11, 23]. Ekstrakcję karotenoidów (30 min, temp. $20 \pm 2^\circ\text{C}$) z próbek napojów prowadzono mieszaniną acetonu i heksanu (1: 1, v/v). Do mieszaniny dodawano $100 \mu\text{g/l}$ butylohydroksytoluenu. Po rozdzieleniu faz i osuszeniu bezwodnym siarczanem sodu fazę heksanową odparowywano i przenoszono ilościowo, po przefiltrowaniu roztworu przez filtr teflonowy o porowatości $0,45 \mu\text{m}$, przy użyciu mieszaniny dichlorometanu w metanolu (45: 50), do fiolek o pojemności 2 ml. W przypadku analizy preparatu barwnika pobierano dwie krople ekstraktu β -karotenu ($0,08 \text{ ml}$) i rozpuszczano w mieszaninie dichlorometanu w metanolu. Rozdział prowadzono przy użyciu kolumny Hewlett Packard ODS Hypersil ($100 \text{ mm} \times 4,6 \text{ mm}$, średnica ziaren $5 \mu\text{m}$). Stosowano fazę ruchomą (acetonitryl) o przepływie $0,5 \text{ ml/min}$ oraz detektor UV-Vis SPD – M10AVP firmy Shimadzu. Na szczyt kolumny nanoszono $10 \mu\text{l}$ próbki, detekcję karotenoidów prowadzono przy długości fali $\lambda = 450 \text{ nm}$.

Test przechowalniczy prowadzono przez 12 tygodni w temp. $20 \pm 2^\circ\text{C}$ przy dostępie światła dziennego. Napoje przechowywano w butelkach z PET o pojemności 1 l. Stosowano oznaczenia: (–) – całkowity zanik barwy, (+) – barwa lekko intensywna, (+ +) – barwa średnio intensywna, (+ + +) – barwa intensywna.

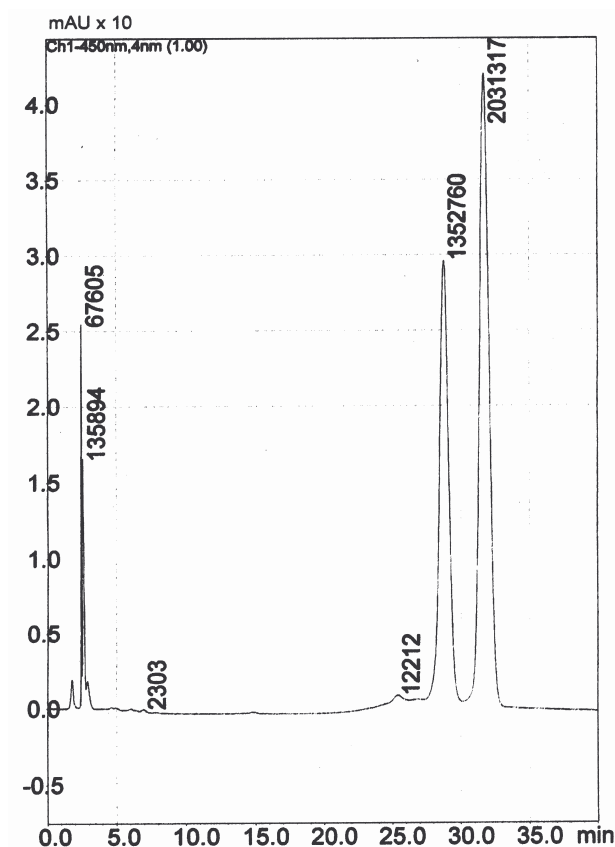
Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej przy użyciu programu komputerowego Statgraphics, Plus Version 5.1, stosując jednoczynnikową analizę wariancji ANOVA oraz wieloczynnikowy test porównawczy. Obliczenia statystyczne prowadzono przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$.

Wyniki i dyskusja

Napoje bezalkoholowe barwiono olejowym ekstraktem β -karotenu otrzymanym z marchwi. Chromatogram karotenoidów preparatu barwnika przy długości fali $\lambda = 450 \text{ nm}$ przedstawiono na rys. 1. W preparacie barwnika stwierdzono obecność α - i β -karotenu. Wymienionym karotenoidom odpowiadają piki uzyskane w 29. i 33. min analizy. Potwierdzeniem tego stwierdzenia jest porównanie widma obu pików w świetle widzialnym (rys. 2) z widmami przedstawionymi przez Rodriguez-Amaya [25]. Stosunek zawartości α - i β -karotenu w marchwi zależy od odmiany oraz wielu czynników środowiskowych i wynosi średnio 1: 2 [25]. Otrzymany preparat charakteryzował się stosunkiem zawartości izomeru α do β 1: 1,5. Prawdopodobnie mniejsza zawartość β -karotenu w preparacie barwnika niż w świeżej marchwi spowodowana była przekształceniem się, w procesie otrzymywania preparatu, formy β w bardziej stabilną formę α -karotenu.

Biorąc pod uwagę stosunkowo niską stabilność naturalnego β -karotenu [4, 8, 26] podjęto próbę zwiększenia trwałości barwy napojów poprzez dodatek kwasu L-askorbinowego, (+)-katechiny lub mieszaniny wymienionych przeciwutleniaczy.

Stwierdzono zmniejszenie zawartości karotenoidów w czasie przechowywania napojów zarówno w przypadku próbek napojów z dodatkiem, jak i bez dodatku kwasu L-askorbinowego (rys. 3 i 5). Jednak już w pierwszym dniu pomiarów zauważono



Rys. 1. Chromatogram HPLC karotenoidów zawartych w ekstrakcie β -karotenu.

Fig. 1. Carotenoid HPLC profile of β -carotene extract.

korzystny wpływ dodatku kwasu L-askorbinowego na stabilność α - i β -karotenu. Zawartość obu form karotenoidów była większa w napojach z dodatkiem kwasu. Napoje w procesie otrzymywania są intensywnie napowietrzane, gdy emulsja napojowa mieszana jest z roztworem cukru. Destrukcyjne oddziaływanie na karotenoidy tak wprowadzonego do napojów tlenu zostało znacznie ograniczone na skutek dodatku kwasu L-askorbinowego. W próbkach napojów bez dodatku kwasu