

ARKADIUSZ SZTERK, PIOTR PAWEŁ LEWICKI

BADANIE STABILNOŚCI β -KAROTENU NA NOŚNIKACH STAŁYCH

Streszczenie

Naturalne dodatki do żywności, takie jak barwniki, zyskują coraz większe grono zwolenników wśród producentów i konsumentów żywności. Dzieje się tak z powodu rosnącej wiedzy na temat dodatków do żywności, zwłaszcza tych naturalnych. β -karoten wykazuje wrażliwość na światło, temperaturę i czynniki utleniające. W celu zwiększenia trwałości tego barwnika podejmowane są próby stosowania naturalnych przeciwutleniaczy, zamykania produktów w specjalnych opakowaniach np. z atmosferą gazów obojętnych, nieprzezroczystych i inne. Stosuje się różnego rodzaju zabiegi technologiczne w celu zapobiegania degradacji barwnika podczas procesu produkcyjnego.

W pracy podjęto próbę zaadsorbowania i osadzenia β -karotenu na różnych nośnikach celem zwiększenia jego stabilności oksydacyjnej.

Proces sorpcji badano stosując metodę spektrofotometryczną. Oznaczano stężenie β -karotenu w roztworze przed oraz po procesie sorpcji. Nie stwierdzono różnic w stężeniach β -karotenu, co dowodzi, że nie ma on zdolności sorpcyjnych na badanych celulozach i skrobi. Podjęto więc próbę osadzenia barwnika na wybranych celulozach i skrobi. Do roztworu β -karotenu wprowadzano zawsze stałą ilość odpowiedniego nośnika, a następnie odparowywano rozpuszczalnik, stosując destylację pod próżnią. Karotenoidy osadzone na nośnikach przenoszono do butelek i poddawano procesowi kondycjonowania w suszarce próżniowej. Badano stężenie β -karotenu na tych nośnikach metodą spektrofotometryczną w ciągu dwóch tygodni. Próbkę przechowywano w eksykatorach z H_2O ($a_w = 1$), $MgCl_2$ ($a_w = 0,329$) oraz $CaCl_2$ ($a_w = 0$) przy swobodnym dostępie światła, tlenu i w temperaturze pokojowej. Stwierdzono korzystny wpływ wody na stabilność β -karotenu osadzonego na różnych nośnikach. Ze wzrostem aktywności wody środowiska wzrastała stabilność barwy. Jednocześnie stwierdzono, że rodzaj nośnika odgrywa istotną rolę w szybkości rozpadu β -karotenu. Wpływ rodzaju nośnika był statystycznie istotny przy $a_w = 1$. Największą stabilność β -karotenu uzyskano przy użyciu celulozy mikrokrystalicznej oraz różnych błonników pszennych. β -karoten ulegał rozpadowi najszybciej po osadzeniu go na skrobi ziemniaczanej.

Słowa kluczowe: β -karoten, aktywność wody, stabilność barwy

Wstęp

β -karoten jest jednym z tych barwników, który nadaje warzywom i owocom barwę od żółtej do pomarańczowej. Powszechnie występuje w świecie roślin i zwierząt [13].

β -karoten jest niezbędny do prawidłowego funkcjonowania organizmów ssaków. Poświęcono wiele prac fotofizycznym, fotochemicznym, biochemicznym i przeciwtleniającym właściwościom karotenoidów. β -karoten jest najaktywniejszą prowitaminą witaminy A [13]. Jest nierozpuszczalny w wodzie, ale rozpuszcza się dobrze w rozpuszczalnikach niepolarnych lub mało polarnych [13]. Bardzo łatwo ulega utlenieniu pod wpływem tlenu atmosferycznego [6, 19]. Szybkość rozpadu β -karotenu zależy od wielu czynników. Najważniejsze to: obecność tlenu, dostępność światła [4, 26], temperatura przechowywania [6, 4, 26], obecność rodników [6], proces technologiczny otrzymywania barwnika [21], rodzaj zastosowanego nośnika [21, 25] oraz zawartość wody w środowisku podczas przechowywania preparatów β -karotenu [25]. W latach 70. XX w. badano dość intensywnie wpływ wody na stabilność oksydacyjną lipidów. Duża aktywność wody podczas przechowywania różnych lipidów, w tym olejów roślinnych i rybnych, przyczyniała się do wydłużenia ich stabilności oksydacyjnej [11, 10, 2].

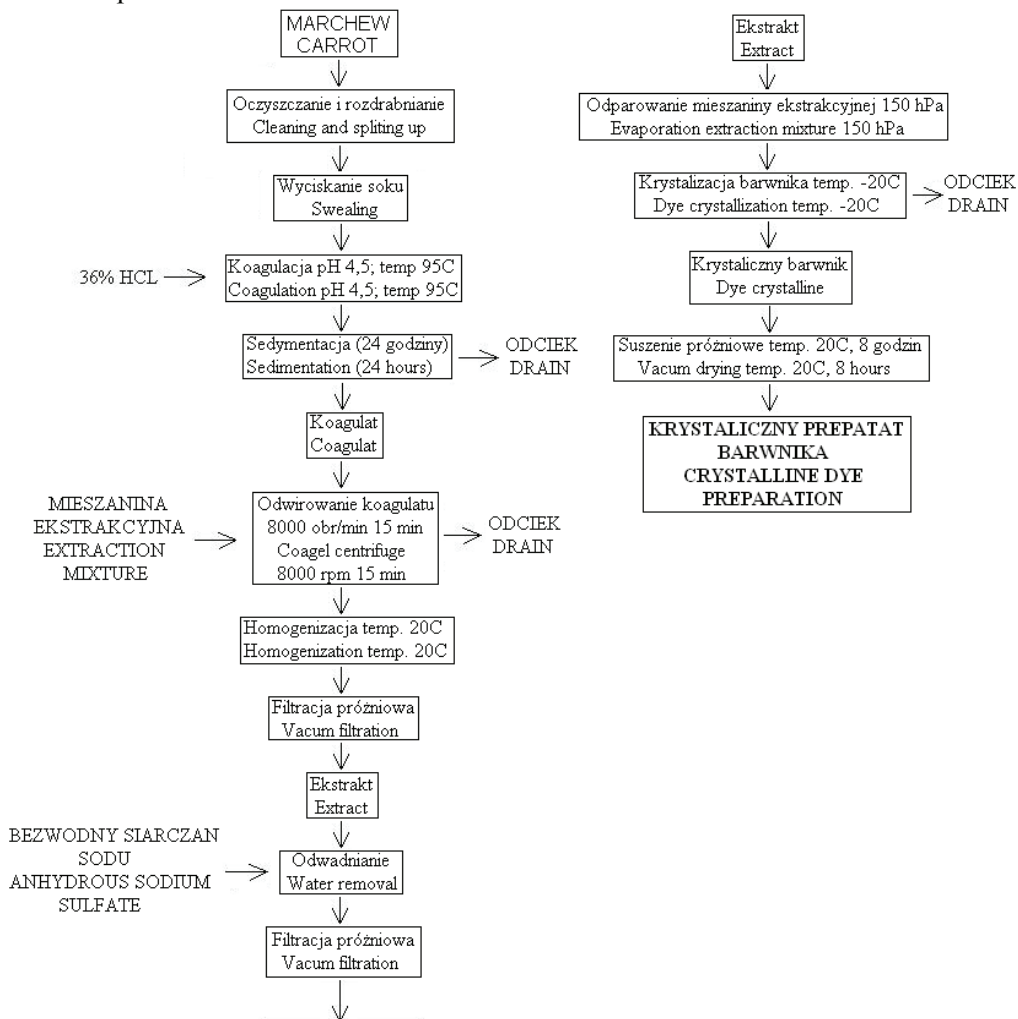
Na podstawie przesłanek o wpływie a_w na stabilność oksydacyjną lipidów celem pracy było określenie wpływu a_w na stabilność β -karotenu osadzonego na różnych nośnikach spożywczych.

Materiały i metody badań

Do badań użyto celulozy mikrokrystalicznej firmy MERCK, błonnik celulozowy PF-90, błonnik pszenny WF-30, błonnik pszenny WF-90, błonnik pszenny WF-200 oraz skrobię ziemniaczaną firmy Libra Polska.

Preparat β -karotenu otrzymywano z marchwi odmiany karotka. Wyciskano sok z marchwi przy użyciu domowej sokowirówki, następnie poddawano go koagulacji stężonym kwasem solnym, podgrzewano do temp. ok. 95°C. Po tym procesie prowadzono sedymentację w temperaturze bliskiej 0°C. Koagulat wirowano w wirówce laboratoryjnej a, następnie ekstarhowano z niego β -karoten mieszaniną ekstrakcyjną eter naftowy : aceton 1 : 1 v/v. Otrzymany ekstrakt poddawano filtracji próżniowej i odwadnianiu chemicznemu. Mieszaninę ekstrakcyjną odparowywano pod próżnią, stosując laboratoryjną wyparkę próżniową do nieznacznej objętości próbki. Następnie krystalizowano β -karoten w temp. -20°C. Kryształki β -karotenu oddzielano na sączku bibułowym i suszono w laboratoryjnej suszarce próżniowej. Preparat barwnika przechowywano w temp -20°C w brązowych szczelnie zamkniętych buteleczkach szklanych. Schemat technologiczny przedstawiono na rys 1.

Roztwór β -karotenu otrzymywano przez rozpuszczenie 500 mg barwnika w 1 dm³ mieszaniny eter naftowy : aceton 1 : 1 v/v. Roztwór przechowywano max. 2 tygodnie w temp -20°C.



Rys. 1. Schemat technologiczny otrzymywania preparatu β -karotenu.

Fig. 1. Technological process preparing of β -karotene preparation.

Sorpcję β -karotenu prowadzono na wyżej wymienionych nośnikach stałych. Do kolb płaskodennych ze szlifem o pojemności 250 cm³ wprowadzono po 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 oraz 3,0 g odpowiedniego adsorbentu. Do każdej kolby z adsorbentem dodawano po 20 cm³ roztworu β -karotenu. Kolby podłączano do chłodziń. Sorpcję intensyfikowano poprzez intensywne mieszanie na maksymalnie najwyższych obrotach, jakie

uzyskano w laboratoryjnym mieszadle magnetycznym. Proces prowadzono przez 30 min. Po 30 min wyłączano mieszadło i pozostawiano próbki na 10 min w celu sedimentacji cząstek stałych. Pobierano 0,5 cm³ klarownego roztworu β -karotenu do kolby o pojemności 50 cm³ i uzupełniano do kreski. Oznaczano zawartość β -karotenu metodą spektrofotometryczną [4] przed i po procesie sorpcji, a z różnicy określano ilość zaadsorbowanego barwnika na nośniku stałym.

Osadzanie β -karotenu prowadzono na tych samych nośnikach, stosując następujący proces. Do kolb płaskodennych ze szlifem o pojemności 250 cm³ wprowadzano po 10 g odpowiedniego nośnika stałego, a następnie dodawano po 50 cm³ roztworu β -karotenu (500 mg/dm³). Wprowadzano magnetyczny element mieszający do każdej z kolb. Po zakorkowaniu kolb prowadzono mieszanie około 10 min w ciemnym miejscu w temp. pokojowej (20 \pm 3°C). Zawartość kolb ilościowo przenoszono do wyparki próżniowej i odparowywano rozpuszczalnik pod ciśnieniem 150 hPa. Proszek karotenoidowy przenoszono do butelek o pojemności 50 cm³ i umieszczano je w laboratoryjnej suszarce próżniowej celem całkowitego usunięcia rozpuszczalnika (kondycjonowanie). Suszenie prowadzono w temp. pokojowej (20 \pm 3°C) w ciągu ~8 godz. Po kondycjonowaniu butelki umieszczano w ekzykatorach zawierających CaCl₂ ($a_w \sim 0$), MgCl₂ ($a_w = 0,329$) oraz H₂O ($a_w = 1$). W ekzykatorze z wodą dodatkowo umieszczono tymol, aby zapobiec ewentualnemu pleśnieniu próbek. Próbki przechowywano przez 12 dni, mierząc stężenie β -karotenu metodą spektrofotometryczną [4] co 2 dni.

Krzywą wzorcową do wyznaczenia stężenia β -karotenu sporządzono stosując otrzymany krystaliczny β -karoten. Sporządzono roztwory ze znaną ilością barwnika tak, aby absorbancja tych roztworów była w granicach 0,055 – 0,980. Uzyskano następujące równanie $y = 0,174x + 0,0099$; y – wartość absorbancji w przedziale 0,055 – 0,980, x – stężenie barwnika w $\mu\text{g}/\text{cm}^3$.

Wyznaczenie porowatości polegało na zmierzeniu całkowitej objętości nośnika oraz objętości nośnika bez przestrzeni wolnej. Do wyznaczenia objętości nośnika bez przestrzeni wolnych zastosowano wykalibrowany cylinder oraz urządzenie ubijające nośnik w cylindrze. Ubijanie prowadzono z częstotliwością 3 Hz do momentu osiągnięcia 1000 uderzeń. Porowatość względną obliczano ze wzoru: $\varepsilon = V_c/V_n$, w którym ε – porowatość względna V_c – objętość całkowita (przed ubiciem – 200 cm³) V_n – objętość nośnika (po ubiciu).

Czas połowicznego rozpadu wyliczano na podstawie równania regresji obliczono w programie statystycznym Statgraphics 4.1. Równanie opisujące rozpad barwnika ma postać $y = at + b$, gdzie y – to stężenie β -karotenu wyrażone w mg/g proszku, t – czas przechowywania (dni). Czas połowicznego rozpadu barwnika obliczano podstawiając za y połowę zawartości początkowej β -karotenu. Obliczenie stałej szybkości reakcji K rozpadu β -karotenu przeprowadzono stosując następujące równanie: $K = (CA_0 - CA)/T$,

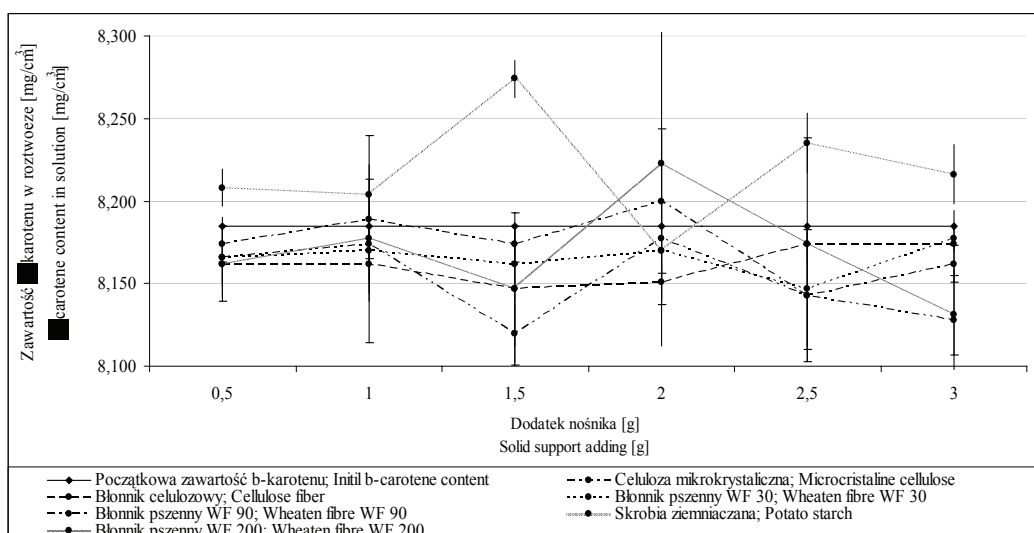
gdzie K – stała szybkości rozpadu β -karotenu [mg/dzień], CA_0 i CA – początkowa i końcowa zawartość β -karotenu, T – czas przechowywania próbek (12 dni).

Analizę statystyczną wyników prowadzono przy użyciu programu statystycznego Statgraphics (Statistical Graphics Corporations), stosując wieloczynnikową analizę wariancji (multi-factor ANOVA), obliczając funkcję regresji w celu wyznaczenia czasu połowicznego rozpadu β -karotenu oraz wieloczynnikowy test porównawczy (multiple – sample comparison test). Opracowanie statystyczne zostało przedstawione w tabelach za pomocą indeksów literowych oraz na wykresach za pomocą przedziałów graficznych. Każda litera jest przyporządkowana jednej grupie homogennej. Badania wykonywano w 3 powtórzeniach. Wyniki w poszczególnych grupach homogennych nie różnią się od siebie przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$.

Wyniki i dyskusja

Na wybranych nośnikach spożywczych badano właściwości sorpcyjne β -karotenu. Wyniki przedstawiono na rys. 2. oraz w tab. 1.

Na rys. 2. przedstawiono krzywe obrazujące zmiany stężenia β -karotenu w roztworze przy zastosowaniu różnych nośników i ich ilości. W tab. 1. zamieszczono stężenia β -karotenu w roztworze po procesie sorpcji i przeprowadzono analizę statystyczną (wieloczynnikową analizę wariancji) w celu zbadania, czy rodzaj nośnika i jego ilość ma wpływ na proces sorpcji barwnika na wybranych sorbentach.



Rys. 2. Sorpcja β -karotenu na różnych nośnikach spożywczych.

Fig. 2. Sorption of β -carotene on various solid food supports.

Z przeprowadzonych badań wynika, że żaden z powyższych nośników nie był dobrym adsorbentem w stosunku do β -karotenu. Stężenie barwnika w roztworze statystycznie nie uległo zmianie lub zmieniło się bardzo nieznacznie. Ogólnie można stwierdzić, że β -karoten nie uległa sorpcji na tych nośnikach (tab. 1. i rys. 2.).

Tabela 1

Wpływ rodzaju nośnika oraz jego ilości na sorpcję β -karotenu z roztworu.

Influence of different solid supports and their amounts on β -carotene sorption from solution.

Dodatek nośnika Solid suport adding [g]	Początkowa zawartość β -karotenu w roztworze przed sorpcją Initial β -carotene content in solution before sorption [mg/cm ³]	Rodzaj nośnika i zawartość β -karotenu w roztworze po procesie sorpcji Kind of solid support and β -carotene content in solution after sorption [mg/cm ³]					
		CMC ^a	PF-90 ^a	WF-30 ^a	WF-90 ^a	WF-200 ^a	S ^b
0,5 ^{ab}	8,185	8,174	8,162	8,166	8,166	8,162	8,208
1,0 ^b	8,185	8,189	8,162	8,170	8,174	8,177	8,204
1,5 ^a	8,185	8,174	8,147	8,162	8,120	8,147	8,274
2,0 ^b	8,185	8,200	8,151	8,170	8,177	8,223	8,170
2,5 ^{ab}	8,185	8,143	8,174	8,147	8,143	8,174	8,235
3,0 ^{ab}	8,185	8,162	8,174	8,177	8,128	8,131	8,216

CMC: celuloza mikrokrystaliczna / Microcrystalline cellulose, PF – 90: błonnik celulozowy / Cellulose fiber $\phi < 90 \mu\text{m}$, WF – 30: błonnik pszenny / Wheaten fibre $\phi < 30 \mu\text{m}$, WF – 90: błonnik pszenny / Wheaten fibre $\phi < 90 \mu\text{m}$, WF – 200: błonnik pszenny / Wheaten fibre $\phi < 200 \mu\text{m}$, S: skrobia ziemniaczana / Potato starch;

a – b: wartości średnie oznaczone różnymi indeksami różnią się między sobą statystycznie istotnie ($\alpha = 0,05$),

a – b: mean values denoted by the different indices differ statistically significantly from each other ($\alpha = 0.05$).

Uzyskane wyniki są zgodne z danymi literaturowymi, według których celuloza i skrobia mają zdolność adsorbowania na swojej powierzchni związków polarnych np. aminokwasów, oraz że nie adsorbują się na ich powierzchni związki apolarne [20].

Ze względu na to, że β -karoten nie uległ sorpcji na badanych celulozach i skrobi, podjęto próbę osadzenia go na tych samych nośnikach, których używano do badania procesu sorpcji.

W tab. 2. przedstawiono czas połowicznego zaniku barwnika oraz szybkości reakcji rozpadu β -karotenu z uwzględnieniem poszczególnych a_w oraz nośników. Za-

mieszczono średnią szybkość reakcji dla danej a_w w celu uwidocznienia, jak a_w wpływa na średnią szybkość reakcji.

Na podstawie wyników zamieszczonych w tab. 2. stwierdzono, że aktywność wody powyżej $a_w = 0,329$ w sposób statystycznie istotny wpłynęła na stabilność oksydacyjną β -karotenu oraz na szybkość jego rozpadu. Stwierdzono również, że aktywność wody w przedziale $0,0-0,329$ praktycznie nie wpływała na stabilność β -karotenu. Barwnik wykazywał największą trwałość, a tym samym najwolniej uległ rozpadowi, przy aktywności wody $a_w = 1$. Zmniejszanie aktywności wody przyczyniło się do zmniejszenia stabilności β -karotenu, a tym samym do zwiększenia względnej szybkości jego rozpadu. Maksimum osiągnięto przy $a_w \sim 0$ i $a_w = 0,329$.

Uzyskane wyniki są częściowo zgodne z danymi literaturowymi. Bórquez i wsp. [2] podają, że ze wzrostem aktywności wody wzrasta stabilność oksydacyjna oleju rybnego.

Labuza i Chou [12] przeprowadzili badania polegające na osadzeniu na celulozie linoleinianu z dodatkiem jonu metalu, który przyspieszał proces utleniania. Stwierdzili, że wzrost aktywności wody działał przeciwutleniająco. Retinol (witamina A) osadzony na celulozie i przechowywany przy różnych a_w wykazywał wzrost stabilności ze spadkiem a_w [16]. Badania Haralampu i Karela [8] oraz Ramakrishmana i Prancisa [9] dowiodły, że a_w w przedziale $0,4-0,75$ nie przyczynia się do wzrostu stabilności ani nie działa przyspieszająco na rozpad β -karotenu w słodkich ziemniakach oraz osadzonego na celulozie. Z kolei stabilność β -karotenu w suszonych owocach jest największa przy $a_w = 0,22-0,33$.

Ze wzrostem a_w obserwowano zmniejszenie stabilności barwnika. Jednocześnie spowolnieniu ulegały reakcje nieenzymatycznego brunatnienia [1].

Na podstawie wyników badań stwierdzono, że zwiększanie aktywności wody ($a_w = 0,3$) znacząco przyczyniło się do wzrostu stabilności barwnika osadzonego na różnych nośnikach spożywczych. Przewodzący działanie wody może być spowodowane [12]:

- a) utrudnieniem dyfuzji tlenu do miejsc reakcji,
- b) zmniejszeniem stężenia jonów metali (efekt rozcieńczenia),
- c) wiązaniem produktów pośrednich autooksydacji,
- d) przyspieszeniem tych reakcji, których produkty mają właściwości przeciwutleniające np. w procesie ciemnienia nieenzymatycznego powstają produkty mające właściwości przeciwutleniające,
- e) możliwością tworzenia wiązań wodorowych przez wodę, która może się wiązać z grupami wodorotlenowymi mało stabilnych związków, opóźniając powstawanie rodników wodorotlenowych.

Tabela 2

Czas połowicznego rozpadu oraz szybkość rozpadu β -karotenu w zależności od aktywności wody (a_w), rodzaju nośnika i porowatości względnej złoża

Water activity, kind of solid support and relative porosity on half-life time and rate of β -carotene degradation.

Rodzaj nośnika Kind of solid support	Równanie rozpadu Degradation equation	Czas połowicznego zaniku [dni] Half-time of degradation [days]	Stała szybkości reakcji [K=mg/dzień] Reaction speed constant [K=mg/day]	Względna porowatość złoża [ϵ] Relative solid porosity
$a_w \sim 1^a$ eksykator z H_2O / $a_w \sim 1^a$ exiccator with H_2O				
Celuloza mikrokrystaliczna Microcristaline cellulose	$Y = 2,035-0,05X$	21 ^k	0,047	0,25
Błonnik celulozowy Cellulose fibre	$Y = 1,905-0,05X$	19 ^j	0,049	0,31
Błonnik pszenny WF 30 Wheaten fibre WF30	$Y = 1,999-0,06X$	16 ⁱ	0,058	0,34
Błonnik pszenny WF 90 Wheaten fibre WF 90	$Y = 1,945-0,07X$	14 ^h	0,060	0,36
Błonnik pszenny WF 200 Wheaten fibre WF 200	$Y = 1,999-0,06X$	17 ^e	0,050	0,35
Skrobia ziemniaczana Potato starch	$Y = 1,119-0,04X$	13 ^g	0,038	0,12
Średnio 0,050 ^a				
$a_w \sim 0,3^b$ eksykator z $MgCl_2$ / $a_w \sim 0,3^b$ exiccator with $MgCl_2$				
Celuloza mikrokrystaliczna Microcristaline cellulose	$Y = 1,980-0,09X$	11 ^{ef}	0,085	0,25
Błonnik celulozowy Cellulose fibre	$Y = 1,985-0,09X$	11 ^{ef}	0,084	0,31
Błonnik pszenny WF 30 Wheaten fibre WF30	$Y = 2,075-0,08X$	13 ^g	0,074	0,34
Błonnik pszenny WF 90 Wheaten fibre WF 90	$Y = 2,032-0,12X$	9 ^{bc}	0,11	0,36
Błonnik pszenny WF 200 Wheaten fibre WF 200	$Y = 2,215-0,11X$	11 ^{ef}	0,10	0,35
Skrobia ziemniaczana Potato starch	$Y = 1,643-0,08X$	11 ^{ef}	0,078	0,12
Średnio 0,090 ^b				
$a_w \sim 0^c$ eksykator z $CaCl_2$ / $a_w \sim 0^c$ exiccator with $CaCl_2$				
Celuloza mikrokrystaliczna Microcristaline cellulose	$Y = 2,053-0,11X$	10 ^{de}	0,10	0,25

Błonnik celulozowy Cellulose fibre	$Y = 2,003-0,11X$	10 ^{de}	0,10	0,31
Błonnik pszeniczny WF 30 Wheaten fibre WF30	$Y = 2,210-0,12X$	10 ^{de}	0,10	0,34
Błonnik pszeniczny WF 90 Wheaten fibre WF 90	$Y = 2,052-0,13X$	9 ^b	0,11	0,36
Błonnik pszeniczny WF 200 Wheaten fibre WF 200	$Y = 2,215-0,11X$	10 ^{cd}	0,10	0,35
Skrobia ziemniaczana Potato starch	$Y = 1,763-0,12X$	8 ^a	0,11	0,12
Średnio 0,10 ^b				

Objaśnienia: / Explanatory notes:

a - k – wartości średnie oznaczone różnymi indeksami różnią się między sobą statystycznie istotnie ($\alpha = 0,05$),

a – k – mean values denoted by the different indices differ statistically significantly from each other ($\alpha = 0.05$).

Celuloza i skrobia występują w postaci krystaliczno-amorficznej. Jest to układ dwufazowy, w którym jedną fazę stanowi substancja krystaliczna, a drugą bezpostaciowa (amorficzna) [16]. W przypadku zwiększania aktywności wody następuje pewna dekompozycja monopolimerów. Zmniejsza się udział fazy amorficznej [18]. Długie bezpostaciowe odcinki monopolimerów pod wpływem wody ulegają ruchom, odkrywając obszary hydrofilowe i hydrofobowe [18]. W idealnych warunkach zwijają się, tworząc zwoje przypominające helisy [23]. Wnętrze helisy jest hydrofobowe, a zewnętrzna część hydrofilowa. Jest ona otoczona cząsteczkami wody połączonymi wiązaniami wodorowymi z grupami hydroksylowymi celulozy lub skrobi [23]. Konsekwencją takich przemian może być sytuacja, w której β -karoten jako związek hydrofobowy będzie wpasowywał się w obszary hydrofobowe. Otoczy się łańcuchami monopolimerów celulozy bądź skrobi. Może to w jakiś sposób tłumaczyć wpływ a_w na stabilność barwnika w środowisku przy $a_w = 1$. Wpływ wody w przedziale $a_w = 0-0,329$ był niewielki na zwiększenie stabilności β -karotenu (tab. 2.). Można przypuszczać, że ruchy tych łańcuchów przy małej zawartości wody w środowisku były niewielkie. Nie nastąpiło wystarczające odkrycie obszarów hydrofobowych. W efekcie stwierdzono brak wpływu nośnika na stabilność β -karotenu w tym przedziale a_w .

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że rodzaj nośnika statystycznie istotnie wpłynął na szybkość rozpadu β -karotenu. Najsilniejszy wpływ nośników występował przy $a_w = 1$, natomiast przy $a_w = 0,329$ i $a_w = 0$ nie było wpływu lub był on niewielki. Z badań wynika, że na stabilność wpływa również porowatość złoża.

W przypadku $a_w = 0,329$ oraz $a_w = 0$ czas połowicznego zaniku β -karotenu oraz szybkość jego rozpadu statystycznie nie zależały od rodzaju nośnika. Jest to prawdopo-

dobnie związane z właściwościami fizykochemicznymi i składem chemicznym poszczególnych błonników i skrobi.

Tak, jak pisano wyżej, zwiększanie a_w powoduje ruchy bezpostaciowych fragmentów celulozy i skrobi. Celuloza ma mniejszy udział fazy amorficznej niż skrobia [22, 23]. Mimo to stabilność barwnika przy $a_w = 1$ jest większa na celulozie. Może to być spowodowane przemianami konformacyjnymi łańcuchów celulozy. Tworzą się specyficzne struktury przestrzenne. Prawdopodobnie β -karoten lepiej pasuje do struktur przestrzennych celulozy niż skrobi. Konsekwencją jest większa stabilność barwnika osadzonego na celulozie.

Wpływ nośników na stabilność β -karotenu można również częściowo wytłumaczyć budową chemiczną celulozy i skrobi. Skrobia jest bardziej polarna od celulozy [7, 22, 24]. Świadczą o tym: obecność dodatkowych grup fosforanowych w skrobi [17], zawartość wody związanej fizycznie, której jest zdecydowanie więcej w przypadku skrobi [14], obecność większej liczby centrów hydrofilowych. Konsekwencją jest silniejsza sorpcja wody przez skrobię niż przez celulozę [3, 5, 15, 18, 27,]. Na tej podstawie można przypuszczać, że stabilność β -karotenu osadzonego na celulozie będzie większa niż na skrobi, potwierdzają to wyniki doświadczenia.

Podobne efekty mogą występować w przypadku osadzenia barwnika na błonnikach używanych w doświadczeniu, które składają się w znacznej części z celulozy. Błonnik to grupa związków o charakterze polisacharydowym (celuloza, hemiceluloza, pektyny) i niepolisacharydowym (gumy). Jest elementem strukturalnym błon komórkowych [23]. Ze względu na to właściwości błonnika będą inne niż czystej celulozy. Można się spodziewać, że obecność innych składników w błonniku będzie zwiększać udział fazy bezpostaciowej oraz podnosić jego polarność - wskazuje na to obecność pektyn. Stabilność barwnika osadzonego na błonnikach jest mniejsza od celulozy, ale większa od skrobi. Większa a_w powoduje reorganizację włókien błonnika, podobnie jak w celulozie czy skrobi. Odkrywane są miejsca niepolarne, w które może wpasowywać się β -karoten. Liczba tych miejsc hydrofobowych może być mniejsza niż w przypadku celulozy mikrokrystalicznej. Cząsteczki β -karotenu mogą nie pasować do powstających przestrzeni hydrofobowych. Rezultatem jest mniejsza stabilność β -karotenu osadzonego na błonnikach niż na celulozie mikrokrystalicznej, ale większa niż na skrobi.

W pracy badano porowatość złoża, która była inna w przypadku różnych nośników (tab. 2.). Największą stabilność barwy uzyskano, gdy β -karoten osadzono na celulozie mikrokrystalicznej w $a_w = 1$. Czas połowicznego zaniku wynosił 21 dni, a porowatość złoża wynosiła 0,25. W przypadku błonnika pszennego WF-90 czas wynosił już tylko 14 dni, porowatość złoża 0,36. W przypadku błonnika celulozowego PF-90 czas połowicznego zaniku wynosił 19 dni, a porowatość 0,31. Czas połowicznego zaniku barwnika osadzonego na skrobi wynosił 13 dni. Z badań wynika, że ze wzrostem

porowatości złoza następowało przyspieszenie utleniania barwnika. Duża porowatość to duże wolne przestrzenie w złożu nośnika, w którym znajduje się tlen. Tlen działa utleniająco na β -karoten i powoduje jego niszczenie. Porowatość złoza związana jest ze średnicą lub długością włókien oraz kształtem włókien. Im wymiary są większe i cząstki mniej kształtne tym większa porowatość złoza występuje. Może następować intensyfikowanie procesu utleniania.

Reasumując można powiedzieć, że β -karoten wykazuje największą stabilność na nośniku o najmniejszej polarności, porowatości złoza oraz wysokiej aktywności wody.

Wnioski

1. β -karoten nie ulega sorpcji na stosowanych w doświadczeniu nośnikach spożywczych tj. celulozie mikrokrystalicznej, błonniku celulozowym PF-90, błonniku pszennym WF-30, błonniku pszennym WF-90, błonniku pszennym WF-200 oraz skrobi ziemniaczanej.
2. Stabilność β -karotenu osadzonego na różnych nośnikach spożywczych silnie zależy od aktywności wody w otaczającym środowisku. Największą stabilność barwnik uzyskuje przy $a_w > 0,329$.
3. Stabilność β -karotenu zależy od rodzaju nośnika, na którym został osadzony przy $a_w = 1$. Przy $a_w = 0,329$ oraz $a_w = 0$ nie zauważono wpływu nośnika na stabilność barwnika.
4. Stabilność β -karotenu na nośnikach można uszeregować następująco: celuloza mikrokrystaliczna > błonnik celulozowy > błonnik pszenny WF 200 > Błonnik pszenny WF 30 > błonnik pszenny WF 90 > skrobia ziemniaczana.

Praca była prezentowana podczas XII Ogólnopolskiej Sesji Sekcji Młodej Kadry Naukowej PTTŻ, Lublin, 23–24 maja 2007 r.

Literatura

- [1] Arya S. S., Natesan V., Vijayaraghavan P. K.: Stability of carotenoids in freeze dried papaya (*Carica papaya*). J. Food Technol., 1983, **18**, 177-181.
- [2] Bórquez R., Koller W-D., Wolf W., Spieb W. E. L.: Stability of n-3 fatty acids of fish protein concentrate during drying and storage. Lebensm. Wiss. U. Technol., 1997, **30**, 508-512.
- [3] Chirkova J., Andersons B., Anderson I.: Determination of standard isotherms of sorption of some vapors with cellulose. J. Coll. Inter. Sci., 2004, **276**, 284-289.
- [4] Cinar I.: Carotenoid pigment loss of freeze-dried plant samples under different storage conditions. Lebensm.-Wiss. U-Technol., 2004, **37**, 363-367.
- [5] Czepirski L., Komorowska-Czepirska E., Szymońska J.: Fiting of different models for water vapour sorption on potato starch granules. Applied Surface Science. 2002, **196**, 150-153.

- [6] Doering W., Cotieiou-Leventis C., Roth W. R.: Thermal interconversions among 15-cis-, 13-cis-, and all-trans- β -carotene: kinetics, Arrhenius parameters, thermochemistry of all-trans- β -carotene. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 2747-2757.
- [7] Fischer K., Spange S., Fischer S., Bellmann C., Adams J.: Probing the surface polarity of native celluloses using genuine solvatochromic dyes. *Cellulose*. 2002, **9**, 31-40.
- [8] Haralampu S. G., Karel M.: Kinetic models for moisture dependence of ascorbic acid and β -carotene degradation in dehydrated sweet potato. *J. Food Sci.*, 1983, **48**, 1972-1973.
- [9] Krishnan T., Francis F. J.: Stability of carotenoids in model aqueous systems. *J. Food Quality*, 1979, **2**, 177-89.
- [10] Labuza T. P., Chou H. E.: Decrease of linoleate oxidation rate due to water at intermediate water activity. *J. Food Sci.*, 1974, **39**, 112-113.
- [11] Labuza T. P., Tsuyuki H., Karel M.: Kinetics of linoleate oxidation in model system. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1966, **46**, 409-416.
- [12] Labuza T. P.: Kinetics of lipid oxidation in foods. *Crit. Rev. Food Technol.*, 1971, **2**, 335-405.
- [13] Laughlin R. G., Bunke G. M., Eads C. D., Laiding W. D., Shelley J. C.: Preparation and physical characterization of pure β -carotene. *Chemistry and Physics of Lipids* 2001, **115**, 63-76 za Bauernfiend J. C.: Carotenoids as colorants and vitamin A precursors. Academic Press, New York 1981, pp. 1-318, 835-836.
- [14] Lewicki P. P.: Raoult's law based food water sorption isotherm. *J. Food Eng.*, 2000, **43**, 31-40.
- [15] Lewicki P. P.: Water sorption isotherms and their estimation in food model mechanical mixtures. *J. Food Eng.*, 1997, **32**, 47-68.
- [16] Manan F., Baines A., Stone J., Ryley J.: The kinetics of the loss of all-trans retinol at low and intermediate water activity in air in the dark. *Food Chemistry*, 1995, **52**, 267-243.
- [17] McPherson A. E., Jane J.: Comparison of waxy potato with other root and tuber starches. *Carbohydrate Polymers*, 1999, **40**, 57-70.
- [18] Mhraryan A., Liagostera A. P., Karmhag R., Stromme M., Ek R.: Moisture sorption by cellulose powders of varying crystallinity. *Int. J. Pharma.*, 2004, **269**, 433-442.
- [19] Mordt R. C., Walton J. C., Burton G. W., Hughes L., Ingold K. U., Lindsay D. A., Moffatt D. J.: Oxidative degradation of β -carotene and β -apo-8'-carotenal. *Tetrahedron*, 1993, **49**, 911-928.
- [20] Opieńska-Blauth J., Kraczkowski H., Brzuszkiewicz H.: *Zarys chromatografii cienkowarstwowej*. PWRiL Warszawa 1971, s. 21-34, 41-54.
- [21] Quek S. Y., Chok N. K., Swedlund P.: The physicochemical properties of spray-dried watermelon powders. *Chem. Eng. Processing*, 2007, **46**, 386-392.
- [22] Richardson S., Gorton L.: Characterisation of the substituent distribution in starch and cellulose derivatives. *Anal. Chim. Acta*, 2003, **479**, 27-65.
- [23] Sikorski Z. E.: *Chemia żywności*. WNT, Warszawa 2000, s. 59-95.
- [24] Spange S., Fischer K., Prause S., Heinze T.: Empirical polarity parameters of cellulose and related materials. *Cellulose*, 2003, **10**, 201-212.
- [25] Sutter S. C., Buera M. P., Elizalde B. E.: β -carotene encapsulation in a mannitol matrix as affected by divalent cations and phosphate anion. *Int. J. Pharm.*, 2007, **332**, 45-54.
- [26] Tang Y. C., Chen B. H.: Pigment change of freeze-dried carotenoid powder during storage. *Food Chemistry*, 2000, **69**, 11-17.
- [27] Viollaz P. E., Rovedo C. O.: Equilibrium sorption isotherms and thermodynamic properties of starch and gluten. *J. Food Eng.*, 1999, **40**, 287-292.

STUDY ON β -CAROTENE STABILITY ON VARIOUS SOLID FOOD SUPPORTS

S u m m a r y

Natural food additives, such as dyes are gaining wider and wider group of followers among producers and consumers of food. This happens because of growing knowledge of food additives, especially those natural. β -carotene shows susceptibility on light, temperature and peroxide factors. The usage of natural antioxidants, closing products in special bags e.g. in neutral gas atmosphere, not transparent and others improves durability of this dye. There has been different technological processes applied to prevent the dye degradation during production process.

There has been tried to observe and place β -carotene on different solid food supports for its oxidative stability growth. The sorption process was scrutinized by means of the spectrophotometric method. The concentration of β -carotene was determined both before and after sorption. No differences in the concentration of β -carotene were found, that proves lack of sorptive properties on the examined celluloses or starch. An attempt was made to deposit the dye on selected celluloses and starch. A constant amount of a respective carrier was added to the β -carotene solution, following which the solvent was evaporated by means of vacuum distillation. Carotenoids deposited on the carriers were put into bottles and conditioned in vacuum dryer. The concentrations of β -carotene on those carriers were measured with the use of spectrophotometric method during two weeks. The samples were stored in excitors with H_2O ($a_w = 1$), $MgCl_2$ ($a_w = 0,3$), $CaCl_2$ ($a_w = 0$) with an access of light, oxygen, and at room temperature. A beneficial influence of water was discovered on the stability of β -carotene deposited on different carriers. With the increasing activity of the medium water the stability of colour also increased. An important correlation was also found between the kind of carrier and the rate of β -carotene decomposition. The influence of the type of carrier was statistically significant at $a_w = 1$. The greatest stability of β -carotene was obtained for microcrystalline cellulose and different fibres of wheat. β -carotene broke down the quickest on potato starch.

Key words: β -carotene, water activity, colour stability ☒