

Sylvia Przybylska

WPŁYW JONÓW METALI NA BARWĘ I ZAWARTOŚĆ β -KAROTENU W STERYLIZOWANYM PRZECIERZE MARCHWIIOWYM

Katedra Technologii Żywności
Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego
Kierownik: dr hab. inż. M. Wianecki, prof. nadzw.

Określono wpływ dodatku $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i SnCl_2 na barwę i zawartość β -karotenu w przecierach marchwiowych przed i po sterylizacji ($121^\circ\text{C}/30'$). Rosnący udział dodatku $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (od 100 do 300 $\mu\text{g/g}$) negatywnie wpływał na obiektywne parametry barwy, powodując spadek wartości L^ i a^* oraz wzrost wartości b^* . Oba dodatki wykazywały również silne działanie prooksydacyjne wobec β -karotenu. W próbach sterylizowanych, obecność $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ zwiększała straty barwnika o 23 do 78%, podczas gdy $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o 30 i 80%. W odróżnieniu od tych soli metali, dodatek SnCl_2 w ilości 100 i 200 $\mu\text{g/g}$ korzystnie wpływał na barwę i stabilność β -karotenu. Przy wyższym stężeniu 300 $\mu\text{g/g}$, SnCl_2 nie wykazywał pozytywnego działania. Zmiany parametru a^* i b^* korelowały z zawartością barwnika marchwi, co stwarza możliwość wykorzystania ich jako wskaźników do oceny zmian jakościowych badanych przecierów.*

Hasła kluczowe: barwa, β -karoten, marchew, sole metali, sterylizacja.
Key words: colour, β -carotene, metal salts, sterilization.

Marchew (*Daucus carota L.*) jest jednym z podstawowych warzyw przemysłowych uprawianych w naszym kraju (1). Swoją popularność zawdzięcza przede wszystkim bardzo wysokiej wartości odżywczej i zdrowotnej. Stanowi bogate źródło β -karotenu, soli mineralnych i węglowodanów (2).

Najważniejszym atrybutem jakości produktów marchwiowych jest barwa (3). W wyniku jednak obróbki termicznej zawarty w nich β -karoten ulega utlenieniu i izomeryzacji, czego konsekwencją jest jego rozpad i utrata barwy (4). Utlenianie β -karotenu jest intensyfikowane nie tylko wysoką temperaturą, wpływem światła, ale i obecnością jonów metali (Cu^{2+} i Fe^{2+}) (5).

Z uwagi na to, że barwa przecierów marchwiowych, decyduje o stopniu pożądanłości produktu przez konsumenta, z punktu technologicznego istotne znaczenie ma prowadzenie badań nad czynnikami, które intensyfikują jej degradację.

Stąd celem pracy było zbadanie wpływu dodatku jonów metali na zmiany barwy i stabilność β -karotenu w sterylizowanych przecierach marchwiowych. Założono, że obiektywny pomiar parametrów barwy L^* , a^* i b^* oraz skorelowanie zmian parametru a^* i b^* z zawartością β -karotenu pozwoli ocenić jakość produktu gotowego.

MATERIAŁ I METODY

Materiał badawczy stanowiła marchew późna, odmiany „Perfekcja”, pobierana do doświadczeń w okresie jesiennym (2010 r.) z gospodarstwa rolno-warzywnego z okolic Szczecina. Surowiec po przywiezieniu do laboratorium poddano ocenie jakościowej wg. PN-R-75358: 1984 (6). Następnie myto, obierano, krojono w plastry o grubości 10 mm i poddawano rozparzaniu przez 10 min w urządzeniu „Tefal Parowar Ultra Compact VC 1006”. Po rozparzeniu surowiec rozdrabniano do postaci przecieru w maszynce „Kitchen Aid Portable Appliances (USA) (wyposażoną w przystawkę steiner). Z otrzymanego przecieru sporządzono następujące cztery warianty: I – bez dodatków (wariant kontrolny); II – z dodatkiem $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; III – z dodatkiem $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i IV – z dodatkiem SnCl_2 .

Wszystkie stosowane sole metali mieszano, każdą osobno z przecierem w kutmikserze „Stephan” 2 razy przez 1 min, przy maksymalnych obrotach w ilości 100, 200 i 300 $\mu\text{g/g}$, co odpowiadało w przeliczeniu na jony metali stężeniom zamieszczonym w tab. I.

Tab e l a I. Sole metali użyte w doświadczeniu w przeliczeniu na wartości jonowe

Tab l e I. Ion concentration in metal salts used in analysis

Sole metali	Stężenie soli metalu i odpowiadające jej stężenie samego jonu metalu ($\mu\text{g/g}$)		
	100	200	300
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25,45 Cu^{2+}	50,90 Cu^{2+}	76,35 Cu^{2+}
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	20,09 Fe^{2+}	40,17 Fe^{2+}	60,26 Fe^{2+}
SnCl_2	62,60 Sn^{2+}	125,20 Sn^{2+}	187,80 Sn^{2+}

Tak przygotowane próbki z każdego wariantu badano jako surowe (przed sterylizacją), a pozostałe pakowano do puszek okrągłych, cylindrycznych 0,15 (\varnothing 99,9 mm, h 26 mm), zamykano zamykarką rotacyjną typu AZ-1 (Polska) i poddawano sterylizacji.

Sterylicację przecierów w skali laboratoryjnej prowadzono w temp. 121°C, w autoklawach poziomych (o poj. komory 20 l) typu ASL firmy SMS (Polska), przy ciśnieniu 0,21 MPa, zgodnie z formułą: $A+B+C/T$, w której $A = 15$ min; $B = 30$ min i $C = 15$ min. Po sterylizacji chłodzono wyroby do temp. ok. 20°C, poddawano składowaniu w temp. 4°C \pm 1°C. Próbki do analiz pobierano codziennie w czasie jednego tygodnia.

Doświadczenia dla przecierów z każdym stężeniem soli metalu przeprowadzono w trzech powtórzeniach.

W badanych próbkach oznaczano parametry barwy: L^* (jasność), a^* (czerwonosc) i b^* (żółtosć) metodą obiektywną. Pomiary barwy przeprowadzono za pomocą aparatu Hunter Lab Model D25 firmy Hunter Associates Laboratory, Inc (USA), który był wyposażony w lampę kwarcowo-halogenową. Składowe barwy L^* , a^* i b^* oznaczano na próbkach o średnicy 60 mm i grubości 1,7 mm w świetle odbitym w pięciu powtórzeniach w odniesieniu do białego standardu C-6544, stosując obserwator kolorymetryczny o polu widzenia 10° przy geometrii układu 45°/0°.

Określano ponadto zawartość β -karotenu w ekstraktach heksanowych sporządzonych zgodnie z PN-A-75101-12: 1990 (7). Dla każdego rodzaju próbki o masie (2 g) wykonano trzy ekstrakty. Pomiar absorbancji barwnika dokonywano na aparacie „Thermo Spectronic” (Anglia), przy dł. fali 450 nm. Na podstawie otrzymanych odczytów i współczynnika absorbancji $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ (2560) wyliczono stężenie β -karotenu mg/100g wg. Hart i Scott (8).

Uzyskane wyniki opracowano przy użyciu programu statystycznego Statistica 9,0 PL (StatSoft, Inc., USA, 2010). Wyliczano wartości średnie, odchylenia standardowe, korelacje, natomiast istotność różnic weryfikowano testem t-Tukey’a, przy poziomie istotności $\alpha=0,05$.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Rosnące wymagania konsumenta względem oferowanych na naszym rynku produktów z marchwi, w tym i przecierów, zmuszają obecne przetwórstwo do wytwarzania takich wyrobów, które w pełni zaspokoją ich oczekiwania. Dlatego głównym zadaniem producenta jest nie tylko to, aby zachować wysoką wartość odżywczą produktu, ale przede wszystkim i jego naturalną barwę. Znaczna jednak część procesów technologicznych stosowanych w przemyśle spożywczym związana jest z intensywnym ich ogrzewaniem i zachodzącymi w związku z tym zmianami, także dotyczącymi barwy. Biorąc pod uwagę również inne czynniki (wpływ tlenu, jonów metali: Fe^{2+} , Cu^{2+} , światło), które sprzyjają degradacji barwników karotenoidowych istotne wydaje się prowadzenie doświadczeń nad ograniczaniem wpływu tych czynników, z jednoczesnym wprowadzeniem takich, które zwiększają ich trwałość, a przez to i podnoszą jakość gotowego wyrobu.

Oceniając jasność barwy przecierów zawierających dodatek soli metali zauważono, że wzrost ich stężenia istotnie różnicował wartości parametru L^* (tab. II). W próbie surowej stanowiącej wariant kontrolny (bez dodatku jonów metali) wartość L^* kształtowała się na poziomie 48,3, a po procesie sterylizacji była o 6% niższa. W przecierach nieogrzewanych z dodatkiem $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, wraz ze wzrostem stężenia (od 100 do 300 μg), zaobserwowano spadek o 4 i 14% jasności barwy w stosunku do próbki kontrolnej (bez jego dodatku). Podobne zmiany w parametrze L^* , kształtowały się przy dodatku $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, którego wartości obniżyły się odpowiednio o 6 i 19%. Uwzględniając zmiany jasności barwy, po obróbce cieplnej, wykazano, że przecierzy z dodatkiem $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ odznaczały się znacznym jej spadkiem, czego konsekwencją było pociemnienie barwy produktu. Dla porównania w przecierach po sterylizacji, dodatek soli metali: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ w ilości 300 μg spowodował zmniejszenie wartości parametru L^* o 27 i 30% w stosunku do prób nieogrzewanych z tymi dodatkami. W odróżnieniu od dodatku $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, odmienny wpływ na jasność barwy miał dodatek SnCl_2 , który w ilości (100, 200 i 300 μg), powodował pojaśnienie barwy prób nieogrzewanych o 3, 9 i 14% w stosunku do wariantu kontrolnego. Po sterylizacji przecierzy z dodatkiem SnCl_2 wykazywały niższe wartości parametru L^* niż surowe (z jego dodatkiem), ale w porównaniu do próbki kontrolnej odznaczały się od 4 do 12% wyższą jasnością barwy.

Tab e l a II. Średnie wartości parametru L* (wraz z odchyleniami standardowymi) w przecierach marchwiowych z dodatkiem soli metali przed i po sterylizacji

Tab l e II. Means values (with standard deviation) of the parameter L* with addition of metal salts on in carrot pulps before and after sterilization

Próba	Parametr L*					
	Przed sterylizacją			Po sterylizacji		
	Stężenie dodatku ($\mu\text{g/g}$)			Stężenie dodatku ($\mu\text{g/g}$)		
	100	200	300	100	200	300
Kontrolna (bez dodatku soli metali)	48,3 \pm 0,178			45,2 \pm 0,207		
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	46,3 \pm 0,114	44,2 \pm 0,114	41,6 \pm 0,122	43,2 \pm 0,114	37,2 \pm 0,089	30,2 \pm 0,114
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	45,6 \pm 0,089	43,2 \pm 0,084	39,2 \pm 0,148	41,3 \pm 0,100	35,2 \pm 0,114	27,6 \pm 0,122
SnCl_2	49,7 \pm 0,089	53,1 \pm 0,158	56,3 \pm 0,084	47,2 \pm 0,089	49,7 \pm 0,055	51,3 \pm 0,084

* wartości średnie w wierszach różnią się statystycznie istotnie wraz ze wzrostem stężenia dodatku przy $\alpha=0,05$

Analizując parametr a* stwierdzono, że rosnący dodatek jonów soli metali wpływał istotnie na zmienność czerwoności barwy przecierów (tab. III). W wariancie kontrolnym (bez dodatku soli metali) wartość a* wynosiła 32,2, podczas gdy przecieri z dodatkiem $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wykazywały od 9 do 21% niższą czerwoność barwy. Zauważono, że wzrost $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w ilości od 100 do 300 μg zwiększał degradację parametru a* co wskazywało na obniżenie jakości barwy wyrobu. Podobne zmiany na obniżenie wartości a* zaobserwowano przy dodatku $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Obecność jego w surowych przecierach, spowodowała obniżenie parametru a* od 8

Tab e l a III. Średnie wartości parametru a* (wraz z odchyleniami standardowymi) w przecierach marchwiowych z dodatkiem soli metali przed i po sterylizacji

Tab l e III. Mean values (with standard deviation) of the parameter a* in carrot pulps with added metal salts before and after sterilization

Próba	Parametr a*					
	Przed sterylizacją			Po sterylizacji		
	Stężenie dodatku ($\mu\text{g/g}$)			Stężenie dodatku ($\mu\text{g/g}$)		
	100	200	300	100	200	300
Kontrolna (bez dodatku soli metali)	32,2 \pm 0,148			25,6 \pm 0,164		
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	29,3 \pm 0,217	27,3 \pm 0,100	25,3 \pm 0,100	21,5 \pm 0,179	16,6 \pm 0,164	11,3 \pm 0,130
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	29,5 \pm 0,114	26,6 \pm 0,164	23,5 \pm 0,114	20,4 \pm 0,089	15,4 \pm 0,114	8,8 \pm 0,084
SnCl_2	34,3 \pm 0,207	36,7 \pm 0,130	30,2 \pm 0,100	30,4 \pm 0,131	33,2 \pm 0,084	23,2 \pm 0,084

* wartości średnie w wierszach różnią się statystycznie istotnie wraz ze wzrostem stężenia dodatku przy $\alpha=0,05$

do 27% w stosunku do próbki kontrolnej (bez dodatku $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). W próbach poddanych sterylizacji powyższe dodatki również intensyfikowały dalszy spadek parametru a^* . Dla porównania z ogrzewanym wariantem kontrolnym (bez dodatku soli metali), czerwoność barwy przecierów z dodatkiem $300 \mu\text{g/g}$ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ była niższa odpowiednio o 56 i 66%. Inny wpływ na wartość parametru a^* zaobserwowano przy dodatku SnCl_2 . W przeciwieństwie do $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, obecność SnCl_2 w nieogrzewanych przecierach w stężeniu 100 i $200 \mu\text{g/g}$ zwiększyła czerwoność barwy o 6 i 12% w stosunku do próbki kontrolnej (bez jego dodatku). Wyższe jednak stężenie SnCl_2 ($300 \mu\text{g/g}$) nie wykazywało już pozytywnego efektu na parametr a^* o czym świadczy jego 6-procentowy spadek. Podobne tendencje zmian obserwowano w próbkach z dodatkiem SnCl_2 po obróbce cieplnej. Próbki sterylizowane z dodatkiem 100 i $200 \mu\text{g/g}$ SnCl_2 wykazywały o 16 i 23% wyższą czerwoność barwy niż wariant kontrolny ogrzewany w tych samych warunkach. Przecier poddany obróbce cieplnej o wyższym dodatku SnCl_2 ($300 \mu\text{g/g}$), charakteryzował się mniejszą o 9% wartością parametru a^* w stosunku do próbki kontrolnej (bez jego dodatku).

Wykazano również, że zwiększenie dodatku soli metali w przecierach marchwiowych istotnie wpływało na zmianę parametru b^* (tab. IV). Wzrost stężenia $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ powodował podwyższenie udziału żółtości w ich barwie, podczas gdy dodatek SnCl_2 wykazywał efekt odwrotny. W wariantcie kontrolnym (bez dodatku soli metali) żółtość barwy kształtowała się na poziomie 35,2, a po procesie sterylizacji była niższa o 5%. Dodatek od 100 do $300 \mu\text{g/g}$ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ w nieogrzewanych przecierach, spowodował wzrost parametru b^* odpowiednio o 3 i 13% oraz o 6 i 15% w stosunku do próbki kontrolnej. Po obróbce cieplnej wartości tego wskaźnika wzrosły odpowiednio dla wariantów: z dodatkiem $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ o 13 i 21%, z dodatkiem $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o 15 i 26%. Dodatek SnCl_2 obniżył z kolei żółtość barwy przecierów surowych do 28%, a sterylizowanych do 45% w odniesieniu do próbki kontrolnej (bez jego dodatku).

Tab e l a IV. Średnie wartości parametru b^* (wraz z odchyleniami standardowymi) w przecierach marchwiowych z dodatkiem soli metali przed i po sterylizacji

Table IV. Mean values (with standard deviation) of the parameter b^* in carrot pulps with added metal salts before and after sterilization

Próba	Parametr b^*					
	Przed sterylizacją			Po sterylizacji		
	Stężenie dodatku ($\mu\text{g/g}$)			Stężenie dodatku ($\mu\text{g/g}$)		
	100	200	300	100	200	300
Kontrolna (bez dodatku soli metali)	35,2 \pm 0,148			33,3 \pm 0,158		
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	36,2 \pm 0,100	39,4 \pm 0,100	40,6 \pm 0,114	38,2 \pm 0,130	40,4 \pm 0,114	42,4 \pm 0,111
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	37,3 \pm 0,055	39,7 \pm 0,089	41,3 \pm 0,084	39,3 \pm 0,152	43,2 \pm 0,122	45,3 \pm 0,084
SnCl_2	33,4 \pm 0,164	30,2 \pm 0,084	25,3 \pm 0,071	29,5 \pm 0,055	24,3 \pm 0,152	18,3 \pm 0,055

* wartości średnie w wierszach różnią się statystycznie istotnie wraz ze wzrostem stężenia dodatku przy $\alpha=0,05$

Analizowane przecieri różniły się statystycznie istotnie zawartością barwnika zarówno przed jak i po obróbce cieplnej (tab. V). W nieogrzewanym wariancie kontrolnym (bez dodatku soli metali) stężenie β -karotenu wynosiło 10,52 mg/100g, po sterylizacji natomiast obniżyło się do 8,47 mg/100g. W przecierach surowych i poddanych obróbce cieplnej, rosnący dodatek $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ miał istotny wpływ na spadek zawartości barwnika. Dodatek 100, 200 i 300 $\mu\text{g/g}$ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ zmniejszył stężenie β -karotenu w surowym przecierze odpowiednio o: 12, 28 i 46% w stosunku do wariantu kontrolnego (bez jego dodatku). Po obróbce cieplnej, zawartość barwnika w przecierach z dodatkiem $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kształtowała się w zakresie od 6,52 do 1,85 mg/100g. W przypadku $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ stężenie barwnika w przecierach surowych obniżyło się o: 16, 33 i 52% w stosunku do próbki kontrolnej (bez dodatku $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), a po procesie sterylizacji o: 30, 59 i 88%. W odróżnieniu od $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, dodatek SnCl_2 w ilości 100 i 200 $\mu\text{g/g}$ spowodował zwiększenie stężenia barwnika w przecierze surowym z 10,52 mg/100g (próbka kontrolna bez dodatku SnCl_2) do 11,03 i 11,66 mg/100g. W próbach sterylizowanych dodatek SnCl_2 kształtował również stężenie barwnika w wyższym zakresie (od 9,52 do 10,43 mg/100g), podczas gdy dla wariantu kontrolnego jego wartość wynosiła 8,47 mg/100g. Wprowadzenie do przecierów SnCl_2 w ilości 300 $\mu\text{g/g}$ nie wpływało już stabilizująco na barwnik marchwi i było powodem znacznego spadku jego stężenia. Dla porównania z wariantem kontrolnym (bez dodatku SnCl_2) zawartość barwnika w próbce surowej z SnCl_2 obniżyła się o 10%, a w sterylizowanej o 17%.

Tab e l a V. Średnie wartości β -karotenu (wraz z odchyleniami standardowymi) w przecierach marchwiowych z dodatkiem soli metali przed i po sterylizacji

Table V. Mean values (with standard deviation) of β -carotene in carrot pulps with added metal salts before and after sterilization

Próba	Zawartość β -karotenu					
	przed sterylizacją			po sterylizacji		
	stężenie dodatku ($\mu\text{g/g}$)			stężenie dodatku ($\mu\text{g/g}$)		
	100	200	300	100	200	300
Kontrolna (bez dodatku soli metali)	10,52 \pm 0,013			8,47 \pm 0,026		
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	9,23 \pm 0,018	7,59 \pm 0,030	5,63 \pm 0,032	6,52 \pm 0,024	4,22 \pm 0,021	1,85 \pm 0,017
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	8,87 \pm 0,033	7,10 \pm 0,036	5,00 \pm 0,037	5,93 \pm 0,019	3,50 \pm 0,018	1,03 \pm 0,018
SnCl_2	11,03 \pm 0,019	11,66 \pm 0,013	9,45 \pm 0,022	9,52 \pm 0,008	10,43 \pm 0,019	7,05 \pm 0,015

* wartości średnie w wierszach różnią się statystycznie istotnie wraz ze wzrostem stężenia dodatku przy $\alpha=0,05$

Analiza korelacji wykazała ponadto, że istnieje wysoka zależność między obiektywnymi parametrami a^* i b^* , a zawartością β -karotenu w badanych przecierach marchwiowych. Zauważono, że w próbach z dodatkiem $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ spadkowi parametru a^* , towarzyszył wzrost parametru b^* , co wiązało się z degradacją

barwnika i zmianą naturalnej barwy w kierunku niemożliwym do zaakceptowania. Odwrotny efekt zmian parametrów a^* i b^* obserwowano natomiast przy SnCl_2 w ilości 100 i 200 μg , który jak wykazały wyniki poza zwiększeniem trwałości barwy, stabilizował również obecny w przecierach β -karoten.

Obowiązujące przepisy – Rozporządzenie Ministra Zdrowia (9) plasują chlorek cyny (E 512) na pozytywnej liście w grupie środków pomocniczych, przypisując mu określenie przeciwutleniacza i stabilizatora barwy. Zgodnie z powyższym rozporządzeniem chlorek cyny jest dodawany między innymi do białych szparagów przetwarzanych na konserwy w maksymalnej dawce 25 mg/kg. Według PN-A-77606 (10), zawartość jonów cyny w przecierach pomidorowych pakowanych w opakowania metalowe nie powinna być wyższa niż 100 mg/kg. Z kolei zgodnie z FAO/WHO maksymalny poziom cyny dla żywności w puszkach nie powinien być większy niż 250 mg/kg (11). Uwzględniając powyższe wytyczne można przyjąć, że dodatek jonów cyny stosowany w stężeniu 63 i 125 $\mu\text{g}/\text{g}$ jest w pełni bezpieczny z punktu zachowania zdrowia konsumenta.

Korzystny wpływ jonów cyny na barwę i trwałość likopenu w przecierach pomidorowych potwierdziły badania *Przybylskiej* i współpr. (12). Autorzy wykazali, że zastosowane jony cyny, zwiększyły czerwonosć barwy produktu, z jednoczesnym zachowaniem wysokiej stabilności likopenu.

W odniesieniu do badań przeprowadzonych w niniejszej pracy przyjęto, że jony cyny mogą również efektywnie oddziaływać nie tylko na likopen obecny w 90% w pomidorach (co wykazały badania wcześniejsze), ale i na β -karoten stanowiący główny barwnik marchwi.

W przypadku próbek z dodatkiem $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, zauważono, że wzrost ich stężenia wpływał degradująco na barwę jak i stabilność barwnika. Dodatkowo efekt niszczenia barwy produktu, z tymi solami metali wzmagał również proces sterylizacji. Otrzymane dane eksperymentalne pozwoliły stwierdzić, że dodatek $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ do przecierów marchwiowych obniża jasność i czerwonosć ich barwy, kosztem wzrostu parametru b^* (o 21 i 26%). Z literatury wiadomo, że w produktach bogatych w β -karoten, ogrzewanych w obecności jonów metali zachodzą istotne zmiany sensoryczne, prowadzące zarówno do zaniku charakterystycznej pomarańczowo-czerwonej barwy jak i zmiany aromatu (13). Negatywny wpływ jonów Fe^{2+} i Cu^{2+} na parametry barwy przecierów pomidorowych (spadek wartości L^* , a^* i wzrost b^*) potwierdzili również w swoich badaniach *Shi* i współpr. (14) oraz *Przybylska* i współpr. (12). Według natomiast *Czarneckiej-Skubina* i *Salek* (15) jony Fe^{2+} i Cu^{2+} , poza niekorzystnymi zmianami barwy przecierów warzywnych, mogą również obniżać stężenie barwników karotenoidowych (likopen i β -karoten), co potwierdza ich prooksydacyjne działanie. Jak wykazały wyniki badań, dodatek $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w ilości 100, 200 i 300 $\mu\text{g}/\text{g}$, spowodował w niesterylizowanych przecierach marchwiowych straty w stężeniu β -karotenu, wynoszące: 12, 28 i 48%, a po obróbce cieplnej: 23, 50 i 78%. W przypadku dodatku $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ straty w zawartości barwnika kształtowały się przed ogrzewaniem w zakresie od 16 do 52%, a po od 30 do 88%.

Uwzględniając dodatek SnCl_2 w ilości 100 i 200 $\mu\text{g}/\text{g}$, zauważono dużą jego efektywność w kształtowaniu korzystnych wartości parametrów barwy. Obecność jego w powyższym zakresie stężeń wpływała na wzrost parametru L^* i a^* oraz

spadek żółtości barwy produktu, co potwierdziło jego dużą skuteczność w utrzymaniu właściwej barwy przed jak i po procesie sterylizacji. Przeciery poddane obróbce cieplnej z dodatkiem jonów cyny w ilości 63 i 125 $\mu\text{g/g}$, wykazywały o 16 i 23% wyższy udział czerwoności w barwie w porównaniu z próbką kontrolną (bez dodatku SnCl_2), ogrzewaną w tych samych warunkach. Jednocześnie i udział barwnika w analizowanych próbkach był wyższy o 11 i 19%. Zachowanie większej ilości β -karotenu w przecierach z dodatkiem jonów cyny (63 i 125 $\mu\text{g/g}$) potwierdza ich właściwości antyoksydacyjne wobec barwników karotenoidowych. Zwiększenie natomiast jonów cyny do 188 $\mu\text{g/g}$ w przecierach nie wykazywało już takiego efektu i przyczyniło się do spadku ich czerwoności oraz obniżenia zawartości barwnika. Można zatem przypuszczać, że zbyt wysokie stężenie jonów cyny, może inicjować z kolei procesy oksydacyjne β -karotenu w badanych przecierach.

WNIOSKI

1. Wzrost stężenia $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ w przecierach marchwiowych, intensyfikuje pogorszenie składowych barwy: spadek parametru L^* i a^* oraz zwiększenie parametru b^* ,
2. Oba dodatki $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ degradują barwnik marchwi, którego straty w próbach sterylizowanych wynoszą: od 23 do 78% i od 30 do 80%,
3. Zastosowany w przecierach SnCl_2 w zakresie od 100 do 200 $\mu\text{g/g}$ wpływa korzystnie na parametry barwy L^* , a^* i b^* oraz na stabilność β -karotenu, ale przy stężeniu wyższym (300 $\mu\text{g/g}$) wykazuje działanie odwrotne,
4. Zmiany parametrów a^* i b^* korelują z zawartością β -karotenu, co pozwala na wykorzystanie ich jako obiektywnych wskaźników do oceny jakości badanych przecierów.

S. Przybylska

THE EFFECT OF METAL IONS ON THE COLOUR AND β -CAROTENE CONTENT IN STERILISED CARROT PULP

Summary

The effect of addition of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, and SnCl_2 on the colour and β -carotene content in carrot pulps before and after sterilization ($121^\circ\text{C}/30'$) was assayed. The increase in the proportion of added $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (from 100 to 300 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) adversely affects objective colour parameters, causing a decline in the value of L^* and a^* and an increase in the value of b^* . Both supplements also showed a strong prooxidative activity to β -carotene. In the sterilized samples, the presence of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ increased dye losses by 23% to 78%, while for $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ the increase in dye losses was from 30% to 80%. In contrast to those metal salts, the addition of SnCl_2 at 100 and 200 $\mu\text{g/g}$ favourably affected the colour and stability of β -carotene. At a higher concentration of 300 $\mu\text{g/g}$, SnCl_2 showed no positive effect. Changes to the parameter a^* and b^* correlated with β -carotene content of carrot, which makes it possible to use those parameters as indicators to assess the qualitative changes in the studied pulps.

PIŚMIENNICTWO

1. Świetlikowska K.: Surowce spożywcze pochodzenia roślinnego. SGGW, Wyd. I, Warszawa 2006.
- 2. Jarczyk A., Berdowski J.B.: Przetwórstwo owoców i warzyw. Cz I. WSiP, Wyd. I, Warszawa, 1999.
- 3. Simon P.W., Lindsay R.C.: Effects of processing upon objective and sensory variables of carrots. J. Amer. Soc. Hort. Sci., 1983; 108: 416-420.
- 4. Delgado-Vargas F., Paredes-López O.: Natural colorants for food and nutraceutical uses. 2003. CRP PRESS LLC, Boca Raton, London, New York, Washington.
- 5. Castenmiller J.J.M., West C.E.: Bioavailability and bioconversion of carotenoids. Ann. Rev. Nutr., 1998; 18: 19-38.
- 6. PN-R-75358:1984. Ocena jakości marchwi świeżej.
- 7. PN-A-75101-12:1990. Oznaczanie zawartości karotenoidów.
- 8. Hart D.J., Scott K.J.: Development and evaluation of an HPLC method for the analysis of carotenoids in food, and the measurement of the carotenoid content of vegetables and fruits commonly consumed in the UK. Food Chem., 1995; 54: 101-111.
- 9. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 18 września 2008 r. w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych i substancji pomagających w przetwarzaniu. Dz. U. nr. 177, poz. 1094.
- 10. PN-A-77606. Przecier pomidorowy.
11. Food and Agriculture Organization /World Health Organization. Codex Alimentarius-Procedure Manual 2001. Microchim. Acta. 2003; 141: 149-155.
- 12. Przybylska S., Iwański R., Tokarczyk G.: Wpływ powietrza i dodatku soli metali na zmiany barwy przecieru pomidorowego podczas sterylizacji. Folia Pomer. Univ. Technol. Stetin., 2009; 272: 55-72.
- 13. Desobry S.A., Netto F.M., Labuza T.P.: Preservation of β -carotene from carrots. Crit. Rev. Food Sci. Nutr., 1998; 38: 381-396.
- 14. Shi J., Le Maguer M., Kakuda Y., Liptay A.: Lycopene degradation and isomerization in tomato dehydration. Food Res. Intl., 1999; 32: 15-21.
- 15. Czarnecka-Skubina E., Salek M.: Zmiany barwy produktów żywnościowych podczas przygotowania potraw. W: Podstawy technologii gastronomicznej. Ed. S. Zalewski, WNT, Wyd. I, Warszawa, 2003.

Adres: 71-479 Szczecin, ul. Papieża Pawła VI nr 3