

JANUSZ CZAPSKI
Akademia Rolnicza w Poznaniu

BARWNIKI BETALAINOWE BURAKA ĆWIKŁOWEGO CHARAKTERYSTYKA I METODY OZNACZANIA

Polska posiada klimat sprzyjający uprawie dobrej jakości buraków ćwikłowych, zawierających duże ilości czerwonego barwnika — betaniny. Buraki te są uprawiane w Polsce na znacznym obszarze. Obecnie w ciągu roku zbiera się ich około 400 tysięcy ton.

Duża część buraków przeznaczona jest dla bezpośredniego zaopatrzenia ludności. Na skalę przemysłową buraki przetwarzane są między innymi na buraki w occie, ćwikłę, sałatki i soki zagęszczone.

Ze względu na termin zbioru oraz łatwość przechowywania buraków, przemysł owocowo-warzywny w Polsce może produkować znacznie większe ilości soków zagęszczonych niż obecnie.

Zagęszczone soki z buraków ćwikłowych o wysokiej zawartości betaniny mogą służyć do barwienia żywności (np. deserów, napojów, zamienników białkowych itp.), jak również mogą stać się produktem przeznaczonym na eksport. Zagęszczone soki z buraków są obecnie stosowane w gospodarstwie domowym i żywieniu zbiorowym do przygotowywania potraw. Po wysuszeniu znajdują również zastosowanie w przemyśle koncentratów spożywczych.

Zainteresowanie czerwonymi barwnikami buraka, betacyjanami wzrosło, gdy stwierdzono, że wiele ze stosowanych dotychczas barwników syntetycznych wykazuje szkodliwość dla zdrowia lub budzi pod tym względem zastrzeżenia.

Burak ćwikłowy jest w zasadzie jedyną rośliną uprawną, zawierającą znaczne ilości betacyjanów. Jagody szkarłatki amerykańskiej (*Phytolacca americana*), bogate również w betacyjany, zawierają szkodliwe dla zdrowia saponiny. Opracowano wprawdzie metodę usuwania tych saponin, lecz jest to metoda bardzo złożona [22].

Stosowanie barwników buraka ćwikłowego do dobarwiania żywności dopuszczone jest w USA bez konieczności deklarowania od 1960 r. [48]. Stosuje się w tym celu soki zagęszczone i suszone lub preparaty z dodatkiem różnych składników jak np. inne barwniki, witamina C, syrop itp. [79]. Riboh [60] wymienia 25 rodzajów koncentratów i preparatów znajdujących się w handlu w USA.

Z buraków można również otrzymywać preparaty oczyszczonych barwników [1, 17, 48].

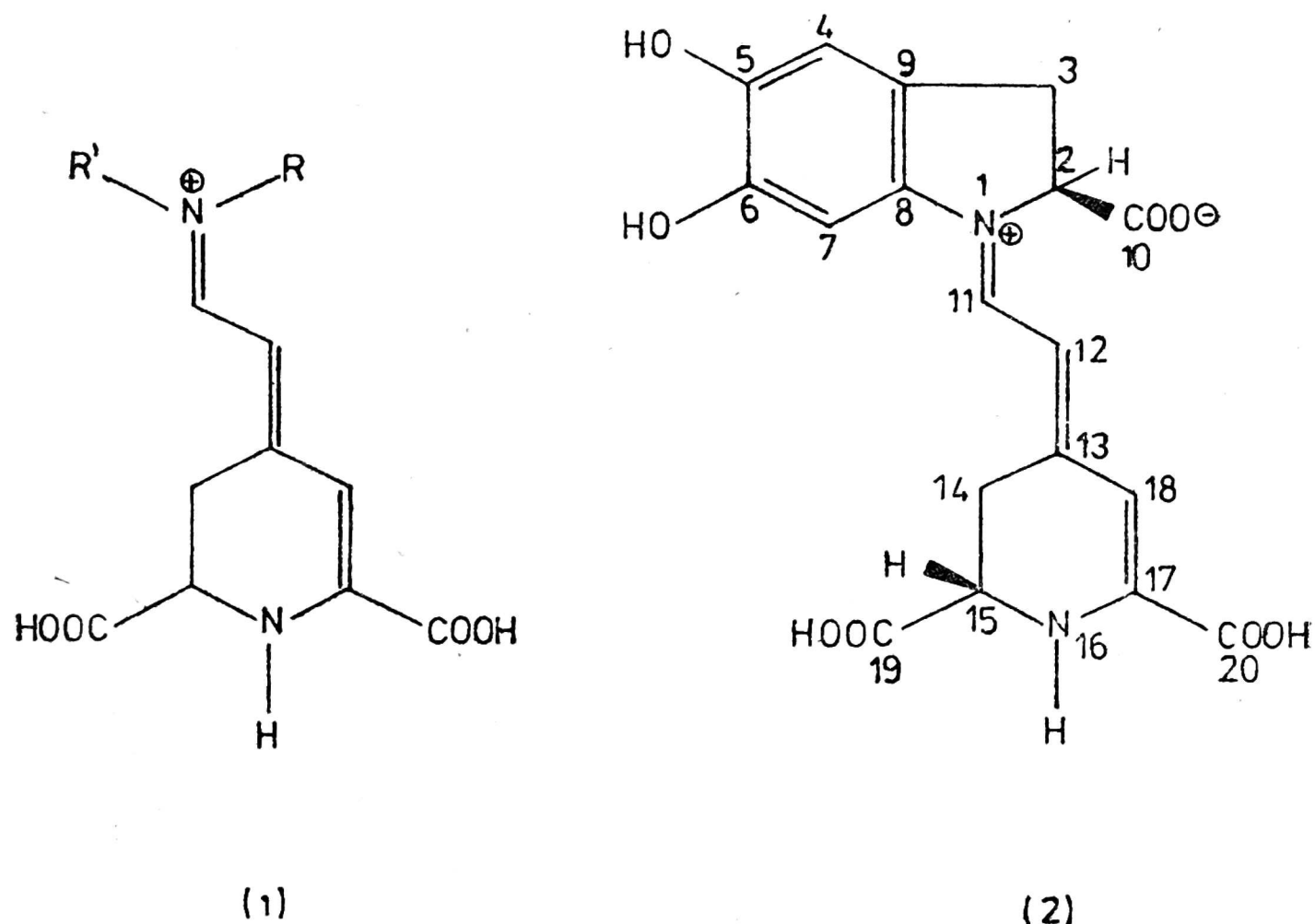
Podjęto próby zastosowania barwników czerwonych do barwienia takich produktów jak: przetwory mięsne [25, 27, 35, 77], zamienniki białkowe [46], przetwory mleczne [32] desery [21], wyroby cukiernicze [23, 47].

W niektórych z tych badań potwierdzono przydatność barwników czerwonych buraka do barwienia żywności. Stwierdzono jednak, że zasadniczą wadą tych barwników jest ich niska termostabilność.

Budowa i występowanie barwników betalainowych

Barwnikami odpowiedzialnymi za barwę korzeni buraków ćwikłowych są czerwone betacyjany i żółte betaksantyny, znane pod wspólną nazwą jako betalainy. Barwniki betalainowe występują w wielu rodzajach rzędu *Centrospermae* [58].

Podstawowym elementem struktury wszystkich poznanych betalain jest układ chromoforowy (1), w którym R' może być atomem H lub tworzyć układ cykliczny z resztą R.



Związki, w których R i R' nie powodują wydłużenia sprzężeń układu 1,7-dwuazaheptametynowego należą do żółtych betaksantyn o λ_{\max} wynoszącym około 480 nm. Jeżeli R' jest podstawiona pierścieniem aromatycznym, sprzężonym z układem (1), wskutek przesunięcia batochromowego do około 540 nm powstaje czerwono-fioletowe zabarwienie betacyjanów.

Wszystkie poznane betacyjany są heteroglikozydami betanidyny (2) lub izobetanidyny. Izobetanidyna jest empiryem C_{15} betanidyny. Reszta cukrowa może być zacylowana. Piattelli [58] wymienia 40 znanych betacyjanów posiadających zacylowaną grupę cukrową.

Betanina i izobetanina są 5-O- β -D — glukopiranozydami betanidyny i izobetanidyny.

W burakach zasadniczym betacyjanem jest betanina, stanowiąca 75 do 78% ogólnej ilości betacyjanów [24]. Drugim pod względem ilości barwnikiem czerwonym jest izobetanina. Betanina i izobetanina stanowią wg Nilssona [52] 95% betacyjanów.

Oprócz wymienionych wyżej betacyjanów w burakach występuje prebetanina [83].

Prawdopodobnie w korzeniu buraka ćwikłowego występują również inne betacyjany. Vincent i Scholz [78] podczas rozdzielania za pomocą wysokociśnieniowej chromatografii cieczowej (HPLC) barwników z soku buraka otrzymali kilka pików, których nie zdołano w pełni zidentyfikować.

Z betaksantyn w buraku występuje najwięcej wulgaksantyny I. Resztą R jest w tym przypadku kwas glutaminowy. Stanowi ona około 95% betaksantyn [52]. Inną betaksantyną występującą w buraku, lecz w znacznie mniejszych ilościach, jest wulgaksantyna II (R-glutamina).

Zawartość barwników betalainowych w burakach zależy od wielu czynników. Należą do nich odmiana, warunki klimatyczne i agrotechniczne, wielkość korzenia buraka. Zwraca na to uwagę wielu autorów z różnych krajów, cytowanych w pracach np. Nilssona [53] czy Sobkowskiej i in. [73]. W związku z tym, zawartość betacyjanów w burakach waha się w szerokich granicach.

W badaniach prowadzonych przez Elbe i in. [24] zawartość betacyjanów wahała się od 36 do 135 mg/100 g, wg Nilssona [53] od 30 do 220 mg/100 g, natomiast wg Sapersa i Hornsteina [65] od 23,4 do 38,7 mg/100 g. Wg badań prowadzonych w ITŻPR w Poznaniu zawartość betacyjanów może wynosić nawet 300 mg/100 g [73].

Podczas przechowywania buraków obserwuje się spadek zawartości barwników czerwonych [28, 72].

Również zmienia się w szerokim zakresie zawartość barwników żółtych. Według Nilssona [53] zawartość betaksantyn waha się od 20 do 140 mg/100 g, a Sapersa i Hornsteina [65] od 9,6 do 20,6 mg/100 g.

Ze względu na barwę pożądane są buraki o jak najwyższej zawartości

barwników czerwonych i jednocześnie o jak najniższej zawartości żółtych. W bardzo dobrych odmianach stosunek zawartości betacyjanów do betaksantyn sięga 3, a w burakach o niskiej przydatności może wynosić poniżej 1 [72].

Metody wyodrębniania betaniny oraz jej oznaczania

Krystaliczną betaninę uzyskano dopiero w roku 1957. Betaninę wstępnie oczyszczono przez wytrącenie w postaci soli litowej [81] lub przez chromatografię na polimaidzie i kationicie [67]. Tak otrzymany preparat poddawano elektroforezie preparatywnej na celulozie.

Trudności w otrzymywaniu czystej betaniny są spowodowane głównie trudnościami w rozdzieleniu betaksantyn od betacyjanów.

Przegląd metod otrzymywania częściowo oczyszczonych barwników, opracowanych do roku 1960, podaje w swojej pracy Dreiding [20].

W latach następnych bardzo często stosowano metodę izolacji betacyjanów przez ich rozdział na poliamidzie po uprzednim wstępnym ich oczyszczeniu na silnym kationicie [59]. Metoda ta była stosowana do identyfikacji betalain w różnych roślinach na Uniwersytecie w Catani (Włochy). W Polsce tą metodą rozdziału zajmowali się Lempka i Krauze [44].

Elbe i in. [24] zastosowali poliwinylpirolidon, o większej pojemności sorpcyjnej niż poliamid.

Częściowe oczyszczenie betacyjanów można uzyskać na drodze sączenia molekularnego na żelach sefadeksowych lub poliakrylamidowych [1, 13, 71].

Stwierdzono, że dzięki dużej pojemności sorpcyjnej do oczyszczania betaniny nadaje się bardzo dobrze sefadeks DEAE A-25 [16]. Stosując tę metodę rozdziału wraz ze wstępnym oczyszczeniem na sefadeksie otrzymano krystaliczną betaninę.

Częściowe oczyszczanie betacyjanów można uzyskać przez ich wytrącenie z soku etanolem [29], ekstrakcję etanolem z wysuszonego soku [6] lub preparatywną chromatografię cienkowarstwową na celulozie [7]. Są to jednak metody wymagające dalszego oczyszczania. Krystalizację betaniny przeprowadza się zwykle z 0,1% HCl [24].

Dla identyfikacji jakościowej poszczególnych betalain zwykle stosowana jest obecnie elektroforeza bibułowa przy różnych wartościach pH, połączona z identyfikacją chemiczną [14, 34].

Z metod oznaczania ilościowego najczęściej stosowane są metody spektrofotometryczne. W widzialnym zakresie widma betanina posiada maksimum absorpcji przy 542—546 nm [82]. Wulgaksantyna I posiada

maksimum absorpcji przy 476 nm i nie pochłania światła w zakresie maksimum dla betaniny [52].

Zawartość betaniny w sokach poddanych ogrzewaniu oznaczano przez pomiar absorpcji przy λ_{\max} [38, 50, 65]. Opracowano również metody różnicowe, w których mierzy się ekstynkcję przy 2 [19] lub 3 długościach fal [52]. W wielu pracach posługiwano się metodą opracowaną przez Saguy i in.: [63], opartą na pomiarze ekstynkcji przy 10 długościach fal i obliczeniach z użyciem maszyn liczących. Metody różnicowe umożliwiają równocześnie oznaczenia barwników czerwonych i żółtych. Zawartość barwników oblicza się na podstawie znajomości absorpcji molowej poszczególnych barwników.

Do oznaczeń ilościowych stosowano również metodę elektroforezy bibułowej z pomiarami densytometrycznymi [24].

Za najbardziej dokładną spośród opracowanych należy uznać metodę wysokociśnieniowej chromatografii cieczowej. Nadaje się ona zarówno do oznaczania betacyjanów [68, 78], jak i betaksantyn [76].

Według Schwartz'a i in. [69] metoda HPLC jest dokładniejsza niż metoda spektrofotometryczna opracowana przez Nilssona [52]. Metoda Nilssona w porównaniu z metodą HPLC dawała w przypadku produktów poddanych obróbce termicznej zawyżone wyniki. Różnice między wynikami uzyskanymi obiema metodami zależały od pH i temperatury ogrzewania.

Czynniki wpływające na stabilność betaniny

Betanina, podobnie jak i inne betalainy, należy do związków nietrwałych. W literaturze znajdujemy już dość liczne dane dotyczące stabilności betalain. Wyniki poszczególnych badań nad stabilnością betaniny często trudno jest porównywać ze sobą, ze względu na konieczność uwzględniania wielu czynników.

Trudności te wynikają ze zróżnicowania:

- materiału badanego — szczególnie pod względem zawartości barwników i zróżnicowanej zawartości poszczególnych składników;
- warunków przeprowadzania badań: rodzaj buforu, stopień dostępu powietrza i światła, rozcieńczenie, pH;
- metod oznaczania barwników.

W korzeniu buraka ćwikłowego znajdują się enzymy, które mogą powodować degradację barwników betalainowych w miążdze lub soku.

Lee i Smith [45] badając nieoczyszczony preparat enzymatyczny z korzeni buraka stwierdzili, że enzym rozkładający betacyjany wykazuje optimum przy pH 7 i w temp. 25°C. Aktywność tę przypisywali oksydazie

polifenolowej. Kaczmarek [36] po rozfrakcjonowaniu enzymów stwierdził natomiast, że frakcje polifenolooksydazy nie wykazują aktywności wobec betaniny w zakresie pH od 3 do 7. Wysoką aktywność destrukcyjną wobec betaniny wykazywała natomiast jedna z frakcji peroksydazy z optimum działania pH 3,4 w temp. 45°C. Drugi rozległy szczyt aktywności przypada w zakresie pH 4—5. Przy naturalnym odczynie soku buraczanego (pH 6,0—6,4) enzym wykazuje bardzo niską aktywność. Obniżenie pH może spowodować znaczne straty betacyjanów w miazdze z buraków nieblanszowanych lub w sokach zawierających rozdrobnione części tkanki buraka.

Podwyższenie aktywności enzymów utleniających przy obniżeniu pH potwierdziły badania Willeya i in. [80], którzy stwierdzili przyspieszenie degradacji betacyjanów wraz z obniżeniem się pH. Proces ten był znacznie zmniejszony, gdy miazgę przechowywano w atmosferze azotu.

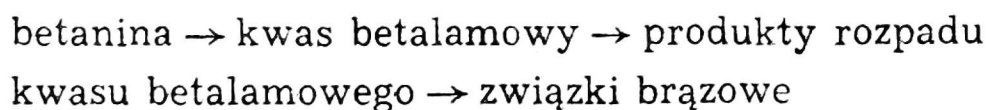
Z czynników fizycznych badano wpływ promieniowania o różnym zakresie długości fal, aktywności wodnej, pH, temperatury oraz dostępu powietrza.

Promieniowanie ultrafioletowe oraz jonizujące wpływają destrukcyjnie na barwniki betalainowe [3]. Również światło dzienne przyspiesza degradację betaniny [26, 37] przy czym jego wpływ zaznacza się o wiele wyraźniej przy pH 3 niż przy pH 5 [65].

Na stabilność betaniny duży wpływ wywiera aktywność wodna. Pasch i Elbe [55] stwierdzili, że stała szybkości rozpadu betaniny wzrasta wykładniczo wraz ze wzrostem aktywności wodnej.

Badano również wpływ ogrzewania na stabilność betaniny w sokach i układach modelowych.

Dotychczas nie jest znany mechanizm termicznego rozpadu betaniny. Zakłada się, że reakcja ta jest reakcją wieloetapową [64]:



Przy użyciu spektrofotometrycznej metody oznaczania poszczególnych barwników wg Saguy i in. [63] stwierdzono, że dwie pierwsze reakcje są reakcjami 1-go rzędu, przy czym kwas betalainowy jest około 10 razy bardziej trwały niż betanina.

Przy ogrzewaniu zarówno w układach modelowych jak i sokach stwierdzono, że betanina ulega rozkładowi zgodnie z reakcją 1-go rzędu. Fakt ten stwierdzili m. in.: Elbe i in. [26], ogrzewając w temperaturze 100°C sok oraz roztwory betaniny w buforze cytrynianowo-fosforanowym, Muchiolik i Schmandke [50] przy ogrzewaniu wodnych roztworów wysuszonych soków buraczanych, Pasch i Elbe [56] przy ogrzewaniu zbuforowanych do pH 5,0 roztworów betaniny w temperaturze 75°C,

Sapers i Horntsein [65] ogrzewając z dostępem tlenu soki rozcieńczone buforem o pH 3,0 i 5,0 w stosunku 1:100, Saguy [62] ogrzewając z dostępem tlenu soki w temperaturze od 61,5 do 100°C. Mosawi [49] ogrzewał przy ograniczonym dostępie tlenu w pH 3 i 5,8 roztwory betaniny oczyszczonej na kationicie Dowex 50. Stwierdził on, że rozpad betaniny przebiega zgodnie z reakcją 1-szo rzędową przy pH 3 w temperaturze 60 i 70°C, a przy pH 5,8 w zakresie temperatur 60—80°C. W temperaturach wyższych szybkość rozpadu betaniny zmniejszyła się wraz z upływem czasu.

Niezgodny z przebiegiem reakcji 1-szego rzędu rozkładu betaniny podczas ogrzewania soków przy ograniczonym dostępie tlenu w temperaturze 80 i 90°C stwierdziła Bauza [5]. Szybkość reakcji rozpadu barwników czerwonych była przy pH w zakresie od 4 do 6 w ciągu pierwszych 5 minut ogrzewania 3—4-krotnie wyższa niż przy dłuższym czasie ogrzewania.

Trudno jest określić jednoznacznie przyczyny różnej kinetyki rozpadu betaniny w omówionych powyżej badaniach.

Można przypuszczać, że wpływ dostępu tlenu jest tu mało istotny. Przebieg zgodny z reakcją pierwszego rzędu uzyskano zarówno w ampułkach wypełnionych całkowicie próbą [64] lub wypełnionych azotem [26], w ampułkach lub probówkach nie zamkniętych [62, 65] jak i przy pełnym nasyceniu cieczy tlenem podczas całego czasu ogrzewania [56].

Z drugiej jednak strony należy pamiętać, że obecność tlenu przyspiesza znacznie rozpad betaniny [26, 30, 49] zarówno w temperaturze pokojowej jak i podwyższonej. Możliwe jest więc zmniejszanie się szybkości reakcji spowodowane stopniowym zmniejszaniem się stężenia tlenu w roztworze.

Różnice mogą być spowodowane stosowaniem różnych metod oznaczania ilościowego betaniny. W badaniach, w których stwierdzono rozpad betaniny zgodny z kinetyką reakcji 1-go rzędu stosowano metodę elektroforezy bibułowej [26], pomiaru ekstynkcji przy maksimum absorpcji dla betaniny [50, 65], metodę spektrofotometryczną wg Saguy'a i wsp. [64, 65] oraz metodę HPLC [56].

Mosawi [49] natomiast posługiwał się metodą spektrofotometryczną wg De Bruyna [19], a Bauza [5] wg Nilssona [52].

Schwartz i in. [69] uważają, że metoda HPLC jest znacznie dokładniejsza niż metoda Nilssona, dająca zawyżone wyniki w przypadku soków ogrzewanych. Po naniesieniu wyników podanych w ich pracy na układ półlogarytmiczny można jednak stwierdzić, że żadna z obu metod nie potwierdza przebiegu rozpadu betaniny zgodnie z reakcją 1-go rzędu.

Betanina łatwo ulega degradacji przy odczynie alkalicznym. Granicz-

ną wartością pH nie wpływającą ujemnie na trwałość tego związku w temperaturze pokojowej jest wg Lempki i Krauzego [45] pH 6.

Wg Elbe i in. [26] betanina w układach modelowych jest najbardziej stabilna w zakresie pH od 4 do 5. Przy ogrzewaniu soków o pH od 4,8 do 6,2 w temperaturach od 61,5 do 100°C z dostępem tlenu, Saguy [62] stwierdził, że betanina jest najbardziej trwała pH 5,8. Według Mosawi [49] betanina w roztworze jest bardziej stabilna przy pH 5,8 niż 3,0. Przy ogrzewaniu soku w czasie 1 minuty w temperaturze 85 i 95°C nie stwierdzono istotnych zmian zawartości barwników przy pH 3,5—6,5 [15].

W badaniach prowadzonych w ITŻPR AR w Poznaniu stwierdzono, że przy ogrzewaniu soków w temperaturze 90°C z ograniczonym dostępem tlenu, betanina jest najbardziej stabilna w zakresie pH od 4,0 do 5,0 [5].

Stałe szybkości rozpadu betaniny wyznaczone w poszczególnych pracach znacznie różnią się ze względu na duże zróżnicowanie warunków ogrzewania. W przypadku ogrzewania soku w temperaturze 100°C, okres półtrwania betaniny waha się, w zależności od wartości pH, od kilku do kilkunastu minut [26, 65].

Znacznie różnią się wartości energii aktywacji (E_a) dla rozpadu betaniny. Według Elbe i in. [26] wartość E_a dla przecieru wynosi 42 ± 8 , a dla roztworów modelowych 52 ± 8 KJ/mol. Według Saguy'a [62] wartość energii aktywacji w zakresie temperatury 70—80°C dla układów modelowych wynosiła 80 ± 2 KJ/mol, co odpowiada wartości współczynnika temperaturowego Q_{10} $2,23 \pm 0,04$.

W przypadku przechowywania suszu buraczanego w temperaturach 25—40°C wartość E_a wynosiła 29 i 33,5 KJ/mol w zależności od metody suszenia [39].

Podczas ogrzewania betanina jest bardziej stabilna w soku niż w roztworach modelowych. Przy ogrzewaniu w 100°C roztworu czystej betaniny przy pH 5, wartość stałej szybkości reakcji wynosiła $0,048 \text{ min}^{-1}$, natomiast przy ogrzewaniu soku 0,024, a przecieru $0,02 \text{ min}^{-1}$ [26]. Natomiast przy pH 3 i 7 szybkości rozpadu betaniny w soku i czystym roztworze betaniny są bardzo zbliżone do siebie.

Sapers i Hornstein [65] ogrzewając rozcieńczone w stosunku 1:100 soki z buraków pochodzących z 26 różnych upraw stwierdzili, że stała k dla poszczególnych prób nie różniła się istotnie. Wartość k dla soków nierozcieńczonych była około 3 razy mniejsza niż dla soków rozcieńczonych.

Bauza [5] podczas ogrzewania różnych soków przy pH od 4 do 6 stwierdziła, że przy tej samej wartości pH stałe szybkości różnią się bardzo znacznie — do 3 razy. Wskazuje to na dużą zmienność zawartości w korzeniu buraka składników stabilizujących betaninę.

Również wulgaksantyna jest bardziej trwała w soku niż w czystych roztworach [66].

Badano również wpływ niektórych związków na stabilność betaniny.

Jony takich metali jak żelazo, glin, cyna czy chrom przyspieszają degradację barwników buraka nawet w temperaturze 5°C [40]. Obecność jonów Fe⁺⁺⁺ i Cu⁺⁺ powoduje znaczne przyspieszenie rozpadu betaniny podczas ogrzewania [56].

Dodatek EDTA zwiększa trwałość betaniny podczas ogrzewania chelatując metale [56, 66]. Podobne działanie wykazuje kwas cytrynowy, który przy dodatku w ilości 1% zwiększa czas półtrwania betaniny 1,5 razy [56].

Kwas l-askorbinowy przyspiesza rozkład betaniny zarówno w temperaturze pokojowej [66] jak i podczas ogrzewania [56].

Muschiolik i Schmandke [50] natomiast, przy badaniu 2 suszonych soków poddawanych ogrzewaniu po rozpuszczeniu w wodzie stwierdzili, że w jednym przypadku kwas askorbinowy nie miał wpływu, a w drugim zwiększał termostabilność betaniny. Ochronny wpływ kwasu askorbinowego w ilości 40 mg⁰% przy ogrzewaniu w temp. 50—55°C stwierdzili Kearsley i Katsaboxakis [37].

Nie stwierdzono ochronnego wpływu innego przeciwutleniacza, α -tokoferolu, w ilości 100 ppm [56] oraz BHA w ilości 500 ppm [37].

Według Mosawi [49] stabilność betaniny zwiększana jest przez obecność produktów jej termicznej degradacji.

Jak podają Bokuchawa i in. [10] związki polifenolowe stabilizują betacyjany. To stabilizujące działanie polega zarówno na inaktywacji enzymów utleniających, jak i na tworzeniu kompleksów z barwnikiem, trwałych podczas przechowywania oraz odpornych na działanie podwyższonej temperatury. Preparat taki otrzymuje się przez wymieszanie soku buraczanego z ekstraktem z liści herbaty, pozostawienie na pewien czas i zagęszczenie [54], Bokuchawa i in. [9] stwierdzili przy pomocy spektroskopii w podczerwieni, że część dodanych polifenoli łączy się w trwałe kompleksy z betaniną.

Udział suchej masy z soku buraków waha się od 40 do 80% suchej masy preparatu. Preparat o udziale soku wynoszącym 70% zawiera w suchej masie 6% związków polifenolowych [10]. Preparat ten posiada charakterystyczny smak, przy czym smak herbaty jest osłabiony, a smak buraków nieznacznie wyczuwalny [31]. Preparat ten był wykorzystany do barwienia nadzień cukierniczych w ilości od 2,5 do 6 g/kg. Odpowiada to więc stężeniu polifenoli w produkcie od 0,015 do 0,036%.

Brak stabilizującego wpływu taniny stwierdziły Savolainen i Kuusi [66]. Przy stężeniu taniny od 0,008 do 0,025 g/100 ml i pH 5 nie stwier-

dzono w temperaturze pokojowej zmniejszenia szybkości rozpadu betaniny.

Badano również zmiany zachodzące podczas przechowywania zagęszczonych soków. Zmiany barwy w układzie CIE podczas przechowywania soków zagęszczonych badali między innymi Kwaśniewski i in. [41] oraz Ichas i in. [33]. W miarę przechowywania długości fali i czystość pobudzenia wzrastały, przy jednoczesnym obniżeniu się współczynnika przepuszczania. W badaniach ITŻPR AR w Poznaniu stwierdzono, że podczas przechowywania zagęszczonych soków o pH 4,5 betanina była bardziej stabilna niż w sokach o pH 6 [74].

Zmiany barwy badano również w niektórych przetworach barwionych sokiem z buraka, np. w przetworach mięsnych [25, 46], przetworach mlecznych [32], w żelowanych deserach [21, 46]. Barwę określano za pomocą parametrów układu CIE lub systemu Huntera. Niemożliwe jest na podstawie tych danych określenie zmian zawartości betaniny. Dane te jednak potwierdzają termolabilność betaniny.

Kearsley i Katsaboxakis [37] barwili dżem suszonym sokiem buraczanym. Przy przechowywaniu w temperaturze 25°C barwa oceniana sensorycznie pogorszyła się istotnie po 90 dniach, natomiast dla temperatury 14°C przy tym czasie przechowywania oceny nie uległy zmianie. Wartości ekstynkcji przy 535 nm zmniejszyły się w temperaturze 14°C o 21%, a 25°C o 40%.

Charakterystyka składu korzenia buraka ćwikłowego

W związku z wysuniętą przez Elbe i in. [26] hipotezą o ochronnym wpływie na betaninę związków znajdujących się w soku, przedstawiono w krótkim zarysie charakterystykę składu korzeni buraków ćwikłowych.

Skład 6 soków buraczanych przedstawił Benk [8]:

ekstrakt	118,9 — 157,3 g/l
cukry ogółem	68,9 — 109,0 g/l
ekstrakt bezcukrowy	36,7 — 47,8 g/l
kwasowość ogólna	
(jako kwas cytrynowy)	0,9 — 2,1 g/l
pH	6,0 — 6,3
N×6,25	11,5 — 18,3 g/l
witamina C	22 — 35 mg/l
popiół	3420 — 5800 mg/l
potas	356 — 1324 mg/l
azotany (NO ₃)	1784 — 3576 mg/l

Podobnie jak w przypadku innych warzyw korzeniowych, zasadniczą część ekstraktu (około 70%) stanowią cukry. Głównym cukrem jest sacharoza, a glukoza i fruktoza występują w znacznie mniejszych ilościach. Kwasowość ogólna jest bardzo niska. Również zawartość kwasu askorbinowego jest niewielka. Sok zawiera dosyć znaczne ilości soli mineralnych. Z metali najwięcej jest potasu, natomiast z anionów przeważa azotanowy.

Z organicznych związków azotowych szczególnie dużo znajduje się w korzeniu glutaminy, która może stanowić nawet 6% suchej masy [57]. Interesujące jest, że zawartość metioniny jest w porównaniu z innymi warzywami dość wysoka [42].

W burakach stwierdzono występowanie niewielkich (kilkadziesiąt mg/kg) ilości kwasów fenolowych [75].

Zawartość poszczególnych składników buraka zależy w bardzo dużym stopniu od odmiany, warunków klimatycznych i agrotechnicznych [4]. Szczególnie dużo prac poświęconych jest wpływowi nawożenia na zawartość takich składników jak cukry, azotany, glutamina [11, 12, 57].

Podczas przechowywania buraków następuje spadek zawartości suchej masy oraz cukrów [28, 61].

Obserwowano również wzrost zawartości cukrów prostych [18].

Podsumowując przedstawione dane można stwierdzić, że barwniki betacyjanowe są mało odporne na działanie podwyższonej temperatury. Ogranicza to możliwość wykorzystania tych barwników przy barwieniu żywności poddawanej obróbce w podwyższonej temperaturze oraz powoduje pogorszenie barwy przy produkcji soków.

Dane dotyczące wpływu różnych związków na termostabilność betaniny są w dalszym ciągu fragmentaryczne, a w niektórych przypadkach są one sprzeczne, np. wpływ kwasu askorbinowego, taniny.

W korzeniu buraka prawdopodobnie obecne są związki zwiększające termostabilność betaniny [26], przy czym termostabilność betaniny znacznie różni się w sokach otrzymanywanych z buraków różnego pochodzenia [5] Wskazuje to na znaczną zmienność zawartości tych składników w korzeniach buraka.

Możliwe jest, że działanie ochronne wykazują barwniki żółte. Za tą hipotezą przemawiają następujące przesłanki.

1. Zarówno betanina [26, 62] jak i wulgaksantyna [66, 70] są najbardziej stabilne w zakresie pH od 5 do 6, a najmniej przy pH 3 i 7. Według Elbe i in. [26] największe różnice w stabilności betaniny w układach modelowych i sokach obserwuje się przy pH 5, a najmniejsze przy pH 3 i 7.

2. Analizując przedstawione w pracy Bauzy [5] wartości stałej szybkości reakcji rozpadu betaniny w sokach ogrzewanych przy tym samym

pH można stwierdzić, że istnieje ujemna korelacja między wartością k , a początkową zawartością barwników żółtych.

Możliwe jest również, że oba barwniki są stabilizowane przez inny związek występujący w soku. Potwierdzenie hipotezy o ochronnym działaniu wulgaksantyny wymaga przeprowadzenia badań modelowych.

Ilości związku lub związków zwiększających termostabilność betaniny, a występujących w korzeniu buraka, są najprawdopodobniej uzależnione od odmiany, warunków klimatycznych i agrotechnicznych.

LITERATURA

1. Adams J. P., von Elbe J. H.: *J. Food Sci.*, t. 41, s. 410, 1976
2. Adams J. P., von Elbe J. H., Amundson C. H.: *J. Food Sci.*, t. 41, s. 78, 1976
3. Aurstad K., Dahle H. K.: *Z. Lebensm. Unters.-Forsch.*, t. 151, s. 171, 1973
4. Bartnik M. S.: *Acta Alim. Polonica*, t. 3 (27), s. 349, 1977
5. Bauza J.: Zmiany barwników soku z buraka ćwikłowego podczas ogrzewania przy różnym pH. Praca magisterska wykonana w ITŻPR AR w Poznaniu, nieopublikowana, 1980
6. Bilyk A.: *J. Food Sci.*, t. 44, s. 1249, 1979
7. Bilyk A.: *J. Food Sci.*, t. 46, s. 298, 1981
8. Benk E.: *Ind. Obst Gemüseverw.*, t. 59, s. 325, 1974
9. Bokuchawa M. A., Sołnyszkina W. I., Grigoraszwili G. E.: *Dokł. AN SSSR*, t. 201, s. 1237, 1971
10. Bokuchawa M. A., Pruidzje G. N., Uljanowa M. S.: *Biohimia proizvodstva rastitielnych krasitielej. Miecniereba. Tbilisi*, 1976
11. Cantliffe D. J.: *Agron. J.*, t. 65, s. 563, 1973
12. Cantliffe D. J., Goodwin P. R.: *Agron. J.*, t. 65, s. 779, 1974
13. Colomas J.: *Z. Pflanzenphysiol.*, t. 85, s. 227, 1977
14. Colomas J., Barthe P., Bulard C.: *Z. Pflanzenphysiol.*, t. 87, s. 341, 1978
15. Czapski J.: *Przem. Ferm. Ow. Warz.*, n. 10, s. 25, 1979
16. Czapski J.: dane nieopublikowane 1980
17. Czapski J., Kutzner H., Gładysiak M.: Otrzymywanie stabilnego preparatu barwnika czerwonego z wycieków buraka ćwikłowego. Sprawozdanie za lata 1976—1980, ITŻPR AR w Poznaniu, maszynopis, 1980
18. Davies A. C. W. i in.: *Expl Hort.*, t. 28, s. 15, 1976
19. De Bruyn: *Chemisch Onderzoek ten behoeve van de veredeling. Meded. IVT 227*, Wageningen, 24, 1964. Cyt. za: Nieuwhof, De Bruyn 1972
20. Dreiding A. S.: *The betacyanins, a class of red pigments in the Cetro-spermae 1961*. W: W. D. Ollis: *Recent developments in the chemistry of natural phenolic compounds*. Pergamon Press, s. 194, 1961
21. Driver M. G., Francis F. J.: *J. Food Sci.*, s. 44, s. 518, 1979
22. Driver M. G., Francis F. J.: *J. Food Sci.*, t. 44, s. 521, 1979
23. Dyjas A.: *Możliwości wykorzystania barwników naturalnych w produkcji*

- wyrobów cukierniczych. Praca inżynierska wykonana w ITŻPR AR w Poznaniu, 1980 nieopublikowana
24. Elbe J. H. i in.: *J. Food Sci.*, t. 37, s. 932, 1972
 25. Elbe J. H. i in.: *J. Food Sci.*, t. 39, s. 128, 1974
 26. Elbe J. H. von, Maing I. Y., Amundson C. H.: *J. Food Sci.*, t. 39, s. 334, 1974
 27. Georgakis S. A., Vareitzis K.: *Fleischwirtschaft*, t. 55, s. 1153, 1976
 28. Gormley T. R. i in.: *J. Food Technol.*, t. 8, s. 77, 1973
 29. Grzempczyński A.: Otrzymywanie preparatu barwnika z soku buraka ćwikłowego. Praca magisterska wykonana w ITŻPR AR w Poznaniu, 1978 nieopublikowana
 30. Habib A. T., Brown H. D.: *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.*, t. 69, s. 482, 1956
 31. Harłamowa A. A., Kafka B. W.: *Naturalnyje pischzewyje krasiteli, Pischzewaja promyszlenost*. Moskwa, 1979
 32. Helming G., Kessler H. G.: *Milchwissenschaft*, t. 33, s. 82, 1978
 33. Ichas H. i in.: *Przem. Ferm. Rolny*, n. 3, s. 13, 1976
 34. Imperato F.: *Phytochem.*, t. 14, s. 2526, 1975
 35. Iwańska W., Ogonowski J.: *Przem. Spoż.*, t. 20, n. 9, s. 30, 1966
 36. Kaczmarek R.: System enzymatyczny z korzeni spichrzowych buraka ćwikłowego rozkładający betaninę. Praca doktorska wykonana w ITŻPR AR w Poznaniu, 1979 nieopublikowana
 37. Kearsley M. W., Katsaboxakis K. Z.: *J. Food Technol.*, t. 15, s. 501, 1980
 38. Knuthsen P.: *Z. Lebensm. Unters.-Forsch.*, t. 172, s. 195, 1981
 39. Kopelman I. J., Saguy I.: *J. Food Technol.*, t. 12, s. 615, 1977
 40. Kuusi T., Pyssalo H., Pippuri A.: *Z. Lebensm. Unters.-Forsch.*, t. 163, s. 196, 1977
 41. Kwaśniewski R. i in.: *Prace Inst. Lab. Bad. Przem. Spoż.*, t. 24, n. 1, s. 31, 1974
 42. Lee C. Y.: *J. Sci. Food Agric.*, t. 24, s. 843, 1973
 43. Lee C. Y., Smith N. L.: *J. Food Sci.*, t. 44, s. 82, 1979
 44. Lempka A., Krauze A.: *Zesz. Nauk. WSE Poznań*, t. 36, s. 111, 1970
 45. Lempka A., Krauze A.: *Zesz. Nauk. WSE Poznań*, t. 36, s. 119, 1970
 46. Maing I. Y.: *Betalains as food colorants*. Ph.D. thesis. University of Wisconsin, Madison 1972. Cyt. za: Elbe i Maing (1973): *Cereal Sci. Tod.*, t. 18, s. 263, 1973
 47. Mamrot T.: *Możliwość wykorzystania barwników buraka w produkcji ZPC „Pomorzanka” w Słupsku do barwienia korpusów piankowych*. Praca inżynierska wykonana w ITŻPR AR w Poznaniu, 1980, nieopublikowana
 48. Morris C. E.: *Food Eng.*, t. 52, n. 1, s. 22, 1980
 49. Mosawi K. S. AL.: *Obtaining and stability of betacyanin pigments in different preparations*. Praca doktorska wykonana w SGGW-AR w Warszawie, 1976, nieopublikowana
 50. Muschiolik G., Schmandke H.: *Nahrung*, t. 22, s. 637, 1978
 51. Nieuwhof M., De Bruyn J. W.: *Euphitica*, t. 21, s. 27, 1972
 52. Nilsson T.: *Lantbr högsk. Annlr*, t. 36, s. 179, 1970
 53. Nilsson T.: *Swedish J. Agric. Res.*, t. 3, s. 187, 1973
 54. Oragvelidze N. I. i in.: *Cyt. za: FSTA*, n. 1, T 26, 1978
 55. Pasch J. H., von Elbe J. H.: *J. Food Sci.*, t. 40, s. 1145, 1975
 56. Pasch J. M., von Elbe J. H.: *J. Food Sci.*, t. 44, s. 72, 1979

57. Peck N. H. i in.: *Agron. J.*, t. 63, s. 130, 1971
58. Piattelli M.: *Betalains*. W: T. W. Goodwin: *Chemistry and biochemistry of plant pigments*. Academic Press, t. 1, s. 560, 1976
59. Piattelli M., Minale L.: *Phytochem.*, t. 3, s. 307, 1964
60. Riboh M.: *Food Eng.*, n. 5, s. 66, 1977
61. Rutheford P. P.: *Ann. Applied Biol.*, t. 88, s. 440, 1977
62. Saguy I.: *J. Food Sci.*, t. 44, s. 1554, 1979
63. Saguy I., Kopelman I. J., Mizrahi S.: *J. Food Sci.*, t. 43, s. 124, 1978
64. Saguy I., Kopelman I. J., Mizrahi S.: *J. Agric. Food Chem.*, t. 26, s. 360, 1978
65. Sapers G. M., Hornstein J. S.: *J. Food Sci.*, t. 44, s. 1245, 1979
66. Savolainen K., Kuusi T.: *Z. Lebensm. Unters.-Forsch.*, t. 166, s. 19, 1978
67. Schmidt O. T., Schönleben W.: *Z. Naturforsch.*, t. 12 b, s. 262, 1957
68. Schwartz S. J., von Elbe J. H.: *J. Agric. Food Chem.*, t. 28, s. 540, 1980
69. Schwartz S. J., Hildenbrand B. E., von Elbe J. H.: *J. Food Sci.*, t. 46, s. 296, 1981
70. Singer J. W., von Elbe J. H.: *J. Food Sci.*, t. 45, s. 489, 1980
71. Sobiech B.: *Badania nad zachowaniem się barwnika w różnych procesach technologicznych otrzymywania soków z buraka ćwikłowego*. Praca doktorska wykonana w ITŻPR AR w Poznaniu, 1976 nieopublikowana
72. Sobkowska E.: *Przem. Ferm. Owoc. Warz.*, n. 10, s. 25, 1979
73. Sobkowska E., Piróg J., Sobiech B.: *Rocz. Akademii Rolniczej w Poznaniu*, t. 89, s. 111, 1975
74. Sobkowska E. i in.: *Badanie czynników powodujących zmętnienie i pienienie soków z buraków ćwikłowych*. Sprawozdanie za lata 1976-80 z pracy finansowanej przez MNSzWiT. AR w Poznaniu, 1980 nieopublikowana
75. Stöhr H., Herrmann K.: *Z. Lebensm. Unters.-Forsch.*, t. 159, s. 219, 1975
76. Strack D., Reznik H.: *Z. Pflanzenphysiol.*, t. 94, s. 163, 1979
77. Tyszkiewicz I.: *Roczniki Inst. Przem. Mięsnego*, t. 9, n. 2, s. 43, 1972
78. Vincent K. R., Scholz R. G.: *J. Agric. Food Chem.*, t. 26, s. 812, 1978
79. Wereszczyńska-Cisło B.: *Przem. Ferm. Rolny*, n. 3, s. 15, 1977
80. Willey R. C. i in.: *J. Food Sci.*, t. 44, s. 208, 1979
81. Wyler H., Dreiding A. S.: *Helv. Chim. Acta*, t. 40, s. 191, 1957
82. Wyler H., Dreiding A. S.: *Helv. Chim. Acta*, t. 42, s. 1699, 1959
83. Wyler H. i in.: *Helv. Chim. Acta*, t. 50, s. 545, 1967