

HANNA GIRYN, BARBARA SZTEKE, KRYSZYNA SZYMCZYK

**WPLYW PROCESU TECHNOLOGICZNEGO I PRZECHOWYWANIA
NA ZAWARTOŚĆ KWASÓW ORGANICZNYCH
W ZAGĘSZCZONYCH SOKACH JABŁKOWYCH**

Streszczenie

Celem pracy było określenie składu kwasów organicznych (profilu) w sokach jabłkowych, uzyskanych w różnych okresach kampanii produkcyjnej i w toku różnych procesów technologicznych, a także w trakcie przechowywania gotowych wyrobów. Zawartość kwasów organicznych w sokach jabłkowych oznaczano metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) z detektorem diodowym UV-VIS, w kolumnie C18. Z upływem trwania kampanii przerobowej profil kwasów ulegał zmianom, a zawartość kwasów ogółem w sokach zmniejszała się. Przy prawidłowym przebiegu procesu produkcyjnego zawartość kwasów w soku jabłkowym z poszczególnych etapów wahała się w nieznacznym stopniu. Zaobserwowano różnice w poziomie analizowanych kwasów, zależne od sposobu prowadzenia procesu technologicznego: metodą „tradycyjną” oraz metodą z obróbką enzymatyczną wycieków (upłynnianiem). Przechowywanie zagęszczonych soków (1–2 lata) powodowało niewielkie obniżenie zawartości kwasu jabłkowego (ok.2–14%) i kwasów ogółem (ok.2,5–10%) oraz podwyższenie wartości pH i ekstraktu.

Słowa kluczowe: soki jabłkowe, kwasy organiczne, HPLC.

Wstęp

W ostatnich latach jakość produktów spożywczych związana z ich składem chemicznym nabiera coraz większego znaczenia nie tylko z żywieniowego punktu widzenia. Skład chemiczny jest również potwierdzeniem autentyczności produktu, gwarantującej, że nie został on zafałszowany oraz jest wskaźnikiem jego jakości. Istotne znaczenie przy określaniu jakości produktów odgrywa znajomość cech charakterystycznych użytego surowca. Dotyczy to również soków.

W odniesieniu do soków jabłkowych jednym ze wskaźników jakości może być jakościowy i ilościowy skład (profil) kwasów organicznych, licznie występujących w jabłkach [11].

Profil kwasowy soków jabłkowych może być zależny m.in. od: odmiany owoców, klimatu i miejsca pochodzenia jabłek, czasu i warunków ich przechowywania przed procesem przetwórczym, wpływu samego procesu produkcyjnego oraz czasu i warunków przechowywania gotowego soku jabłkowego. W badanych sokach z jabłek stwierdzano znaczące różnice w zawartości kwasu jabłkowego, cytrynowego, chinowego, mlekowego w całkowitej ilości kwasów oraz wartości pH i stosunku kwasu jabłkowego do cytrynowego [3, 7, 11, 12]. Istotnym wyróżnikiem jakości soków jabłkowych może być kwas fumarowy; w handlowych sokach oznaczano wyższe stężenie tego kwasu niż w sokach przygotowanych z owoców świeżych w warunkach laboratoryjnych. Podwyższona zawartość kwasu fumarowego może sugerować zafałszowanie soków przez dokwaszenie dodatkiem kwasu fumarowego lub syntetycznego kwasu jabłkowego, którego domieszką jest kwas fumarowy [14]. Istnieją również przypuszczenia, że wysoki poziom kwasu fumarowego może wiązać się ze zmianami zachodzącymi w trakcie procesów przetwórczych, a także wskazywać na złą jakość surowca (zepsucie jabłek pod wpływem mikroorganizmów) [1, 6 - 8, 17, 18].

Zagęszczony sok jabłkowy jest ważnym produktem przemysłu owocowo-warzywnego. Rosnąca konkurencja i wymagania odbiorców skłaniają producentów do poprawy jakości i kontroli cech jakościowych (w tym kwasów organicznych) wytwarzanych soków.

Polskie Normy limitują zawartość kwasu mlekowego, ale nie uwzględniają zawartości kwasu fumarowego w sokach jabłkowych. Jednak kontrahenci z krajów Unii Europejskiej stawiając wysokie wymagania jakościowe, dopuszczają zawartość tego kwasu na poziomie 5 mg/l soku o ekstrakcie 11,2%, zgodnie z wymaganiami uzupełniającymi AIJN [13, 15].

Piśmiennictwo fachowe dotyczące składu fizykochemicznego zagęszczonych soków jabłkowych jest ograniczone. Jest niewiele informacji na temat wpływu surowca, w tym przechowywania jabłek i wpływu procesów przetwórczych na profil kwasów organicznych w sokach. Informacji dotyczących polskich soków jabłkowych jest również niewiele [10, 13, 16].

Celem pracy było porównanie składu chemicznego krajowych zagęszczonych soków jabłkowych, ustalenie wpływu terminu produkcji soku, jednostkowych procesów technologicznych oraz przechowywania na profil kwasów organicznych w krajowych zagęszczonych sokach jabłkowych.

Materiał i metody badań

Materiał do badań stanowiły:

- surowiec – jabłka przemysłowe przeznaczone do produkcji (7 próbek),
- soki jabłkowe pobierane w trakcie procesu produkcyjnego z wybranych, kolejnych etapów technologicznych w pięciu zakładach przemysłowych (37 próbek),
- zagęszczone soki jabłkowe pobierane okresowo z jednego zakładu w czasie trwania pełnej kampanii przerobowej (12 próbek),
- zagęszczone soki jabłkowe wyprodukowane w różnych zakładach przemysłu owocowo-warzywnego, przechowywane w warunkach chłodniczych w temp. 4°C (12 próbek).

Badania kwasów organicznych w sokach prowadzono metodą HPLC przy wykorzystaniu chromatografu LDC Analytical współpracującego z diodowym detektorem UV-VIS Spectra System UV6000LP. Badane soki rozcieńczano wodą dziesięciokrotnie i filtrowano przez filtr nylonowy 0,45 µ. Zagęszczone soki jabłkowe rozcieńczano uprzednio do soku odtworzonego o ekstrakcie 12,1%. Rozdział chromatograficzny prowadzono 0,125M buforem fosforanowym o pH 2,9 w kolumnie C₁₈ 5 µm, 4,6 mm x 25 cm, przepływ 0,6 ml/min, a detekcję przy długości fali 212 nm. Wzorce kwasów przygotowano w dejonizowanej wodzie w zakresie stężeń 0,045 mg/l – 1,37mg/l.

W celu scharakteryzowania opracowanej metody wyznaczono podstawowe parametry: dokładność (odzysk), zależnie od rodzaju oznaczanego kwasu wynosi od 97,3% (kwas bursztynowy) do 106% (kwas chinowy), a granica wykrywalności od 0,04 mg/l (kwas fumarowy) do 5 mg/l (kwas chinowy i mlekowy). W badanych sokach jabłkowych oznaczano kwasy: jabłkowy, chinowy, szikimowy, cytrynowy, fumarowy, mlekowy i bursztynowy (te dwa ostatnie kwasy stwierdzano sporadycznie). Oprócz wymienionych kwasów stwierdzano również śladowe ilości innych kwasów, których nie oznaczano.

W każdej próbce soku oznaczano wartość pH oraz ekstrakt refraktometryczny. W celu ułatwienia porównań, zawartość kwasów we wszystkich sokach jabłkowych przeliczano na sok odtworzony o ekstrakcie 12,1%.

Wyniki badań i dyskusja

Kampania produkcji soków jabłkowych w Polsce rozpoczyna się w sierpniu. W trakcie całej kampanii (aż do wiosny) do przerobu dostarczane są owoce niejednorodne odmianowo, określane jako jabłka przemysłowe. Są to często jabłka deserowe, o różnym stopniu dojrzałości w tym tzw. „spady” i jabłka pochodzące z przechowalni. Przy produkcji zagęszczonych soków w trakcie kampanii przerabiany jest różnorodny surowiec zazwyczaj bez celowej selekcji.

Przeprowadzone badania w jednym z zakładów, w trakcie kampanii przerobowej, wykazały, że zagęszczone soki jabłkowe charakteryzowały się zmienną wartością kwasowości czynnej pH od 2,91 do 3,29 i zawierały zróżnicowaną zawartość kwasów ogółem oraz zmienny procentowy udział poszczególnych kwasów w zależności od terminu produkcji soku (tab. 1).

Tabela 1

Zawartość kwasów organicznych w zagęszczonych sokach jabłkowych* z kampanii produkcyjnej 2000/2001 r. w Zakładzie A.
The content of organic acids in concentrated apple juices produced during a processing season 2000/2001 in a Factory A.

Miesiąc produkcji Month of production	Chinowy Quinic		Jabłkowy Malic		Szikimowy Shikimic		Fumarowy Fumaric		Cytrynowy Citric		Suma kwasów Total acids	pH	Ekstrakt Extract
	[mg/l]	Udział Share [%]	[mg/l]	Udział Share [%]	[mg/l]	Udział Share [%]	[mg/l]	Udział Share [%]	[mg/l]	Udział Share [%]	[mg/l]		[%]
Sierpień/August	1520	14,0	9150	84,4	34,8	0,3	1,5	0,01	133	1,2	10839	2,96	72,5
Sierpień/August	687	5,5	11570	92,6	34,2	0,3	1,6	0,01	205	1,6	12497	2,91	66,0
Sierpień/August	1073	11,8	7900	86,8	22,8	0,3	1,5	0,02	103	1,1	9100	3,01	66,4
Wrzesień/September	835	10,5	7060	88,6	22,0	0,3	0,9	0,01	53	0,7	7970	3,06	71,8
Wrzesień/September	702	8,8	7190	90,3	21,6	0,3	1,2	0,01	50	0,6	7965	3,07	71,9
Październik/October	569	8,8	5840	90,3	17,7	0,3	0,7	0,01	42	0,6	6468	3,20	66,9
Październik/October	778	7,3	9700	91,5	14,9	0,1	0,7	0,01	106	1,0	10599	3,15	73,9
Listopad/November	703	11,4	5380	87,2	15,4	0,3	0,9	0,02	69	1,1	6168	3,22	73,8
Listopad/November	805	13,5	5080	85,3	14,9	0,3	1,1	0,02	55	0,9	5955	3,20	66,6
Grudzień/December	575	11,9	4210	86,9	11,9	0,3	0,5	0,01	45	0,9	4842	3,29	66,6

cd. tab. 1.

Styczeń/January	676	12,5	4720	87,3	12,5	0,2	n.s	0,00	n.s	0,0	5408	3,24	72,8
Marzec/March**	656	9,8	5730	85,9	18,5	0,3	n.s	0,00	171	2,6	6669	3,20	68,8
min.	569	5,5	4210	84,4	11,9	0,1	n.s	0,00	n.s	0,0	4842	2,91	66,0
max.	1520	14,0	11570	92,6	34,8	0,3	1,6	0,02	205	2,6	12498	3,29	73,9
Wartość średnia Mean value	798	10,5	6961	88,1	20,1	0,26	0,9	0,01	86	1,0	7874	3,13	69,8
SD	264	2,5	2254	2,6	7,6	0,04	0,5	0,01	59	0,6	2420	0,12	3,21
CV [%]	33	24	32	3	38	17	59	53	69	60	31	3,87	4,6

*Zawartość w soku odtworzonym o ekstrakcie refraktometrycznym 12,1% / Contents in a juice normalized to the extract of 12,1%;

ns < granica oznaczenia ilościowego, kwasy: mlekowy < 20 mg/l, fumarowy < 0,2 mg/l, chinowy < 50 mg/l, cytrynowy < 25 mg/l, bursztynowy < 20 mg/l,

ns < quantitative determination limits of the following acids: lactic acid < 20 mg/l, fumaric acid < 0,2 mg/l, quinic acid < 50 mg/l, citric acid < 25 mg/l, succinic acid < 20 mg/l;

**Obecność kwasu mlekowego w ilości 93,4 mg/l (udział 1,4%) stwierdzono tylko w próbce soku pobranej w marcu, nie stwierdzono kwasu bursztynowego,

** Lactic acid amounting to 93,4 mg/l (1,4%) was detected only in a sample taken in March, succinic acid was not detected at all.

W ogólnej ilości oznaczonych kwasów, od 84,4 do 91,5% zawartości przypada na kwas jabłkowy (największy udział procentowy stwierdzono we wrześniu i październiku), następnie chinowy do 14,2% i cytrynowy do 2,6%. Na początku kampanii zagęszczone soki jabłkowe charakteryzowały się najwyższą zawartością wszystkich kwasów. Z upływem czasu kampanii, od sierpnia do października łączna zawartość kwasów malała. W październiku wystąpił jednorazowy wzrost zawartości kwasów ogółem, szczególnie jabłkowego i cytrynowego, a następnie znaczny spadek w końcowym okresie kampanii, w tym głównie zawartości kwasu jabłkowego. Jest to związane z przetwarzaniem na początku kampanii surowca z większym udziałem jabłek niedojrzałych, o czym świadczą duże zawartości kwasu chinowego, a także jabłek o wyższej kwasowości jak np. Antonówka i Bojken. W późniejszym okresie przetwarzane są natomiast jabłka odmian deserowych oraz pochodzące z przechowalni. Sumaryczna zawartość kwasów w soku wyprodukowanym w sierpniu wynosiła 12498 mg/l (w tym jabłkowego 11570 mg/l – 92,6%), w grudniu 4843 mg/l (w tym jabłkowego 4210 mg/l – 86,9%), a w marcu 6669 mg/l (w tym jabłkowego 5730 mg/l – 85,9%). W analizowanych próbkach zagęszczonych soków jabłkowych wykrywano sporadycznie małe ilości kwasu fumarowego. Nie stwierdzano kwasu bursztynowego i z jednym wyjątkiem, w marcu, obecności kwasu mlekowego.

W celu określenia wpływu jednostkowych procesów technologicznych na profil kwasów w sokach jabłkowych przeprowadzono badania w kilku zakładach produkcyjnych. W każdej serii badań zanalizowano również soki wykonane w warunkach laboratoryjnych z jabłek (surowiec) przeznaczonych do przemysłowej produkcji soków. Próbkę soków przemysłowych pobierano z linii technologicznych na kolejnych etapach procesu produkcyjnego i oznaczano w nich zawartość kwasów (tab. 2).

Zawartość sumy kwasów, a także poszczególnych kwasów w sokach z kolejnych etapów prowadzonych procesów (w zakładach od A do E/1) i w uzyskanym zagęszczonym soku jabłkowym podlegała nieznacznym wahaniom (po przeliczeniu na sok odtworzony o ekstrakcie 12,1%) (tab. 2). Wyjątek stanowi proces produkcyjny, do którego włączono dodatkowy etap upłynniania (zakład E/2). W tym procesie uzyskiwanie soku było dwustopniowe. Po oddzieleniu pierwszego soku, wytloki zmieszane z wodą poddawano obróbce enzymatycznej – upłynnianiu. Następnie soki z obu etapów łączono, poddawano filtracji i zagęszczaniu. W etapie upłynniania ogólna zawartość kwasów w pobranym soku była znacznie niższa, odznaczał się on także niskim ekstraktem 5,0% i nieco niższą wartością pH. Połączony sok z dwóch etapów po zagęszczeniu charakteryzował się niższą zawartością kwasów ogółem, szczególnie jabłkowego, w porównaniu z sokiem surowym i niższą wartością pH. W metodzie tradycyjnej zawartość ta jest zbliżona lub nieco wyższa. Zagęszczony sok, pomimo różnic w sposobie obróbki enzymatycznej odpowiadał standardom RSK i AIJN.

Tabela 2

Wpływ procesu produkcyjnego na zawartość kwasów organicznych w sokach jabłkowych z różnych zakładów w 2001 roku.
The effect of processing on the organic acid content in apple juice produced in different factories during a processing season 2001.

Zakład Factory	Próbki soków Samples of juices Etap produkcji Phase of the production	Chinowy Quinic	Jabłkowy Malic	Szikimowy Shikimic	Mlekowy Lactic	Fumarowy Fumaric	Cytrynowy Citric	Suma kwasów Total acids	pH	Ekstrakt Extract
		[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]		[%]
Zakład A Factory A Sierpień August	Jabłka – surowiec** Apples - raw material	364	10880	22,1	n.s	n.s	120	11386	3,1	11,6
	Sok surowy / Raw juice	379	9070	25,9	279	4,1	113	9872	4,2	9,2
	Dearomatyzacja Dearomatization	571	9000	26,0	54	1,3	120	9773	3,5	11,0
	Depektynizacja Depectinization	628	9450	26,7	n.s	1,6	115	10268	3,2	12,1
	Ultrafiltracja Ultrafiltration	514	9980	28,8	n.s	1,6	174	10699	3,3	11,6
	Zagęszczony sok Concentrated juice	687	11570	34,2	n.s	1,6	205	12498	2,9	66,0
Zakład B/1 Factor y B/1 Wrzesień September	Jabłka- surowiec** Apples - raw material	182	6150	11,9	n.s	n.s	70	6414	2,9	13,6
	Sok surowy / Raw juice	292	5990	20,1	53	1,9	103	6460	3,7	10,6
	Dearomatyzacja Dearomatization	222	6570	17,3	58	1,4	70	6937	2,8	14,2
	Depektynizacja Depectinization	253	6620	19,1	81	1,7	69	7044	2,8	14,1
	Ultrafiltracja Ultrafiltration	268	6320	18,8	n.s	2,1	77	6686	2,9	13,6
	Zagęszczony sok Concentrated juice	248	6300	23,2	n.s	2,6	124	6698	3,0	70,8

Zakład B/2 Factory B/2 Październik/ October	Jabłka-surowiec** Apples - raw material	141	6790	13,6	n.s	n.s	89	7033	3,2	12,4
	Sok surowy / Raw juice	207	6110	14,3	175	2,3	83	6591	3,7	10,9
	Dearomatyzacja Dearomatization	263	6310	15,9	40	0,7	61	6690	2,9	13,6
	Depektynizacja Depectinization	232	6440	16,9	45	0,7	75	6810	3,4	11,9
	Ultrafiltracja Ultrafiltration	130	6670	12,4	n.s	0,7	73	6886	3,4	11,7
	Zagęszczony sok Concentrated juice	160	6890	15,3	n.s	0,9	89	7155	3,1	70,6
Zakład C Factory C Październik October	Jabłka-surowiec** Apples - raw material	125	7700	11,5	n.s	n.s	76	7913	2,9	12,9
	Sok surowy / Raw juice	275	6110	14,9	38	1,2	105	6544	3,2	12,4
	Pasteryzacja Pasteurization	217	6220	14,3	27	1,2	79	6559	3,5	11,6
	Depektynizacja Depectinization	205	6470	15,4	26	1,3	107	6825	3,4	12,0
	Filtracja / Filtration	216	6180	14,2	n.s	1,6	97	6509	3,5	11,6
	Zagęszczony sok Concentrated juice	197	6350	17,4	n.s	1,1	46	6611	3,1	67,2
Zakład D Factory D Październik October	Jabłka-surowiec** Apples – raw material	270	7190	16,6	n.s	n.s	80	7557	3,1	12,6
	Sok surowy / Raw juice	126	6420	14,3	n.s	1,1	85	6646	4,7	8,7
	Prasa / Pressing	159	6540	13,6	n.s	1,1	92	6806	3,4	11,6
	Depektynizacja Depectinization	174	6450	14,2	n.s	1,5	119	6759	3,3	14,7
	Filtracja / Filtration	175	6480	14,4	n.s	1,4	64	6735	3,2	16,1
	Zagęszczony sok Concentrated juice	178	6450	16,6	n.s	1,8	76	6722	3,0	65,2

cd. tab. 2.

Zakład E/1 Factory E/1 Wrzesień September	Jabłka-surowiec** Apples – raw material	134	6015	14,1	n.s	0,9	44	6208	3,2	11,7
	Sok surowy / Raw juice	208	6330	13,8	n.s	1,0	72	6625	3,6	9,5
	Dearomatyzacja Dearomatization	159	6301	15,4	n.s	0,9	63	6540	3,4	11,7
	Depektynizacja Depectinization	159	5998	12,5	n.s	0,6	64	6234	3,4	11,1
	Ultrafiltracja Ultrafiltration	222	5791	12,2	80	7,2	57	6171	3,4	11,0
	Zagęszczony sok Concentrated juice	180	5926	14,1	70	6,3	58	6255	3,2	67,1
Zakład E/2 Factory E/2 Wrzesień September	Jabłka-surowiec** Apples – raw material	n.s	6520	9,1	n.s	n.s	46	6575	3,1	13,6
	Sok surowy / Raw juice	n.s	6960	14,3	34	1,1	86	7095	3,3	12,0
	Dearomatyzacja Dearomatization	n.s	6910	15,5	34	0,9	88	7049	3,3	15,0
	Depektynizacja Depectinization	n.s	7130	15,7	60	0,8	112	7318	3,3	14,1
	Uplynnianie wytlóków Pomace liquefaction	n.s	3871	16,0	n.s	1,5	n.s	3889	3,1	5,0
	Ultrafiltracja Ultrafiltration	n.s	5640	17,8	n.s	2,5	73	5733	3,2	8,0
	Zagęszczony sok Concentrated juice	n.s	5620	16,2	n.s	2,0	109	5747	3,0	60,0

*Zawartość przeliczono na sok odtworzony o ekstrakcie 12,1% / *The content levels were calculated with regard to juice normalized to the extract of 12,1%;

**Sok wykonany w warunkach laboratoryjnych / **Juice produced under the laboratory conditions; ns < granicy oznaczenia ilościowego, kwasy: mlekowy < 20 mg/l, fumarowy < 0,2 mg/l, chinowy < 50 mg/l, cytrynowy < 25 mg/l, bursztynowy < 20 mg/l./ ns < quantitative determination limits, acids: lactic < 20 mg/l, fumaric < 0,2 mg/l, quinic < 50 mg/l, citric < 25 mg/l, succinic < 20 mg/l.

W prawie wszystkich zakładach stwierdzono wyższą zawartość kwasu mlekowego i fumarowego w sokach pobranych z kolejnych etapów produkcji, w porównaniu z sokami uzyskanymi z jabłek przemysłowych w warunkach laboratoryjnych. Zaobserwowano też wahania zawartości tych kwasów między kolejnymi etapami cyklu produkcyjnego. Obecność kwasów mlekowego i fumarowego jest zapewne spowodowana przetwarzaniem surowca gorszej jakości, przy niedostatecznej selekcji jabłek nadgniłych i może świadczyć o skażeniu mikrobiologicznym surowca (niekiedy też linii produkcyjnej – skażenie ultrafiltra w Zakładzie E/1 potwierdzono badaniami mikrobiologicznymi). Zawartość kwasu mlekowego była najwyższa w soku surowym i spadała w trakcie procesu, przy czym obserwowano niekiedy wzrost jego zawartości po depektynizacji i po ultrafiltracji, co mogło być spowodowane warunkami sprzyjającymi rozwojowi mikroorganizmów odpowiedzialnych za wytwarzanie tego kwasu. Podobnie wahała się zawartość kwasu fumarowego, obserwowano też jej wzrost po etapie ultrafiltracji i w zagęszczonym soku.

Z danych literaturowych wynika, że obecność kwasu fumarowego i mlekowego w soku jabłkowym jest ściśle związana z jakością mikrobiologiczną przetwarzanego materiału i jego skażeniem, między innymi szczepami bakterii *Lactobacillus* i *Rhizopus* [1] lub drożdży [17].

Trifiro [17] uważa, że kwas fumarowy może być bardzo interesującym wskaźnikiem jakości higienicznej soków, gdyż nie jest on eliminowany podczas procesu odparowywania.

W tab. 3. przedstawiono wpływ przechowywania na zawartość kwasów w 12 próbkach przechowywanych zagęszczonych soków jabłkowych.

Zagęszczony sok jabłkowy, analizowany bezpośrednio po wyprodukowaniu, charakteryzował się zawartością ekstraktu od 64,9 do 71,7% i wartością pH od 2,90 do 3,29. Zawartość kwasu jabłkowego w tych sokach wynosiła od 5,69 g/l do 11,78 g/l, chinowego od 101,96 mg/l do 792 mg/l i cytrynowego od 54,6 mg/l do 173,3 mg/l. Po rocznym i dwuletnim przechowywaniu próbek soków w warunkach chłodniczych stwierdzono zarówno wzrost wartości ekstraktu – o 1,6% po roku, a po dwóch latach o 4%, jak i pH – w tym przypadku wzrost nie przekroczył 7,4% kwasowości czynnej początkowej. Jednak oba te parametry wykazywały wartości w granicach stwierdzanych w przypadku soków badanych bezpośrednio po produkcji. W trakcie składowania obserwowano zmniejszenie ogólnej zawartości kwasów, co można tłumaczyć zachodzącymi połączeniami kwasów organicznych z produktami reakcji brunatnienia [3], przy czym dotyczyło to głównie kwasu jabłkowego i wynosiło od 2,1% do 9,5% po roku i do 14,3% po dwóch latach. Zawartość wszystkich kwasów i ich udziały procentowe podlegały pewnym wahaniom (tab. 3, 4), podobnie jak to zaobserwowano w przypadku jabłek przechowywanych w chłodni [5, 6]. Zawartość

kwasu chinowego, cytrynowego i fumarowego wykazywała w czasie rocznego przechowywania tendencję spadkową, a po dwóch latach wzrostową; poziom kwasu szikimowego zazwyczaj wzrastał. Zaobserwowane zmiany wyróżników charakteryzujących zagęszczony sok jabłkowy są niewielkie.

Tabela 3

Wpływ przechowywania zagęszczonych soków jabłkowych na profil kwasów. *

The effect of storing the concentrated apple juice on the composition of acids contained in it.

Próbka Sample	Przechowyw. Period of storage	Chinowy Quinic [mg/l]	Jabłkowy Malic [mg/l]	Szikimowy Shikimic [mg/l]	Fumarowy Fumaric [mg/l]	Cytrynowy Citric [mg/l]	Suma kwasów Total acids [mg/l]	pH	Ekstrakt Extract [%]
1	0	202	5690	15,6	0,65	63,9	5973	3,19	66,6
	1 rok / 1 year	186	5570	16,8	1,18	45,7	5820	3,35	67,4
Zmiany Changes [%]	po 1 roku after one year	-8,1	-2,11	8,0	81,5	-28,5	-2,6	5,02	1,2
2	0	197	6350	17,5	1,13	92,0	6657	3,14	67,2
	1 rok / 1 year	171	6020	19,4	0,84	36,8	6248	3,35	67,6
Zmiany Changes [%]	po 1 roku after one year	-13,0	-5,2	11,1	-25,7	-60,0	-6,2	6,69	0,6
3	0	153	6890	15,2	0,93	88,7	7148	3,05	70,6
	1 rok / 1 year	139	6290	16,4	0,58	43,3	6489	3,21	71,2
Zmiany Changes [%]	po 1 roku after one year	-9,2	-8,7	7,7	-37,6	-51,2	-9,2	5,25	0,85
4	0	169	6450	16,9	1,35	71,8	6709	3,15	65,2
	1 rok / 1 year	168	6200	18,5	4,32	115,9	6507	3,38	65,6
Zmiany Changes [%]	po 1 roku after one year	-0,5	-3,9	9,6	220	61,5	-3,0	7,3	0,61
5	0	170	6310	16,2	1,08	59,7	6557	3,06	70,4
	1 rok / 1 year	149	5710	17,3	0,34	57,6	5934	3,25	71,2
Zmiany Changes [%]	po 1 roku after one year	-12,0	-9,5	6,7	-68,5	-3,39	-9,5	6,21	1,14
6	0	102	7650	17,3	1,38	54,6	7825	3,29	66,8
	1 rok / 1 year	72,0	7180	13,5	1,67	18,9	7286	3,36	67,5
Zmiany Changes [%]	po 1 roku after one year	-29,0	-6,1	-22,1	21,0	-65,4	-6,9	2,13	1,05
7	0	208	6270	21,7	1,71	56,1	6558	2,98	70,8
	1 rok / 1 year	199	5940	22,5	0,92	36,2	6199	3,2	71,3
Zmiany Changes [%]	po 1 roku after one year	-4,3	-5,3	3,6	-46,2	-35,5	-5,5	7,38	0,71

8	0	213	6900	19,6	1,08	83,1	7217	2,99	71,7
	1 rok / 1 year	199	6550	24,7	1,33	54,3	6830	3,18	72,6

cd. tab. 3.

Zmiany Changes [%]	po 1 roku after one year	-6,5	-5,1	26,0	23,2	-34,6	-5,4	6,35	1,26
9	0	160	6240	16,5	1,51	60,2	6479	3,06	71,4
	1 rok / 1 year	151	5710	17,7	0,87	33,4	5913	3,27	72,4
Zmiany Changes [%]	po 1 roku after one year	-6,0	-8,5	7,5	-42,4	-44,5	-8,7	6,86	1,4
10	0	486	10010	18,9	0,65	84,2	10600	2,98	68,9
	1 rok / 1 year	453	9430	19,7	1,25	102	10006	3,1	69,8
	2 lata / 2 years	854	9090	20,9	4,01	63,6	10032	3,17	71,6
Zmiany Changes [%]	po 1 roku after one year	-6,8	-5,8	4,4	92,3	21,5	-5,6	4,03	1,31
	po 2 latach after 2 years	76,0	-9,2	10,7	517	-24,5	-5,4	6,38	3,92
11	0	506	11780	40,4	2,37	173	12503	2,9	69,3
	1 rok / 1 year	521	11320	38,1	2,51	142	12024	2,97	70,4
	2 lata / 2 years	495	11040	32,2	0,00	230	11797	3,01	71,2
Zmiany Changes [%]	Po 1 roku after one year	2,9	-3,9	-5,6	5,90	-17,8	-3,8	2,41	1,59
	po 2 latach after 2 years	-2,3	-6,3	-20,2	-100	32,7	-5,6	3,79	2,74
12	0	792	8900	16,7	0,30	94,2	9803	2,96	64,8
	1 rok / 1 year	769	8430	17,8	0,92	86,3	9304	3,09	65,6
	2 lata / 2 years	936	7630	18,9	2,05	205	8791	3,18	67
Zmiany Changes [%]	po 1 roku after one year	-2,9	-5,3	6,7	207	-8,4	-5,1	4,39	1,23
	po 2 latach after 2 years	18,0	-14,3	13,4	583	117	-10,3	7,43	3,4

*Zawartość w soku odtworzonym o ekstrakcie 12,1%

*Content levels in juice normalized to the extract of 12,1.

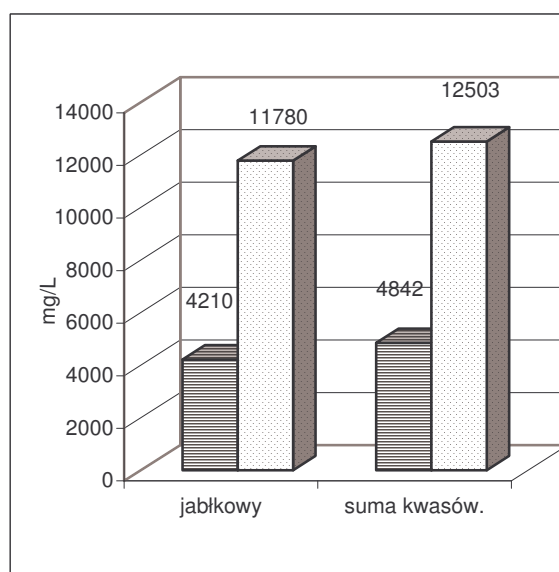
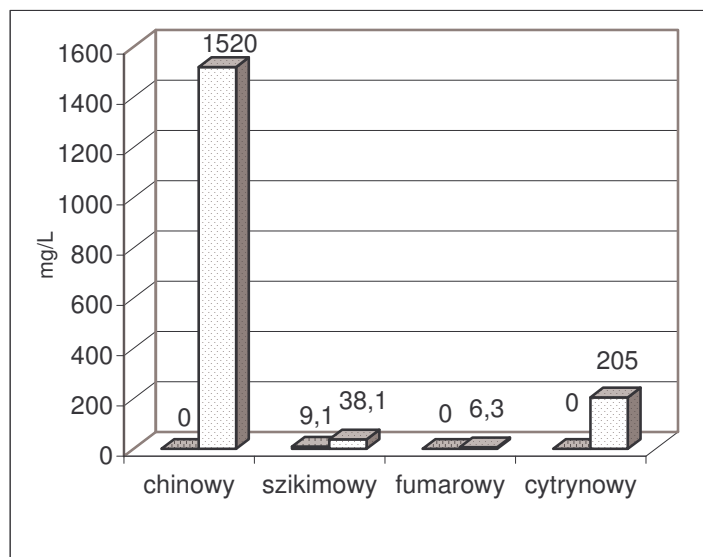
Przeprowadzone badania wskazują, że zawartości kwasów organicznych ogółem, jak i poszczególnych kwasów w sokach jabłkowych wykonanych w warunkach przemysłowych zawierają się w szerokim zakresie. Zakresy zawartości kwasów (min. i maks.) w analizowanych zagęszczonych sokach jabłkowych (w soku odtworzonym do wartości 12,1%) z uwzględnieniem soków świeżych i przechowywanych przedstawiono na rys. 1. i 2.

Tabela 4

Wpływ przechowywania na zmiany udziału procentowego kwasów w zagęszczonym soku jabłkowym.*
The effect of storing the juice on the percentage of acids content in the concentrated apple juice.

Okres przechowyw. Period of storage	Próbka Sample	Zmiany udziału kwasów [%] / Changes in the percentage of acid content				
		Chinowy Quinic	Jabłkowy Malic	Szikimowy Shikimic	Fumarowy Fumaric	Cytrynowy Citric
1 rok*	1	-0,19	+0,4	+0,03	+0,01	-0,29
1 rok	2	-0,23	+1,0	+0,05	-0,004	-0,79
1 rok	3	+0,00	+0,5	+0,04	-0,004	-0,57
1 rok	4	+0,07	-0,8	+0,033	+0,046	+0,71
1 rok	5	-0,08	0,00	+0,04	-0,01	+0,06
1 rok	6	-0,31	+0,70	-0,04	+0,005	-0,44
1 rok	7	+0,04	+0,20	+0,03	-0,011	-0,28
1 rok	8	-0,03	+0,3	+0,09	+0,004	-0,35
1 rok	9	0,07	+0,3	+0,05	-0,009	-0,37
1 rok	10	-0,06	-0,2	+0,02	+0,006	+0,23
2 lata**	10	+3,90	-3,8	+0,03	+0,034	-0,16
1 rok	11	+0,28	-0,1	0,00	+0,002	-0,21
2 lata	11	+0,15	-0,6	-0,05	-0,019	+0,56
1 rok	12	+0,19	-0,2	+0,02	+0,007	-0,03
2 lata	12	+2,56	-4,0	+0,05	+0,017	+1,37

1 rok* / 1 year; 2 lata** / 2 years.



Rys. 1. Zakres zawartości kwasów organicznych (min - max) w zagęszczonym soku jabłkowym.

Fig. 1. The range of organic acids contents (min-max) in concentrated apple juice.

chinowy / quinic, szikimowy / shikimic, fumarowy / fumaric, cytrynowy / citric, jabłkowy / malic, suma kwasów / total acids.

Wnioski

1. W sokach jabłkowych uzyskanych w warunkach przemysłowych występuje znaczna rozpiętość zawartości kwasów organicznych. We wszystkich sokach jabłkowych obecne są kwasy: jabłkowy i szikimowy. Obok tych dwóch kwasów, w zdecydowanej większości soków obecne są także kwasy: chinowy i cytrynowy. Nie stwierdzano obecności kwasu bursztynowego.
2. Pod względem ilościowym dominuje kwas jabłkowy. Kwasy: chinowy, cytrynowy i szikimowy występują w ilościach wielokrotnie mniejszych (kwasy chinowy i cytrynowy o ok. rząd wielkości, a kwas szikimowy o ok. dwa rzędy wielkości).
3. Zawartość kwasu mlekowego i kwasu fumarowego (wskaźniki jakości świadczące m.in. o przemianach mikrobiologicznych) w analizowanych próbkach soku wytwarzanego w warunkach przemysłowych nie przekraczała wartości określonych w Kodeksie Praktyki AIJN, z wyjątkiem jednego przypadku skażenia ultrafiltra.
4. Proces technologiczny i przechowywanie zagęszczonych soków jabłkowych w niewielkim stopniu wpływają na profil analizowanych kwasów organicznych w sokach jabłkowych.

Praca została wykonana w ramach grantu KBN nr 5 PO6G 02117.

Literatura

- [1] Acar J., Gokmen V., Taydas E.: An investigation into formation of fumaric acid in apple juice concentrates. *Eur. Food Technol.*, 1999, **209**, 308-312.
- [2] Babsky N.E., Wrolstad R.E., Wurst R.W.: Influence of commercial shipping on the color and composition of apple juice concentrate. *J. Food Quality*, 1989, **12**, 355-367.
- [3] Babsky N.E., Toribio J.L., Lozano J.E.: Influence of storage on the composition of clarified apple juice concentrate. *J. Food Sci.*, 1986, **51**, 64-547.
- [4] Brause A.: Detection of juice adulteration - 1991 perspective. *Fruit Processing*, 1992, **2**, 48-51.
- [5] Drake S., R., Eisele T., A.: Carbohydrate and acid contents of Gala apples and Bartlett pears from regular and controlled atmosphere storage. *J. Agric. Food Chem.*, 1999, **47**, 3181-3184.
- [6] Fuleki T., Pelayo E., Palaby R.: Carboxylic acid composition of varietal juices produced from fresh and stored apples. *J. Agric. Food Chem.*, 1995, **43**, 598-607.
- [7] Hulme A.C., Wooltorton L.S.: Determination and isolation of nonvolatile acids of pome fruits and study of acid changes during storage. *J. Agric. Food Chem.*, 1958, **9**, 150-158.
- [8] Ichas H., Lesińska E.: Zmiany wybranych cech jakościowych surowego soku jabłkowego w toku owocowych kampanii przerobowych. *Prace Inst. i Lab. Bad. Przem. Spoż.*, 1988, **41**, 132-141.
- [9] Karadeniz F., Eksi A.: The correlation of fumaric acid with patulin, L-lactic acid and HMF in apple juice concentrate. *Fruit Processing*, 1997, **12**, 475-478.

- [10] Król B., Kołodziejczyk K., Klewicki R.: Charakterystyka składu kwasów organicznych pitnych soków jabłkowych. Materiały I Sesji Przeglądowej Analityki Żywności, Warszawa 1996, s. 4.
- [11] Lee H., Wrolstad R.E.: Apple juice composition: sugar, nonvolatile acid and phenolic profiles. J. Assoc. Off. Anal. Chem., 1988, **71**, 789-794.
- [12] Mattick L.R., Moyer J.C.: Composition of apple juice. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 1983, **66**, 1251-1255.
- [13] Niewiarowicz B.: Wyniki analiz polskiego zagęszczanego soku jabłkowego a wymagania rynku UE. Przem. Ferm. Owoc. Warz., 1989, **10**, 38-40.
- [14] Nagy S.: Economic adulteration of fruit beverages. Fruit Processing, 1997, **4**, 125-131.
- [15] Płocharski W.: Uwarunkowania rozwoju krajowego przemysłu sokowniczego. Mat. Konf. „Problemy w przetwórstwie owocowo - warzywnym”, Warszawa 1997, s. 1-18.
- [16] Podgórska E., Udeh K.O.: Analiza składu cukrów i kwasów organicznych w sokach i koncentratkach jabłkowych w różnych okresach kampanii przerobowej. Przem. Ferm. Owoc. Warz., 2000, **3**, 36-38.
- [17] Trifiro A.: Acid metabolites as markers of yeast spoilage in fruit juices. Fruit Processing, 2000, **9**, 356-362.
- [18] Zyren J., Elkins E.R.: Interlaboratory variability of methods used for detection of economic adulteration in apple juice. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 1986, **69**, 672-676.

THE EFFECT OF PROCESSING AND STORING ON THE ORGANIC ACID CONTENT IN CONCENTRATED APPLE JUICES

S u m m a r y

The HPLC techniques on C₁₈ with the UV detection were used to study the effect of technology, season of processing and storing on the organic acid contents in and composition of concentrated apple juices. The season of processing influenced the composition and the total content of organic acids. Different technology steps had a low effect on organic acids except for a step of pomace enzymation (liquefaction). Storing the concentrated juices during 1 and 2 year periods at 4°C resulted in the quantity decrease of malic acid (ca 2–14%) and total acids (ca 2,5–10%), whereas the value of pH and the extract increased.

Key words: apple juice, acids, HPLC 