Inga KLIMCZAK, Anna GLISZCZYŃSKA-ŚWIGŁO

WPŁYW PRZECHOWYWANIA NA JAKOŚĆ SENSORYCZNĄ ORAZ ZAWARTOŚĆ KWASU FERULOWEGO I *p*-WINYLOGWAJAKOLU (PVG) W SOKU POMARAŃCZOWYM

W ciągu ostatnich lat obserwuje się w Polsce dynamiczny wzrost produkcji i spożycia soków owocowych. Obecnie spożycie soków i napojów niegazowanych wynosi około 15 l/osobę/rok [7]. Wśród bogatego asortymentu soków na rynku dużym zainteresowaniem konsumentów cieszą się soki z owoców cytrusowych, głównie pomarańczowy. Obserwowane zwiększenie spożycia soków owocowych wynika ze wzrostu świadomości konsumenta o roli związków biologicznie czynnych obecnych w żywności w sprawnym funkcjonowaniu organizmu. Soki cytrusowe stanowią bogate źródło związków o właściwościach przeciwutleniających – witaminy C i związków polifenolowych. Główną część związków fenolowych występujących w sokach cytrusowych stanowią kwasy hydroksycynamonowe i flawanony [1], [5], [12].

Jakość sensoryczna soków pomarańczowych, a więc ich barwa, zapach i smak, obok wartości odżywczej jest jednym z głównych czynników, decydujących o preferencjach konsumenckich. Polifenole ze względu na swoją dużą reaktywność wpływają w bardzo istotny sposób na jakość sensoryczną soków, odgrywając rolę zarówno pozytywną, jak i negatywną. Pozytywny wpływ wywierają m.in. na kształtowanie charakterystycznej barwy, smaku i zapachu [2], [6]. Z drugiej jednak strony podczas przechowywania mogą być prekursorami związków, pogarszających cechy smakowo-zapachowe. Występowanie niepożądanego zapachu i smaku jest, poza zmianami barwy, głównym czynnikiem, dyskwalifikującym soki cytrusowe. Pod wpływem działania temperatury, w miarę starzenia się soków cytrusowych wyczuwalny staje się niepożądany, nieswoisty aromat i smak. W badaniach na soku pomarańczowym wykazano, że powoduje to *p*-winylogwajakol (PVG), który tworzy się na drodze dekarboksylacji kwasu ferulowego, uwolnionego z jego związanych form podczas przechowywania. Stwierdzono, że dla soków cytrusowych związek ten może być również wskaźnikiem nieprawidłowej obróbki cieplnej [8], [10], [14].

Soki owocowe należą do produktów o stosunkowo długiej przydatności do spożycia. W powszechnej praktyce handlowej data przydatności do spożycia upływa po 12 miesiącach od daty produkcji. Należy zaznaczyć, że soki w tym okresie powinny być przechowywane w pomieszczeniach o temperaturze w granicach 0-18°C [11]. Niewłaściwe warunki przechowywania mogą powodować obniżenie wartości żywieniowej, której przyczyną są straty substancji biologicznie czynnych, np. witaminy C i niektórych polifenoli, oraz pogorszenie cech sensorycznych soków.

W związku z powyższym za słuszne uznano zbadanie wpływu warunków przechowywania na:

- zawartość wolnego kwasu ferulowego,
- zawartość *p*-winylogwajakolu (PVG), który tworzy się na drodze dekarboksylacji kwasu ferulowego,
- jakość sensoryczną soku pomarańczowego.

1. Materiał badawczy i metodyka badań

Przedmiot badań stanowił sok pomarańczowy 100%, przechowywany w 1-litrowych kartonach przez okres 2, 4 i 6 miesięcy w komorach klimatycznych, w trzech wariantach temperaturowych: 18±1, 28±1 i 38±1°C. Warunki temperaturowe 18°C, przyjęte w badaniach, były granicznymi i odpowiadały wymaganiom stawianym przez normę PN-90/A-75032. W celu przyspieszenia zachodzących zmian w sokach zastosowano również temperatury podwyższone o 10 i 20°C w stosunku do wartości dopuszczonej przez normę.

1.1. Identyfikacja i ilościowe oznaczanie wolnego kwasu ferulowego metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC)

Do analizy jakościowej i ilościowej wolnego kwasu ferulowego za pomocą HPLC zastosowano chromatograf cieczowy firmy Waters (Milford, MA, USA). Do rozdziału wykorzystano kolumnę analityczną Symmetry C_{18} (3,9 mm × 150 mm, 5 μm) wraz z prekolumną μBondapak C_{18} firmy Waters. Fazę ruchomą stanowiły rozpuszczalniki: acetonitryl (A) oraz woda zakwaszona kwasem trifluorooctowym pH 2,5 (B). Zastosowano elucję gradientową. Prędkość przepływu fazy ruchomej wynosiła 0,6 cm^3/min. Detekcja badanego związku dokonywana była za pomocą detektora fotodiodowego UV-VIS przy długości fali 280 nm. Identyfikacji kwasu ferulowego dokonano przez porównanie jego czasu retencji oraz widma UV z czasem retencji i widmem wzorca. Zawartość kwasu ferulowego oznaczono metodą krzywej wzorcowej, przygotowanej w tych samych warunkach chromatograficznych.

1.2. Identyfikacja i ilościowe oznaczanie *p*-winylogwajakolu (PVG) metodą chromatografii gazowej (GC)

Do ekstrakcji PVG z soku pomarańczowego i jego analizy jakościowo-ilościowej za pomocą chromatografii gazowej zastosowano metodykę opracowaną przez Marcotte i wsp. [9].

1.3. Ocena jakości sensorycznej

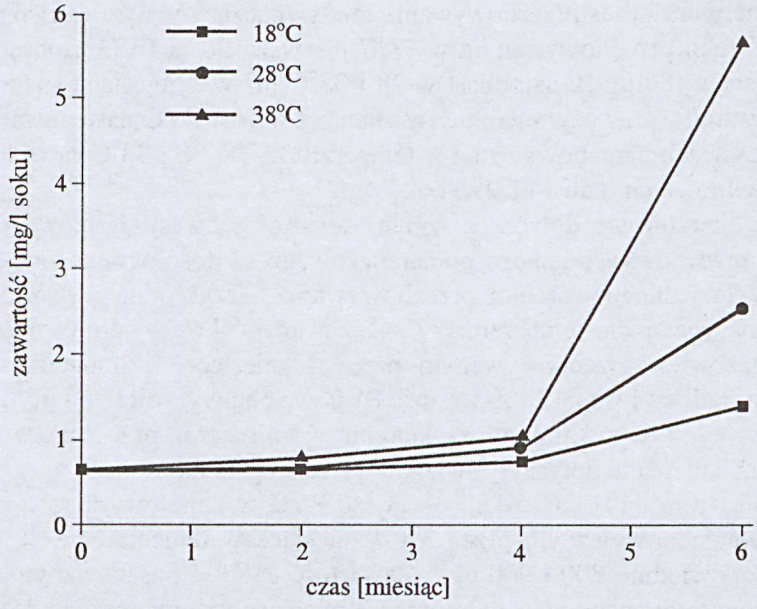
Badania jakości sensorycznej próbek soku pomarańczowego zostały przeprowadzone przez sześcioosobowy zespół o dużym doświadczeniu w ocenach sensorycznych. Oceny dokonano na podstawie oceny wyróżników jakościowych soku i oceny pożądalności. Ocena wyróżników jakościowych dotyczyła smaku oraz zapachu i była przeprowadzona za pomocą 9-punktowej skali. Określenia skrajnych kategorii brzmiały następująco: 9 – w pełni charakterystyczny, 1 – całkowicie zmieniony. Badający dokonali także oceny ogólnej pożądalności próbek soku na 9-punktowej skali hedonicznej z określeniami brzegowymi: (próbka) 9 – wyjątkowo pożądana, 1 – wyjątkowo niepożądana [4].

2. Analiza statystyczna

Wyniki poddano analizie statystycznej przy wykorzystaniu programu Statistica 5,5 (StatSoft, Inc.2000). Prezentowane wyniki stanowią średnią arytmetyczną z co najmniej trzech pomiarów. Analizę wpływu poszczególnych czynników na wyróżniki fizykochemiczne i sensoryczne badanych próbek soku przeprowadzono, stosując dwuczynnikową analizę wariancji (ANOVA) z wydzieloną grupą kontrolną. Dla zweryfikowania istotności różnic pomiędzy wartościami średnimi badanych soków zastosowano test Dunnetta. W szacowaniu statystycznym za poziom istotności przyjęto $p<0,05$.

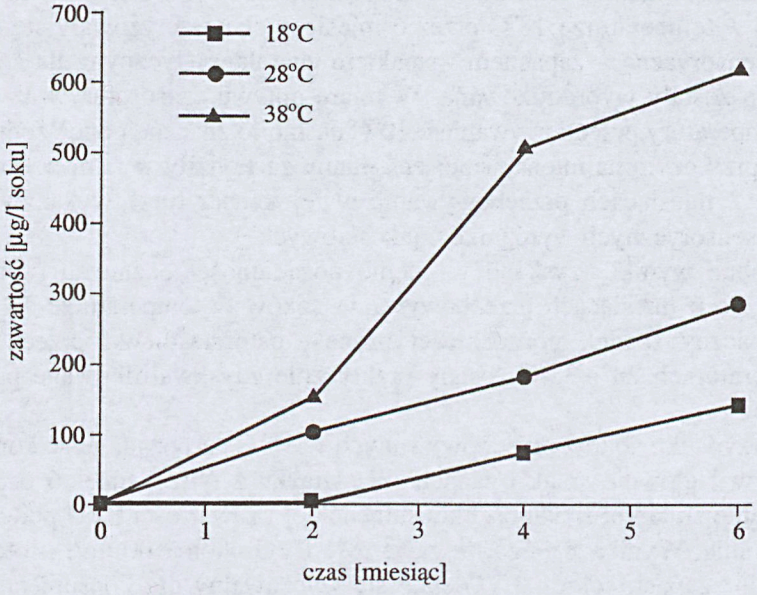
3. Wyniki

Zmiany zawartości wolnego kwasu ferulowego pod wpływem przechowywania przedstawiono na rysunku 1. Zawartość wolnego kwasu ferulowego w świeżym soku pomarańczowym wynosiła 0,65 mg/l soku. Wraz ze wzrostem czasu i temperatury przechowywania następował wzrost zawartości wolnego kwasu ferulowego jako wynik jego uwalniania się z połączeń estrowych i glikozydowych. Po 6 miesiącach przechowywania w temperaturze 18, 28 i 38°C zaobserwowano odpowiednio: dwu-, cztero- i dziewięciokrotny wzrost zawartości tego kwasu.



Rys. 1. Wpływ czasu i temperatury przechowywania na zmiany zawartości wolnego kwasu ferulowego w soku pomarańczowym

W świeżym soku pomarańczowym nie stwierdzono obecności PVG (rys. 2).



Rys. 2. Wpływ czasu i temperatury przechowywania na zmiany zawartości PVG w soku pomarańczowym

Temperatura i czas przechowywania miały znaczący wpływ na tworzenie się PVG. W soku przechowywanym w 18°C pierwsze ilości PVG zaobserwowano w 4 miesiącu (80 μg/l), natomiast w 28 i 38°C już w 2 miesiącu (odpowiednio 100 i 140 μg/l), przy czym najintensywniejszy wzrost PVG następował w 38°C. Po 6 miesiącach przechowywania w temperaturze 18, 28 i 38°C zawartość PVG wzrosła odpowiednio do 140, 290 i 620 μg/l.

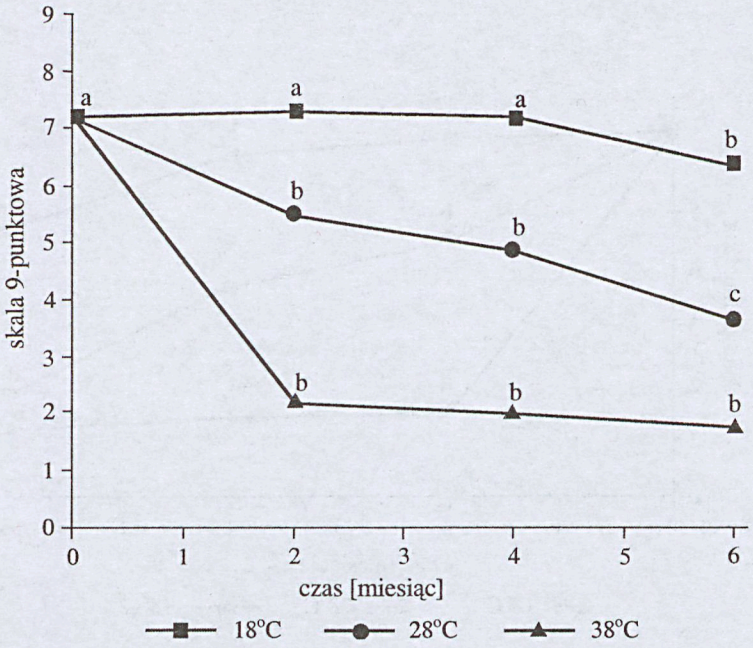
Dane literaturowe dotyczące zmian zawartości kwasu ferulowego i PVG podczas przechowywania soku pomarańczowego są dość ograniczone. Dotyczą one zwykle jednego wariantu przechowywania. Trzykrotnie wyższą, niż prezentowana wyżej dla temperatury 28°C, zawartość kwasu ferulowego w soku pomarańczowym przechowywanym przez 4 miesiące w temperaturze 25°C stwierdził Fallico i wsp. [3]. Zawartość PVG w soku wynosiła 360 μg/l. Różnica pomiędzy tymi wynikami a uzyskanymi w niniejszej pracy może wynikać z faktu, iż badania te dotyczyły świeżo wyciśniętego soku.

Walsh i wsp. [14] stwierdzili obecność PVG w handlowym soku pomarańczowym przechowywanym przez 3 i 4 miesiące w temperaturze 40°C w ilościach odpowiednio 800 i 900 μg/l. Zawartość PVG w puszkowanym soku pomarańczowym przechowywanym przez 3 miesiące w temperaturze 35°C wynosiła od 600 do 1600 μg/l [13]. Wartości te są porównywalne z wartościami uzyskanymi w niniejszej pracy dla soku przechowywanego w temperaturze 38°C.

Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono wpływ czasu i temperatury przechowywania na zmiany smaku i zapachu w soku pomarańczowym. Badane soki przechowywane w temperaturze 18°C przez 6 miesięcy charakteryzowały się dobrą jakością sensoryczną – zapachem i smakiem charakterystycznym dla surowców, z których zostały wyprodukowane. W miarę upływu czasu oraz wraz ze wzrostem temperatury przechowywania o 10°C nastąpiło znaczne pogorszenie jakości soków, przy czym najintensywniejsze zmiany zachodziły w temperaturze 38°C. Soki po 2 miesiącach przechowywania w tej temperaturze wykazywały silne defekty sensorycznych wyróżników jakościowych.

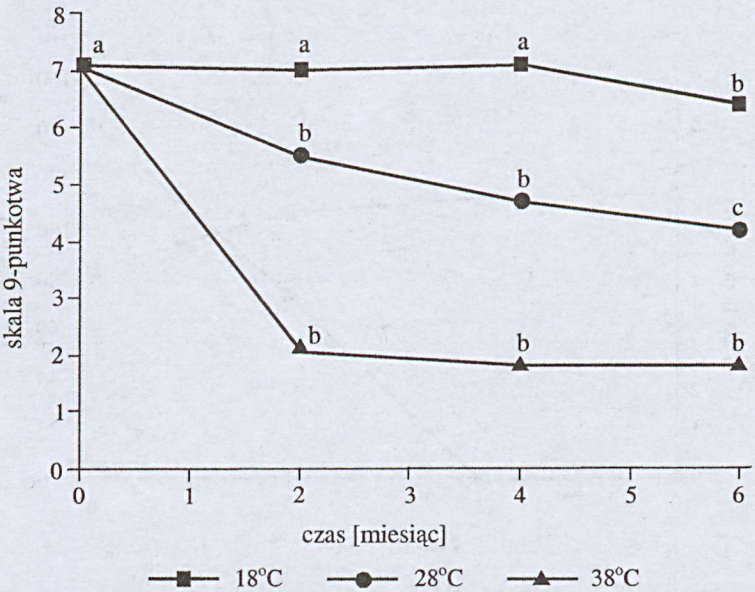
Podobne wyniki uzyskano w ocenie pożądalności badanych próbek soku (rys. 5). Po 6 miesiącach przechowywania soków w temperaturze 18°C nastąpił nieznaczny spadek pożądalności próbek, natomiast soki przechowywane w temperaturach 28 i 38°C zostały praktycznie zdyskwalifikowane przez oceniających.

W przypadku soków przechowywanych w 18°C na pożądalność konsumencką wpływał głównie smak i zapach. W związku z tym rysunek 6 przedstawia zestawienie zmian pożądalności konsumenckiej i zawartości PVG podczas przechowywania. Wynika z niego, że zawartość PVG około 100 μg/l istotnie zmienia smak i zapach soku – PVG staje się wyczuwalny dla konsumenta. Jest to zgodne z danymi literaturowymi, według których próg wyczuwalności dla PVG wynosi 75 μg/l [13].

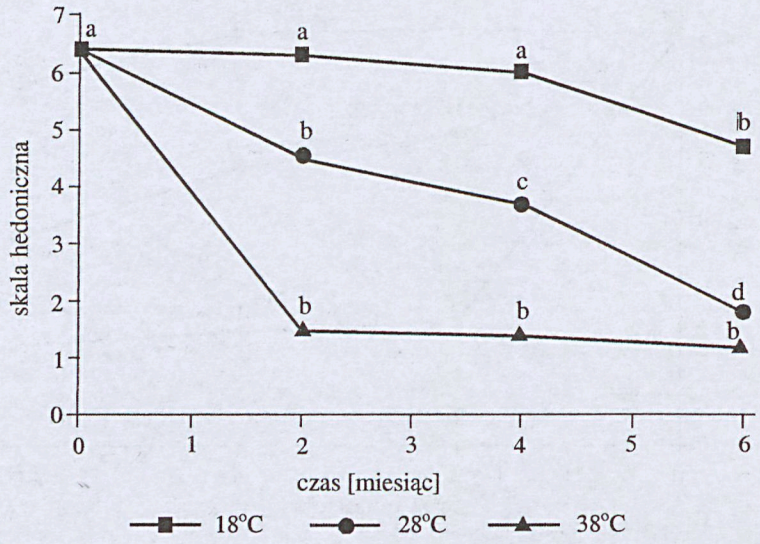


a, b, c – wartości średnie oznaczone różnymi literami różnią się istotnie statystycznie między sobą w obrębie temperatur ($p<0,05$)

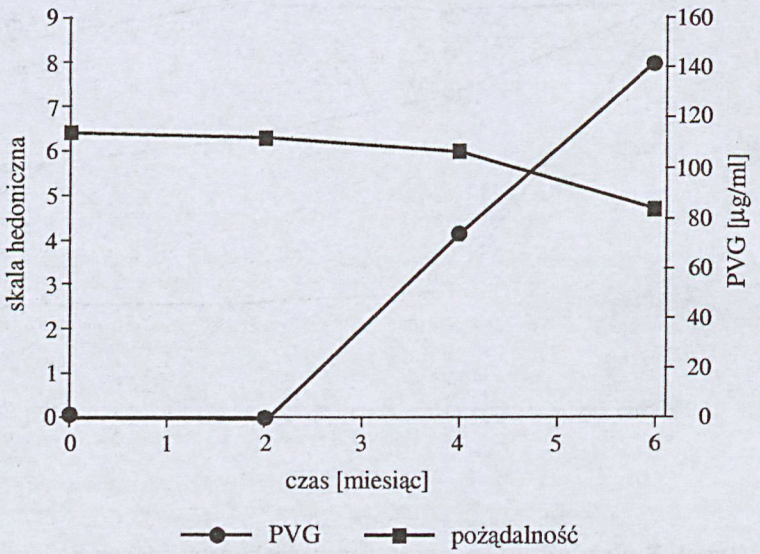
Rys. 3. Wpływ czasu i temperatury przechowywania na zmiany smaku w soku pomarańczowym



Rys. 4. Wpływ czasu i temperatury przechowywania na zmiany zapachu w soku pomarańczowym



Rys. 5. Wpływ czasu i temperatury przechowywania na zmiany pożądalności soku pomarańczowego



Rys. 6. Zależność pomiędzy zmianą pożądalności i zawartości PVG w soku pomarańczowym przechowywanym w 18°C

Wnioski

1. Wraz ze wzrostem czasu i temperatury przechowywania soków pomarańczowych następuje wzrost zawartości wolnego kwasu ferulowego jako wynik jego uwalniania się z połączeń estrowych i glikozydowych.
2. W świeżym soku pomarańczowym nie stwierdzono obecności PVG. Na tworzenie się PVG istotnie wpływa czas i temperatura przechowywania.
3. Soki pomarańczowe przechowywane w temperaturze 18°C przez 6 miesięcy charakteryzują się dobrą jakością sensoryczną – zapachem i smakiem charakterystycznym dla surowców, z których zostały wyprodukowane.
4. Znaczne pogorszenie smaku i zapachu oraz pożądalności przechowywanych soków pomarańczowych jest związane z dużym wzrostem zawartości PVG.

Bibliografia

[1] Arena E., Fallico B., Maccarone E., *Evaluation of antioxidant capacity of blood orange juices as influenced by constituents, concentration process and storage*, Food Chemistry 74, 2001, s. 423-427.

[2] Czapski J., *Wpływ technologii na jakość soków owocowych i warzywnych*, Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny 10, 1999, s. 33-37.

[3] Fallico B., Lanza M.C., Maccarone E., Asmundo C.N., Rapisarda P., *Role of hydroxycinnamic acids and vinylphenols in the flavor alteration of blood orange juices*, J. Agric. Food Chem. 44, 1996, s. 2654-2657.

[4] ISO 4121:1987 „Sensory analysis-methodology-evaluation of food products by methods using scales".

[5] Kanitsar K., Arce L., Rios A., Valcárcel M., *Determination of phenolic constituents in citrus samples by on-line coupling of a flow system with capillary electrophoresis*, Electrophoresis 22, 2001, s. 1553-1565.

[6] Kaur Ch., Kapoor H.C., *Antioxidants in fruits and vegetables – the millennium's health*, International Journal of Food Science and Technology 36, 2001, s. 703-725.

[7] Kubiak K., *Rynek soków i koncentratów owocowych w Polsce*, Przemysł Spożywczy 3, 2003, s. 25.

[8] Lee H.S., Nagy S., *Formation of 4-vinyl guaiacol in adversely stored orange juice as measured by an improved HPLC method*, J. of Food Sci. 55 (1), 1990, s. 162-163.

[9] Marcotte M., Stewart B., Fustier P., *Abused thermal impact on degradation products of chilled pasteurized orange juice*, J. Agric. Food Chem. 46, 1998, s. 1991-1996.

[10] Peleg H., Naim M., Zehavi U., Rouseff R.L., Nagy S., *Pathways of 4-vinylguaiacol formation from ferulic acid in model solution of orange juice*, J. Agric. Food Chem. 40, 1992, s. 764-767.

[11] PN-90/A-75032 „Przetwory owocowe, warzywne, warzywno-mięsne, grzybowe, wina i miody pitne. Pakowanie, przechowywanie i transport".

[12] Rapisarda P., Tomaino A., Lo Cascio R., Bonina F., De Pasquale A., Saija A., *Antioxidant effectiveness as influenced by phenolic content of fresh orange juices*, J. Agric. Food Chem. 47, 1999, s. 4718-4723.
[13] Tatum J.H., Nagy S., Berry R.E., *Degradation products formed in canned single--strength orange juice during storage*, J. Food Sci. 40, 1975, s. 707-709.
[14] Walsh M., Rouseff R., Naim M., *Determination of furaneol and p-vinylguaiacol in orange juice employing differential UV wavelength and fluorescence detection with a unified solid phase extraction*, J. Agric. Food Chem. 45, 1997, s. 1320-1324.

THE INFLUENCE OF STORAGE ON SENSORY QUALITY AND THE CONTENT OF FERULIC ACID AND *p*-VINYL-GUAIACOL (PVG) IN ORANGE JUICE

Summary

Sensory quality of fruit juice is one of the main factors determining consumer preferences. Undesirable taste and flavour is, apart from changes in colour, the main factor disqualifying orange juices. A compound responsible for unspecific taste and flavour of stored orange juices is PVG which is a result of decarboxylation of ferulic acid released from its bound forms upon storage. This paper concerns the influence of time and temperature of storage on the content of free ferulic acid and PVG as well as on sensory quality (taste and flavour) of orange juice stored for 2, 4 and 6 months at the temperature of 18, 28 and 38°C.

Tłum. *Ewa Kotkowska*