

## TRWAŁOŚĆ BARWY OWOCÓW JAGODOWYCH PRZECHOWYWANYCH W STANIE ZAMROŻENIA

Marta Paślawska, Bogdan Stępień, Mariusz Surma, Klaudiusz Jałoszyński  
*Instytut Inżynierii Rolniczej, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu*

**Streszczenie.** Doświadczenia przeprowadzono w celu określenia stabilności barwy owoców maliny i borówki czernicy leśnej podczas długotrwałego przechowywania zamrażalniczego w temperaturze  $-24^{\circ}\text{C}$ . Oznaczenia parametrów barwy wykonywano kolorymetrycznie w materiale świeżym, zamrożonym oraz po 30, 90 i 180 dobach przechowywania. Stwierdzono, że podczas długotrwałego przechowywania zamrażalniczego badanych owoców jagodowych nastąpiły zmiany parametrów barwy świadczące o zachodzących przemianach chemicznych występujących w nich barwników, bardziej intensywne w przypadku malin niż borówek.

**Słowa kluczowe:** zamrażanie, barwa, antocyjany, owoce jagodowe

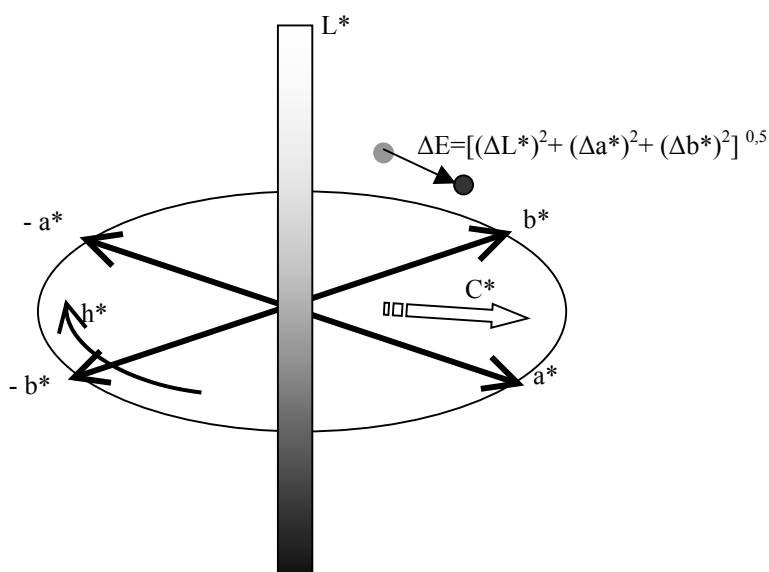
### Wprowadzenie i cel badań

Zamrażalnictwo odgrywa kluczową rolę w wielu łańcuchach zaopatrzenia w żywność, łącząc w sobie możliwość wydłużenia okresu „shelf life” wielu produktów i utrzymania ich początkowych właściwości fizycznych, chemicznych, żywieniowych i sensorycznych. Dzięki stosowaniu chłodzenia i zamrażania zyskuje się istotne obniżenie strat pozbiorowych w rolnictwie oraz zabezpiecza rezerwy żywności, co ma szczególne znaczenie w krajach rozwijających się, gdyż umożliwia poprawę zaopatrzenia w żywność o około 15%. Zasadniczymi ogniwami w efektywnym łańcuchu chłodniczym są chłodzenie i zamrażanie w miejscach produkcji żywności, wykorzystanie transportu chłodniczego i wprowadzenie chłodnictwa w punktach sprzedaży detalicznej [Coulomb 2009].

Zamrażaniu poddawane są produkty żywnościowe o różnym składzie chemicznym, w głównej mierze mięso, ryby i owoce morza, warzywa i owoce oraz ciasta i desery. Wśród dostępnych w handlu owoców mrożonych, szczególnie cenione ze względu na wartości zdrowotne i sensoryczne są owoce jagodowe. Owoce te są cennym źródłem antocyjanów, czerwono-niebieskich barwników roślinnych rozpuszczalnych w wodzie, które pełnią w organizmie człowieka szereg różnych funkcji. Jako przeciwutleniacze chronią przed działaniem wolnych rodników, które z kolei inicjują niekorzystne procesy komórkowe, mogą uszkadzać DNA i prowadzić do śmierci komórek. Antocyjany występują głównie w owocach i kwiatach, ale także w liściach, łodygach i korzeniach roślin wyższych, przede wszystkim w zewnętrznych warstwach komórek. Podobnie jak inne barwniki roślinne, antocyjany są związkami nietrwałymi, wrażliwymi na procesy fizyczne, chemiczne i biochemiczne [Oszmiański, Sożyński 2001]. Stabilność antocyjanów zależy od wielu czynników, między innymi od zawartości i aktywności wody, kwasowości, temperatury,

działania tlenu i światła nadfioletowego. Rozpad antocyjanów jest widoczny jako jaśnienie produktu, aż do całkowitego zaniku barwy [Sikorski 2007].

Zamrożenie owoców zapewnia zatrzymanie procesów biologicznych w stopniu zależnym od temperatury przechowalniczej - wyeliminowanie działania mikroflory oraz zahamowanie lub ograniczenie aktywności enzymów i przebiegu procesów fizykochemicznych. Całkowite zatrzymanie wszystkich procesów możliwe jest dopiero w temperaturze  $-56^{\circ}\text{C}$ , ale stosowana powszechnie i uzasadniona ekonomicznie temperatura  $-20\text{--}30^{\circ}\text{C}$  zapewnia bezpieczeństwo mikrobiologiczne i stabilność fizykochemiczną żywności [Postolski i Gruda 1974]. W czasie długotrwałego przechowywania w stanie zamrożenia, pomimo stosowania szczelnych opakowań, zachodzą przemiany wywołane głównie przemieszczaniem się kryształków lodu i scalaniem w duże kryształy (rekrystalizacją) oraz ususzką wewnętrzną [Szczepanik i in. 2009]. Zjawisko ususzki wewnętrznej występuje w opakowaniach paroszczelnych, nieprzylegających dokładnie do produktów i wiąże się z wahaniami temperatury w przestrzeniach powietrznych między produktem a opakowaniem. Zachodzi wtedy sublimacja lodu z powierzchni produktu, a następnie oziębianie się pary na ściankach opakowania i powstawanie na nich warstewki lodu. Ubytki lodu nie są wyrównywane przez migrację wody z wnętrza produktu i powstaje odwodniona powierzchnia porowata. W warstwie tej łatwiej zachodzą procesy utleniania, a wraz z przedłużaniem się czasu przechowywania wzrasta grubość tej warstwy i rosną opory dyfuzji pary wodnej z lodu w głąbi produktu [Zinn 2008].



Rys. 1. Parametry barwy w systemie C.I.E.L a\* b\*  
 Fig. 1. Colour parameters in the C.I.E.L a\* b\* system

Zachodzące podczas przechowywania przemiany chemiczne związków barwnych, możliwe są do stwierdzenia poprzez obiektywny, instrumentalny pomiar barwy w systemie kolorymetrycznym C.I.E.L\*, a\*, b\* [Zausznica 1959]. W systemie C.I.E ilościowo określa się jasność obrazu za pomocą parametru L\* (od 0 – czarny do 100 – biały) oraz chromaticzność za pomocą parametrów: a\* (od -60 - zielony do +60 - czerwony) oraz b\* (od -60 - niebieski do +60 - żółty), a także ustala odcień (h\*) i nasycenie barwy (C\*) (rys. 1). Barwę każdego materiału można opisać jako punkt znajdujący się w przestrzeni utworzonej przez osie L\*, a\* i b\* i porównać z innym punktem w tej przestrzeni poprzez wyznaczenie pomiędzy nimi odległości określanej jako całkowita różnica barwy  $\Delta E$  [Clydesdale 1972].

Celem przeprowadzonych badań było określenie zmian parametrów barwy owoców maliny i borówki czernicy leśnej podczas długotrwałego przechowywania zamrażalniczego.

## Metodyka badań

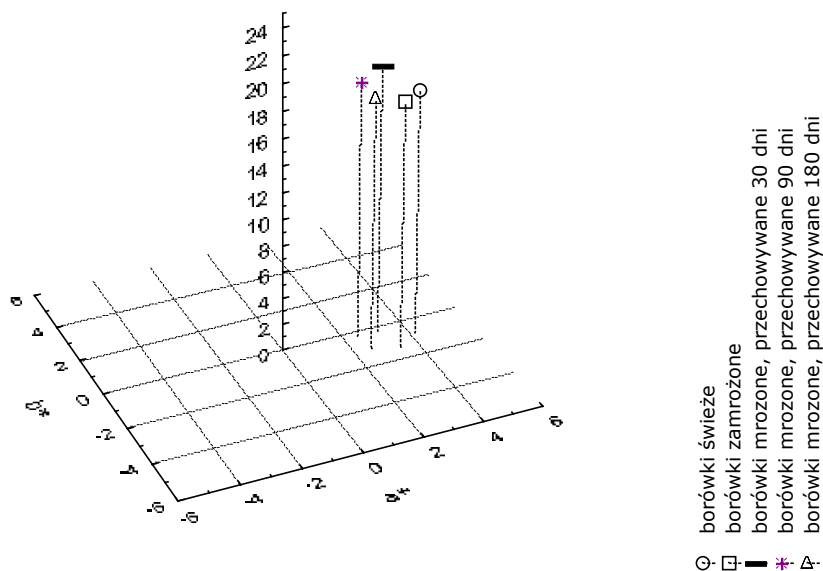
Materiałem stosowanym w badaniach były dojrzałe, nieuszkodzone, zdrowe i wyrównane owoce borówki czernicy leśnej (*Vaccinium myrtillus*) oraz maliny (*Rubus idaeus*) odmiany Polana zakupione w handlu detalicznym w 2010 roku. Owoce po wstępnym oczyszczeniu zamrożono ułożone na tacach w jednej warstwie, w temperaturze  $-24^{\circ}\text{C}$ , a po upływie 6 h przesypano do opakowań foliowych (folia PA/PE bezbarwna o grubości 80  $\mu\text{m}$  i max. przepuszczalności: dla pary wodnej  $6\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot 24^{-1}\text{ h}^{-1}$ , dla tlenu  $< 40\text{ cm}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot 24^{-1}\text{ h}^{-1}$ ) w porcjach po 50g i przechowywano w temperaturze  $-24^{\circ}\text{C}$  przez 180 dni.

W materiale świeżym i zamrożonym oraz po 30, 90 i 180 dniach przechowywania oznaczano: suchą masę wg PN-90/A-75101/03, aktywność wody (miernik KMAW 7 Cobrabid) oraz barwę kolorymetrem Minolta CR200 skalowanym według wzorca bieli BCRA No 20933100. Próbkę owoców o masie 5 g rozdrabniano w młynku laboratoryjnym WŻ-1, a następnie określano parametry barwy L\*, a\*, b\*, wykonując każdorazowo pięć odczytów. Oznaczenie barwy powtarzano dwukrotnie. Okienko pomiarowe o średnicy 0,008 m umieszczone było w odległości 0,010 m od próbki. Na podstawie oznaczonych parametrów wyliczono nasycenie barwy (C\*), ton barwy (h\*) oraz całkowitą różnicę barwy ( $\Delta E$ ) [Clydesdale 1972] w odniesieniu do materiału świeżego. Wyniki dotyczące barwy poddano analizie wariancji ANOVA, posługując się testem Tukeya (Statistica 9.1).

## Analiza wyników

Wykonane badania podstawowych parametrów barwy L\*, a\*, b\* borówek i malin oraz zawartości i aktywności wody w owocach pozwoliły na dokonanie oceny stopnia zaawansowania zmian przechowalniczych.

Rozjaśnienie barwy borówek wywołane zamrożeniem, a widoczne jako wzrost wartości L\*, utrzymywało się przez 180 dni przechowywania (rys. 2). Podczas przechowywania borówek zanotowano obniżenie wartości parametru a\* (zmniejszenie udziału barwy czerwonej), natomiast parametr b\* (udział barwy niebieskiej) pozostawał na stałym poziomie.



Rys. 2. Parametry barwy L\*, a\*, b\* świeżych, zamrożonych i przechowywanych borówek  
 Fig. 2. Colour parameters L\*, a\*, b\* of fresh, frozen and stored berries

Ton barwy borówek h\* obniżył się w wyniku zamrażania, następnie wzrósł znacząco w ciągu 30 dni przechowywania i pozostał na tym poziomie do końca okresu przechowywaniczego, natomiast nasycenie barwy C\* obniżało się stopniowo w trakcie przechowywania (tab. 1). Wzrost tonu barwy h\* i obniżenie jej nasycenia C\* było, podobnie jak spadek wartości parametru a\*, następstwem zanikania barwy czerwonej.

Tabela 1. Ton barwy (h\*), nasycenie (C\*) oraz całkowita różnica barwy ( $\Delta E$ ) w owocach jagód i malin przechowywanych w stanie zamrożenia  
 Table 1. Colour tone (h\*), saturation (C\*) and total colour difference ( $\Delta E$ ) in bilberries and raspberries fruit stored in frozen state

Owoce	Forma owoców	h*	C*	$\Delta E$
Borówka czernica leśna	świeże	7,40	4,25	-
	zamrożone	3,82	3,69	0,93
	przechowywane 30 dni	11,00	3,15	2,20
	przechowywane 90 dni	12,00	2,46	5,65
	przechowywane 180 dni	12,41	2,48	6,42
Malina	świeże	15,58	27,56	-
	zamrożone	16,52	26,88	1,81
	przechowywane 30 dni	21,59	27,07	13,54
	przechowywane 90 dni	21,72	28,45	12,99
	przechowywane 180 dni	20,78	32,36	15,87

Wyniki te korespondują z wynikami badań Klimczaka i współpracowników [2004], którzy obserwowali zmiany parametrów barwy podczas przechowywania mrożonych jeżyn. Stwierdzili rozjaśnienie barwy owoców przy równoczesnym obniżaniu się wartości parametrów  $a^*$  i  $b^*$  (brunatnieniu produktu). Stopień zachodzących zmian barwy jeżyn był jednak znacznie większy niż borówek, o czym świadczy całkowita różnica barwy po 180 dniach przechowywania w temperaturze  $-20^{\circ}\text{C}$  na poziomie  $\Delta E = 12-13$ , natomiast całkowita różnica barwy pomiędzy badanymi borówkami świeżymi i przechowywanymi w stanie zamrożenia przez 180 dni wyniosła  $\Delta E = 6,42$ . Wartości te świadczą o przebiegającej degradacji antocyjanów, jednak w praktyce przemysłowej zmianę barwy uzyskaną dla borówek opisuje się jako nieznaczną, zauważalną tylko przez doświadczonego obserwatora.

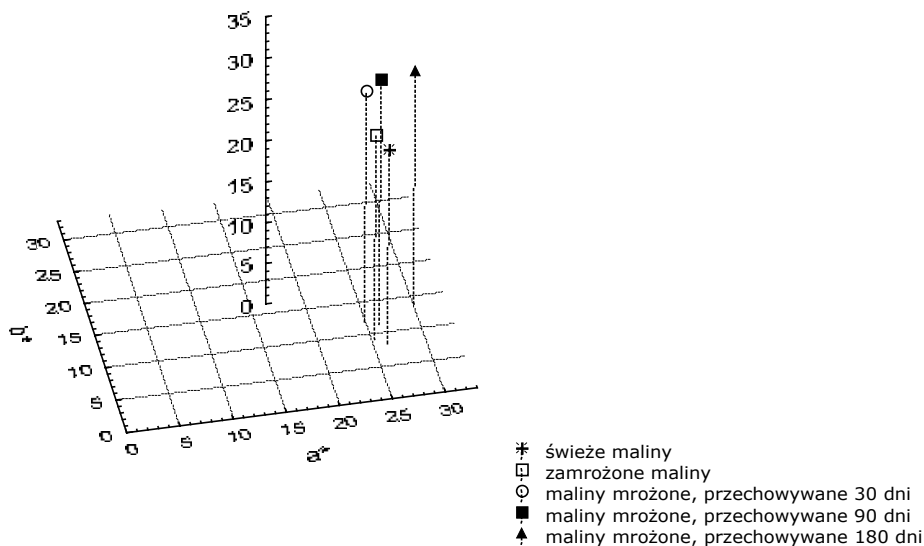
Wysoką trwałość barwy borówek potwierdzają również badania przechowalnicze owoców borówek wysuszonych sublimacyjnie i przechowywanych 180 dni, a następnie uwodnionych. Całkowita różnica barwy dla borówek świeżych i poddanych przetworzeniu kształtowała się dla różnych warunków rehydracji na poziomie  $\Delta E = 3,54-6,98$  [Paślawska i in. 2010].

Proces zamrażania malin wywołał rozjaśnienie barwy i efekt ten pogłębiał się w czasie trzymiesięcznego przechowywania (rys. 3). Po upływie kolejnych trzech miesięcy nastąpiło pociemnienie barwy malin, odnotowane jako spadek wartości  $L^*$ . Podobna tendencja w przebiegu zmian utrzymywała się również w przypadku innych analizowanych parametrów barwy malin. Wartości  $a^*$ ,  $b^*$  oraz  $h^*$  (tab.1) zwiększały się w czasie 90 dni przechowywania zamrażalniczego, a po 180 dniach przechowywania zanotowano ich spadek. Nasylenie barwy malin ( $C^*$ ) wzrosło w czasie przechowywania. Obliczona całkowita różnica barwy już po upływie 30 dni była znacząca i wynosiła  $\Delta E = 13,54$ , natomiast po 180 dniach przechowywania wzrosła do  $\Delta E = 15,87$ . Całkowita różnica barwy na tym poziomie określana jest jako istotna i wskazuje na przebiegającą degradację antocyjanów.

Podobne wyniki uzyskano w przypadku przechowywania malin wysuszonych sublimacyjnie i poddanych rehydracji. Całkowita różnica barwy wyniosła  $\Delta E = 13,60-17,75$  [Paślawska i in. 2010]. Wyniki te potwierdzają niższą niż w przypadku borówek trwałość barwy owoców maliny. Również Ochoa i współpracownicy [2001] potwierdzają wysoką wrażliwość związków współtworzących barwę malin, objawiającą się jako utrata 40% barwników w ciągu 24 h przechowywania w temperaturze pokojowej.

Ponieważ zmiany barwy owoców związane są zazwyczaj z zawartością i aktywnością wody, ocenie poddano również te parametry.

Stwierdzono, że podczas zamrażania zarówno owoców borówki jak i owoców maliny nastąpiło obniżenie wilgotności (tab. 2). Efekt ten spowodowany był wyciekaniem soku komórkowego na skutek rozrywania tkanek poprzez tworzące się kryształki lodu oraz częściowym odparowaniem wody z powierzchni owoców w fazie zamrażania na tacach. Zaobserwowano stopniowy wzrost zawartości wody w materiale podczas przechowywania zamrażalniczego w paroszczelnych opakowaniach. Zanotowane zmiany wilgotności były większe w przypadku owoców maliny niż borówki czernicy leśnej i wynika to prawdopodobnie z metody oznaczania suchej masy próbek. W czasie zamrażania i rozmrażania zachodzi częściowa destrukcja tkanek oraz uwalnianie się wody związanej, bardziej intensywnie w przypadku owoców maliny o delikatnej budowie niż borówek. Zwiększająca się destrukcja tkanek w materiale dłużej przechowywanym, a następnie rozmrażanym, może również wynikać z łączenia się małych kryształków w większe podczas przechowywania.



Rys. 3. Parametry barwy  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  świeżych, zamrożonych i przechowywanych owoców malin  
 Fig. 3. Colour parameters  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  of fresh, frozen and stored raspberries

Aktywność wody w borówkach wzrosła nieznacznie po zamrożeniu i następnie utrzymywała się na stałym poziomie podczas przechowywania. Aktywność wody w malinach zamrożonych i przechowywanych pozostawała na stałym, wysokim poziomie.

Tabela 2. Wilgotność  $W$  [%] oraz aktywność wody  $A_w$  [-] owoców borówki czernicy leśnej i maliny podczas przechowywania w stanie zamrożenia  
 Table 2. Moisture  $W$  [%] and water activity  $A_w$  [-] of bilberry and raspberry during storing in frozen state

Owoce	świeże		zamrożone		przechowywane 30 dni		przechowywane 90 dni		przechowywane 180 dni	
	$W$ [%]	$A_w$ [-]	$W$ [%]	$A_w$ [-]	$W$ [%]	$A_w$ [-]	$W$ [%]	$A_w$ [-]	$W$ [%]	$A_w$ [-]
Borówki	86,00	0,85	81,29	0,88	82,90	0,87	82,86	0,87	82,85	0,87
Maliny	87,80	0,90	78,59	0,89	83,57	0,89	87,72	0,90	88,04	0,90

Nie wykazano bezpośredniej zależności pomiędzy wilgotnością i aktywnością wody zamrożonych i przechowywanych owoców borówek i malin a trwałością barwy. Zmiany parametrów barwy wynikały prawdopodobnie z przemian chemicznych antocyjanów i powiązanych z nimi cukrów oraz przebiegającej rekrystalizacji, mniejszej w przypadku długotrwałego przechowywania borówek niż malin.

## Wnioski

1. Podczas długotrwałego przechowywania owoców jagodowych w stanie zamrożenia zachodzą zmiany parametrów barwy, bardziej dynamiczne i intensywne w przypadku owoców maliny niż owoców borówki czernicy leśnej.
2. Zamrożenie i przechowywanie owoców borówki czernicy leśnej wywołuje rozjaśnienie owoców, co obrazuje wzrost parametru  $L^*$ , natomiast całkowita różnica barwy owoców przechowywanych 180 dni w porównaniu do świeżych wynosi  $\Delta E=6,42$  i wskazuje na wysoką trwałość barwników w tych owocach.
3. Zamrożenie i przechowywanie owoców maliny wywołuje zmiany wszystkich parametrów barwy, wzrastające w trakcie przechowywania. Całkowita różnica barwy owoców świeżych i przechowywanych na poziomie  $\Delta E=15,87$  świadczy o niekorzystnym wpływie długoterminowego przechowywania w stanie zamrożonym na barwę malin.

## Bibliografia

- Coulomb D.** 2009. Rola chłodnictwa w ogólnoświatowym wyżywieniu (tłumaczenie i opracowanie – prof. dr hab. inż. Franciszek Kluza). *Chłodnictwo*. 37 (8) s. 44-46.
- Clydesdale F.M.** 1976. Instrumental techniques for color measurement of foods. *Food Technology*. 10, s. 52-59.
- Klimczak J., Irzyniec Z., Krala L.** 2004. Trwałość barwy jeżyn mrożonych w funkcji temperatury przechowywania. *Chłodnictwo*. 39(10). s. 28-32.
- Ochoa M.R., Kessler A.G., Michelis A., Mugridge A., Chaves A.R.** 2001. Kinetics of colour change of raspberry, sweet and sour cherries preserves packed in glass containers: light and room temperature effects. *Journal of Food Engineering* 49. s. 55-62.
- Oszmiański J., Sożyński J.** 2001. Przewodnik do ćwiczeń z technologii przetwórstwa owoców i warzyw. Skrypt 464 Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu. s. 7-14.
- Paślawska M., Stępień B., Jalożyński K.** 2010. Zmiany parametrów barwy owoców jagodowych wywołane suszeniem, przechowywaniem i rehydracją. *Inżynieria Rolnicza* Nr 2(120). s. 95-102.
- PN-90/A-75101.03.** Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych. Oznaczanie zawartości suchej masy metodą wagową.
- Sikorski Z.** 2007. *Chemia żywności*. WNT s. 195.
- Szczepanik G., Arciuszkiewicz M., Bakan A.** 2009. Wpływ sposobu pakowania na wybrane zmiany fizyczne awokado w czasie zamrażalniczego przechowywania. *Chłodnictwo*. 44(3). s. 46-52.
- Zausznica A.** 1959. *Nauka o barwie*. Wyd. PWN. Warszawa.
- Zinn M.** 2008. *Utrwalanie i przechowywanie żywności*. Wydawnictwo Uniwersytetu Rzeszowskiego. Rzeszów. ISBN 978-83-7338-379-1.

## **COLOUR DURABILITY OF BERRY FRUIT STORED IN A FROZEN STATE**

**Abstract.** Experiments were conducted in order to determine colour stability of raspberry and bilberry fruit during long-lasting storing in freezing condition at temperature of  $-24^{\circ}\text{C}$ . Assays of colour parameters were carried out by means of colorometrics in fresh material, frozen material and after 30, 90 and 180 days of storing. It was stated that during long-lasting storing in freezing conditions of the tested berry fruit, changes of parameters occurred proving chemical changes of pigments, which were more intensive in case of raspberries than in case of bilberries.

**Key words:** freezing, colour, anthocyanins, berry fruit

**Adres do korespondencji:**

Marta Paślawska; e-mail: [marta.paslawska@up.wroc.pl](mailto:marta.paslawska@up.wroc.pl)  
Instytut Inżynierii Rolniczej  
Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu  
ul. Chełmońskiego 37-41  
51-630 Wrocław