

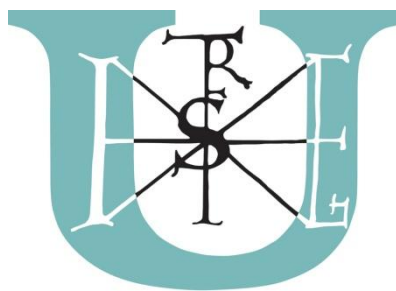
# **Doktori (PhD) értekezés tézisei**

**SZALÓKI-DORKÓ LILLA**

**Budapest**

**2016**





**SZENT ISTVÁN EGYETEM**

Alkalmazott Kémia Tanszék

Konzervtechnológiai Tanszék

**FEKETE BODZA SZÍNANYAGOK ÁTFOGÓ ANALITIKAI  
VIZSGÁLATA ÉLELMISZER-TECHNOLÓGIAI ELJÁRÁSOK  
SORÁN**

**SZALÓKI-DORKÓ LILLA**

**Budapest**

**2016**

## A doktori iskola

**megnevezése:** Élelmiszertudományi Doktori Iskola

**tudományága:** Élelmiszertudományok

**vezetője:** Dr. Vatai Gyula  
Egyetemi tanár, DSc  
SZIE, Élelmiszertudományi Kar,  
Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék

**Témavezető:** Dr. habil. Abrankó László  
Egyetemi docens, PhD  
SZIE, Élelmiszertudományi Kar  
Alkalmazott Kémia Tanszék

**Témavezető:** Stégerné Dr. Máté Mónika  
Egyetemi docens, PhD  
SZIE, Élelmiszertudományi Kar  
Konzervtechnológiai Tanszék

A jelölt a Szent István Egyetem Doktori Szabályzatában előírt valamennyi feltételnek eleget tett, az értekezés műhelyvitájában elhangzott észrevételeket és javaslatokat az értekezés átdolgozásakor figyelembe vette, azért az értekezés nyilvános vitára bocsátható.

.....  
Az iskolavezető jóváhagyása

.....  
A témavezető jóváhagyása

## 1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉS

Napjainkban a tudatos fogyasztókban ellenszenvet vált ki az élelmiszerekben alkalmazott kémiai adalékanyagok alkalmazása, kiváltképp a gyermekeknek szánt élelmiszerek esetén. Ezt a tendenciát tovább erősíti, hogy 2010. július 20. óta a Southampton színezékek alkalmazása esetén az alábbi mondatot is szerepeltetni kell a termék címkéjén: „A gyermekek tevékenységére és figyelmére káros hatást gyakorolhat”. Ez a kötelező szabályozás vonatkozik a leggyakrabban alkalmazott mesterséges piros színezékekre is, mint például az Azorubin (E 122), Ponceau 4R (E 124), vagy az Alluravörös (E 129) [1333/2008 EK RENDELET]. Ez a szabályozás egyértelműen abba az irányba tereli az élelmiszer-előállítókat, hogy ezen adalékokat kiváltó színező anyagok felé forduljanak [WROLSTAD & CULVER, 2012]. A mesterséges élelmiszer-színezékek kiváltására alkalmasak lehetnek a nagy színanyag tartalommal rendelkező gyümölcsök/zöldségek koncentrátumai [LAKSHMI, 2014], melyek közül kiemelkedik a fekete bodza (*Sambucus nigra* L.) nagy antocianin tartalmának köszönhetően [BRONNUM-HANSEN *et al.*, 1985; JAKOBEK *et al.*, 2007; LEE & FINN, 2007; VEBERIC *et al.*, 2009, 2015].

Színező élelmiszerként történő alkalmazás során azonban feltételezésem szerint a nyersanyag fajtájának és érettségi állapotának vizsgálati eredményeiből nem vonhatunk le egyértelmű következtetéseket arra vonatkozóan, hogy a gyümölcsből előállított színező koncentrátum az élelmiszerbe kerülve milyen színezőerővel és színtabilitással rendelkezik.

Munkám során ezért céлом volt meghatározni a nagy antocianin tartalommal rendelkező, hazánkban kiválóan termesztendő fekete bodza (*Sambucus nigra* L.) gyümölcs színező élelmiszerként történő felhasználásának lehetőségeit.

- Kísérleteim első lépéseként a növényi nyersanyag antocianin készletének minőségi és mennyiségi feltérképezését tűztem ki célul, melyen belül vizsgáltam a fajták, az érési folyamat és a termőhelyek okozta eltéréseket. Mindezek alapján feladatom volt egy adott fajtára jellemző, szüretelés szempontjából kulcsfontosságú optimális érettségi állapot meghatározása, mely a legnagyobb színanyag tartalommal rendelkező érettséget jelenti.
- Kutatásom második szakaszában arra kerestem a választ, hogy a növényi nyersanyagban található antocianin komponensek milyen formában és mekkora mennyiségben kerülnek át az élelmiszer színezésére szánt koncentrátumba. Ennek során a sűrítmény-gyártás technológiai lépéseinek hatását vizsgáltam a kiválasztott fekete bodza fajták színanyag-összetételére.
- Végül céлом volt az előállított fekete bodza koncentrátumok színtabilitásának vizsgálata, melynek során a fekete bodzából származó antocianinok stabilitását kívántam meghatározni valódi élelmiszerhez adagolva egy tárolási kísérlet alatt.

## 2. ANYAG ÉS MÓDSZER

### 2.1. Vizsgálatba bevont fekete bodza fajták

Kísérleteim során a hazánkban egyetlen államilag elismert osztrák Haschberg és négy új dán fajtát: Sampo, Samyl, Samocco, Samident vizsgáltam, melyek a Bodzatermelők Értékesítő Szövetkezetének (BOTÉSZ) Nagyvenyim határában és Vál mellett található termőterületéről származtak.

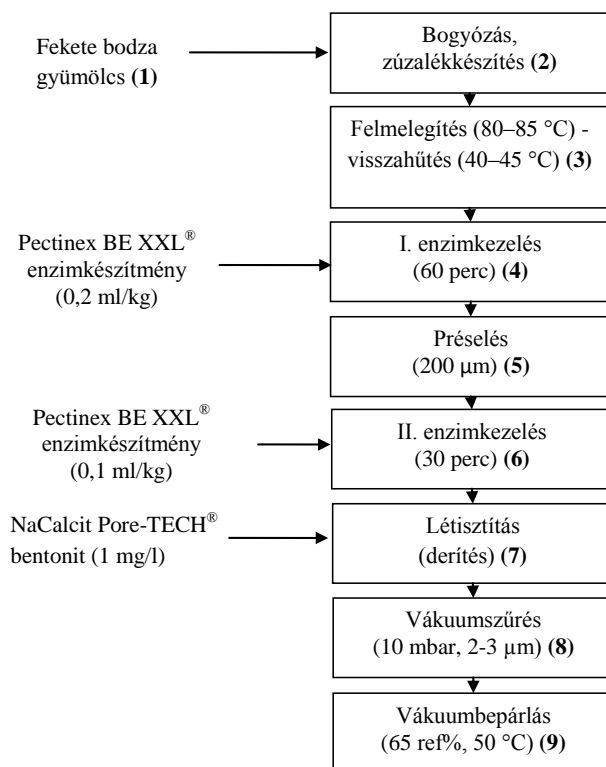
### 2.2 Kísérleti szakaszok

#### 2.2.1. Érésvizsgálathoz szükséges fekete bodza minták begyűjtése

A minták begyűjtésére 2012 és 2013 nyarán került sor. A begyűjtött minták érettségi állapotának osztályozása a szüretelés időpontja és a vizuális paraméterek alapján történt, amelynek során érési állapot-csoportokat határoztam meg 1-6-ig minden fajta esetében.

#### 2.2.2. Fekete bodza sűrítmény előállítás-technológiája

Haschberg és Samocco fajtákból laboratóriumi körülmények között ipari technológia alapján élelmiszer-színezésre alkalmas gyümölcs koncentrátumot állítottam elő (1. ábra), melynek során 9 mintavétel történt.



1. ábra. Fekete bodza koncentrátum előállítás-technológiája, zárójelben a mintavételi pontokat jelölve

### 2.2.3. Színezett joghurtok tárolási stabilitásának vizsgálata

A Haschberg és a Samocco fajtákból előállított sűrítvényeket élelmiszer színezésére használtam fel egy kereskedelmi forgalomban kapható szamócás joghurt készítményben található állati eredetű kárminsav színezék kiváltása céljából. Az eredeti szamócás joghurtkészítményhez hasonló színű próbatermékeket gyártottam a Sole-Mizo (Szeged) által rendelkezésre bocsátott alapanyagokból és a különböző mennyiségű fekete bodza sűrítvények felhasználásával. A próbasorozatok közül színparaméterek alapján és vizuális összevetést követően a 0,5% (m/m) Haschbergés 0,4% (m/m) Samocco sűrítménnyel színezett szamócavelő színe bizonyult azonosnak az eredeti termék színével. Vizsgálataimhoz 4-féle mintatípust készítettem:

- színezetlen szamócás joghurt készítmény,
- kárminnal színezett kereskedelmi forgalomban kapható szamócás joghurt készítmény,
- Haschberg fekete bodza fajtából készült sűrítménnyel színezett szamócás joghurt készítmény,
- Samocco fekete bodza fajtából készült sűrítménnyel színezett szamócás joghurt készítmény.

Mintánként 50 g vizsgálati joghurt elkészítéséhez 7,5 g gyümölcskészítményt (fekete bodza sűrítvényekkel színezett minta esetében 0,5 m/m% Haschberg sűrítvény és 0,4 m/m% Samocco sűrítvény) és 42,5 g natúr joghurt adagoltam. Az ily módon elkészített joghurtokból mintatípusonként 3 terméket készítettem, melyeket 5 °C-os hűtőszekrényben 6 hétig tartó tárolási kísérletnek vettem alá.

## 2.3. Mintaelőkészítések

Az érésvizsgálathoz és a technológiai vizsgálathoz szükséges növényi kivonatok elkészítéséhez LIN & HARNLY [2007] kis mértékben módosított módszerét alkalmaztam. A homogenizált liofilizált mintákból 60:39:1 (V/V%) arányú metanol:víz:hangyasav extraháló eleggyel ultrahangos fürdő (<35 °C) használatával készítettem kivonatokot.

A joghurtkészítmények antocianin tartalmának meghatározáshoz NAGY *et al.* [2009] mintaelőkészítési módszerét alkalmaztam kisebb módosításokkal.

## 2.4. Alkalmazott mérési módszerek

### 2.4.1. Antocianin molekulák meghatározása

Az antocianin molekulák feltérképezése során egy Agilent 1200-as jelű HPLC (Agilent Technologies, Waldbronn, Németország) készülékhez kapcsolt Dual-Spray ESI ionforrással

felszerelt Agilent 6530 kvadrupol/repülési idő tömegspektrométert (QTOF-MS) használtam (Agilent Technologies, Santa Clara, CA USA) 50–1100  $m/z$  tömegtartományban. A kromatográfiás elválasztáshoz egy Dr. Maisch GmbH Hypersil ODS (C18) 4,0×125 mm, 3  $\mu$ m kolonnát (Dr. Maisch GmbH, Ammerbuch-Entringen, Németország) használtam. Az elúcióhoz 0,5 % (V/V) hangyasavat tartalmazó nagytisztaságú vizet (A eluens) és 0,5 % (V/V) hangyasavat tartalmazó acetonitrilt (B eluens) alkalmaztam oldószerként 0,5 ml/min áramlási sebességgel. A detektálás minden esetben 520 nm-en történt, ahol a cianidin alapú antocianinok elnyelési maximuma található.

Az antocianin komponensek mennyiségi meghatározása a fentebb említett HPLC-UV/Vis módszerrel történt, melynek során cianidin-3-*O*-glükozid referencia standard oldatsorral felvett külső kalibrációs függvény alapján határoztam meg az alkotók koncentrációját. Ennek megfelelően a színanyag koncentrációt cianidin-3-*O*-glükozid egyenértékben (CGE) adtam meg. Az összes antocianin tartalmat (TA) az egyes alkotók koncentrációjának összegeként tüntettem fel.

## **2.5. Alkalmazott statisztikai módszer**

A fekete bodza fajták optimális érettségi állapotában mért összes antocianin tartalmára kifejtett évjárat hatását, valamint a technológiai műveletek Haschberg és Samocco fajták összes antocianin tartalmára kifejtett hatását kétmintás T-próbával (egyenlő szórásnégyzeteknél) vizsgáltam (SPSS 13.0, SPPS Inc., Chicago, USA). Szignifikánsnak tekintettem a különbséget a vizsgált csoportok között, ha  $P < 0,05$ . Az értékelést megelőzően a normalitást Kolmogorov-Smirnov próbával, a szórás-homogenitást Levene-tesztel igazoltam.



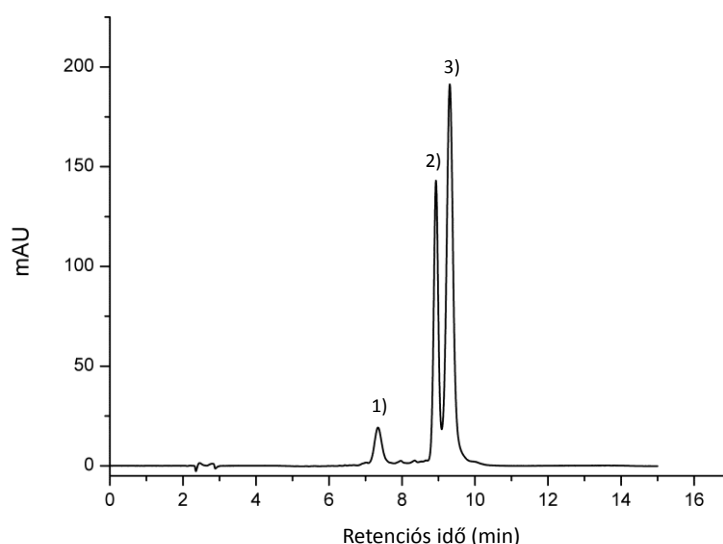
### 3. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

#### 3.1. Fekete bodza fajták beltartalma az érés során

##### 3.1.1. Antocianin profil feltérképezése

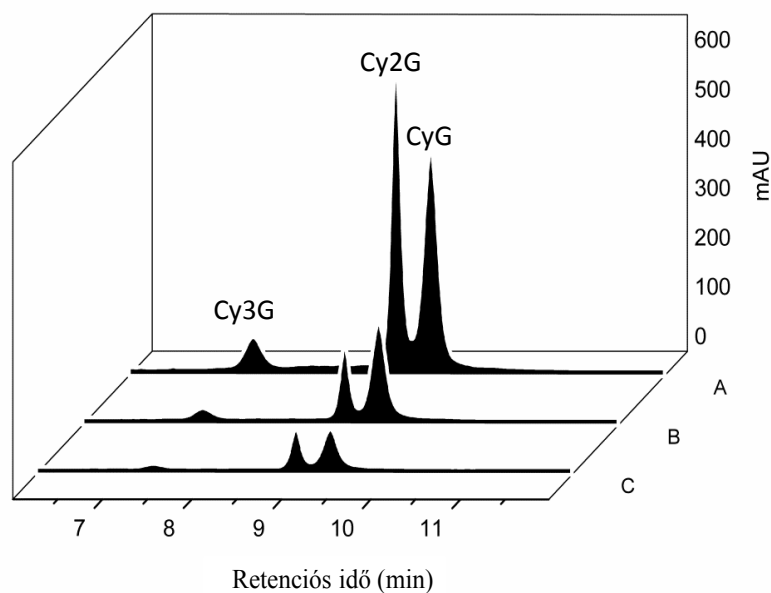
##### 3.1.1.1. Antocianin molekulák azonosítása

A fekete bodza fajták antocianin profiljának vizsgálata során 520 nm hullámhosszon felvett UV/Vis kromatogramja alapján három antocianin komponenst azonosítottam minden extraktumban fajtától és érettségi állapottól függetlenül (2. ábra), melyek név szerint a cianidin-3-*O*-glükózid (CyG), cianidin-3-*O*-szambubiozid (Cy2G) és a cianidin-3-*O*-szambubiozid-5-*O*-glükózid (Cy3G) voltak.



2. ábra. Fekete bodza minták 520 nm-en HPLC-UV/Vis-TOFMS rendszerrel felvett általános kromatogramja. 1) cianidin-3-*O*-szambubiozid-5-*O*-glükózid, 2) cianidin-3-*O*-szambubiozid, 3) cianidin-3-*O*-glükózid. Az ábrán a 2012-es évjáratból Válról származó Sampo fajta 3. érettségi állapotú minta kromatogramja látható.

Néhány esetben azonban az antocianin alkotók megoszlása a gyümölcsben fajta és érettség függő tulajdonság volt. Az eltérő antocianin profilokra a 3. ábrán mutatok be példát, ahol a váli 2. érettségi állapotú Haschberg és a váli 2. és 3. érettségű Sampo kromatogramja látható. Észrevehető, hogy a Cy2G (8,91 percnél eluálódik) a domináns antocianin alkotó a 2. érettségi állapotú Haschbergnél ('A' kromatogram), míg ugyanezen érettségben a Sampo esetében a CyG-dal kb. azonos mennyiségben van jelen ('C' kromatogram). A 3. érettségi állapotú Sampo esetében azonban már a CyG (9,27 percnél eluálódik) válik a legnagyobb koncentrációjú komponenssé ('B' kromatogram).



3. ábra. Fekete bodza fajták három különböző antocianin profilja (2012, Vál). 'A' kromatogram Haschberg 2-es érettség, 'B' kromatogram Sampo 3-as érettség, 'C' kromatogram Sampo 2-es érettség. Cy3G: cianidin-3-*O*-szambubiozid-5-*O*-glükózid, Cy2G: cianidin-3-*O*-szambubiozid, CyG: cianidin-3-*O*-glükózid.

### 3.1.1.2. Antocianin molekulák mennyiségi meghatározása

A minták többségében az optimális érettségi állapotban legnagyobb részarányban előforduló antocianin molekula a CyG volt, mely az összes színanyag tartalomnak kb. a fele (1. táblázat). Kivételt képez ez alól a Samocco fajta, ahol az összes meghatározott antocianin tartalom több mint 50%-át a Cy2G komponens adja, mely tulajdonság fajtaazonosítás céljára is felhasználható. Ez a két színanyag komponens található meg tehát a legnagyobb mennyiségben a vizsgált fekete bodzák gyümölcsében, mely egyezést mutat a korábban leírt irodalmi adatokkal [HONG & WROLSTAD, 1990; KAACK & AUSTED, 1998; WU *et al.*, 2004; VEBERIC *et al.*, 2009]. Méréseim szerint a harmadik azonosított molekula, a Cy3G volt a legkisebb mennyiségben jelen a mintákban.

Eredményeim alapján egy maximum ponttal rendelkező érési görbét kapunk abban az esetben, ha az összes antocianin tartalmat az érettségi állapot függvényében értékeljük. Ez a tipikus görbe jellemző a legtöbb vizsgált fajtára, ugyanakkor a maximum érték elérésében időbeli eltérés van közöttük. Néhány fajta esetében felfelé ívelő érési profilt kaptam, tehát a begyűjtött minták nem érték el a maximális érettséget az antocianin tartalom tekintetében a vizsgált időszakban.

1. táblázat. A vizsgált fekete bodza fajták antocianin tartalom értékei az optimális érettségi állapotban (mg CGE/100 g száraz tömeg)

Fajta	Termő-terület	Optimális érettség			Cy3G			Cy2G			CyG			TA		
		2012	2013	2012	2013	2012	2013	2012	2013	2012	2013	2012	2013	2012	2013	
Samocco	V	5	6	604±95,4	455±64,8	3942±606	3118±439	2432±355	1801±248	6979±1056	5373±751*					
	NV	5	6	535±86,8	393±105	3833±609	1372±339	2645±429	877±222	7013±1125	2641±666*					
Samident	V	5	5	252±42,6	246±50,3	1196±206	1590±309	1263±224	1863±359	2711±472,6	3699±718*					
	NV	3	5	300±23,4	390±85,4	2051±119	2102±435	2457±122	1676±355	4809±264,4	4168±875*					
Haschberg	V	6	6	333±63,8	142±23,8	1369±265	747±119	1107±217	991±158	2809±545,8	1880±300					
	NV	4	6	358±35,2	249±11,6	1984±188	1679±61,0	2378±222	1553±47,0	4720±445,2	3282±119*					
Sampo	V	5	5	258±10,4	269±52,9	1348±47,6	1280±254	1759±81,4	1395±281	3365±139,4	2943±587*					
	NV	5	6	402±37,2	248±54,2	1933±176	1203±274	2242±202	2065±478	4577±415,2	3516±806					
Samyl	V	6	5	282±113	185±67,5	1155±464	871±311	1184±468	925±336	2621±1045	1981±714					
	NV	6	6	364±61,8	193±475	2282±379	886±218	1513±252	747±183	4159±693	1826±448*					

A táblázatban az átlagos értékeket tüntettem fel (n=5) ± szórás értékkel. Cy3G: cianidin-3-O-szambubiozid-5-O-glükózid, Cy2G: cianidin-3-O-szambubiozid, CyG: cianidin-3-O-glükózid, TA: összes antocianin tartalom, NV: Nagyvenyim, V: Val. \* jelöli a két évjárat közötti szignifikáns különbséget (P < 0,05) az összes antocianin tartalom esetén.

A fekete bodza fajták színezőképességét az optimális érettségi állapotban (legnagyobb antocianin tartalommal rendelkező érettség) mért színanyag koncentráció alapján is értékeltem. A 2012-es évjáratban az összes antocianin tartalom a vizsgált mintákban 2621 és 7013 mg CGE/100 g száraz tömeg között, míg a 2013-as évben 1826 és 5373 mg CGE/100 g száraz tömeg között változott (1. táblázat). Ezek az eredmények összhangban vannak más szerzők adataival is [BRONNUM-HANSEN & FLINK, 1985; KAACK & AUSTED, 1998; KAACK *et al.*, 2008].

Munkám során a két évjárat eredményeiből származó jelentős különbségek (19–66%) miatt nem tudtam egyértelmű rangsort felállítani a fajták között a maximum összes antocianin tartalmat tekintve, azonban megállapítható, hogy a Samocco fajta a 2012 és 2013-as évben is átlagosan a legnagyobb pigment tartalommal rendelkezett. Az évjáratból adódó legnagyobb különbséget a Nagyvenyimről származó Samyl fajtánál figyeltem meg (Vál: 35%, Nagyvenyim: 65%), ahol az átlagos TA érték 2013-ban 1906 mg CGE/100 g száraz tömeg, mely érték több mint kétharmaddal alacsonyabb a korábbi évhez képest.

### 3.1.2. Összes vízdoldható szárazanyag tartalom értékelése

Annak érdekében, hogy egy fekete bodza fajta optimális szüretelési idejét meg tudjuk határozni, továbbá színező élelmiszerként tudjuk értékelni, az antocianin tartalom mellett elengedhetetlen a szárazanyag tartalom figyelembevétele. Ugyanis minél magasabb a gyümölcs szárazanyag tartalma, annál kevesebb vizet szükséges elpárologtatni a technológia során a kívánt koncentrációt eléréséhez, vagyis annál nagyobb értéket képvisel.

Ennek megfelelően a legnagyobb színanyag tartalmú Samocco színező élelmiszerként történő felhasználhatóságának értékelésekor, normalizáltam az összes színanyag tartalmat az optimális érettségben mért összes vízdoldható szárazanyag tartalomra vetítve (TA/Ref) fajtánként. A fajták összehasonlításakor a 2. táblázat eredményei alapján a Samocco bizonyult a legértékesebb fekete bodzának az optimális érettségi állapotban. Mindebből az következik, hogy a feldolgozás során azonos (pl.: 65 ref%) szárazanyag tartalomra történő koncentráció esetén, ebből a fajtából készült sűrítvény egységnyi térfogata lényegesen több pigmentet fog tartalmazni, mint a többi vizsgált fajta esetén várható mennyiség.

2. táblázat A vizsgált fekete bodza fajták összes antocianin tartalom (mg CGE/100 g friss tömeg) és a refrakció (%) értékeinek összevetése a Samocco fajta adataival az optimális érettségi állapotban.

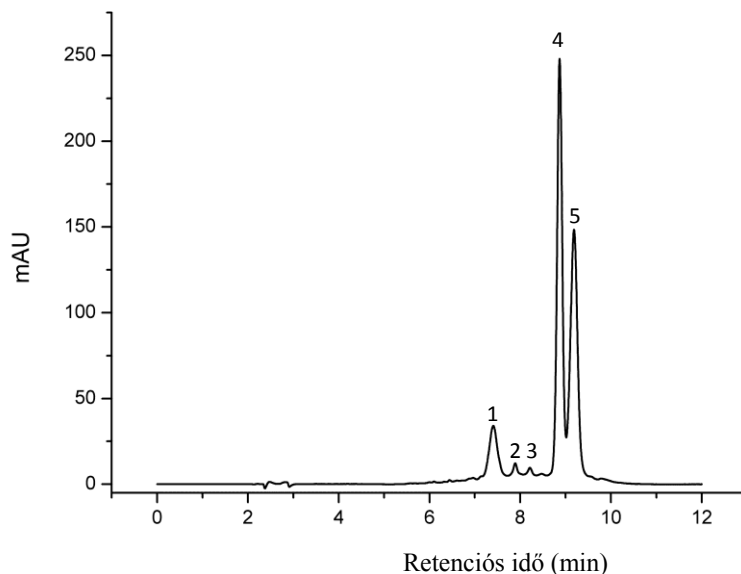
TA/REF	2012	2013	2012	2013	2012	2013	2012	2013
	Samocco/Haschberg	Samocco/Sampo	Samocco/Samident	Samocco/Samyl	Samocco/Haschberg	Samocco/Sampo	Samocco/Samident	Samocco/Samyl
NV	1,53	1,38	1,44	1,24	1,26	0,77	1,46	2,12
V	2,38	2,04	2,28	1,97	2,62	1,30	2,77	2,74

NV: Nagyvenyim, V: Vál; TA: összes antocianin tartalom; Ref: refrakció%

## 3.2. Antocianin tartalom változása a feldolgozás-technológia során

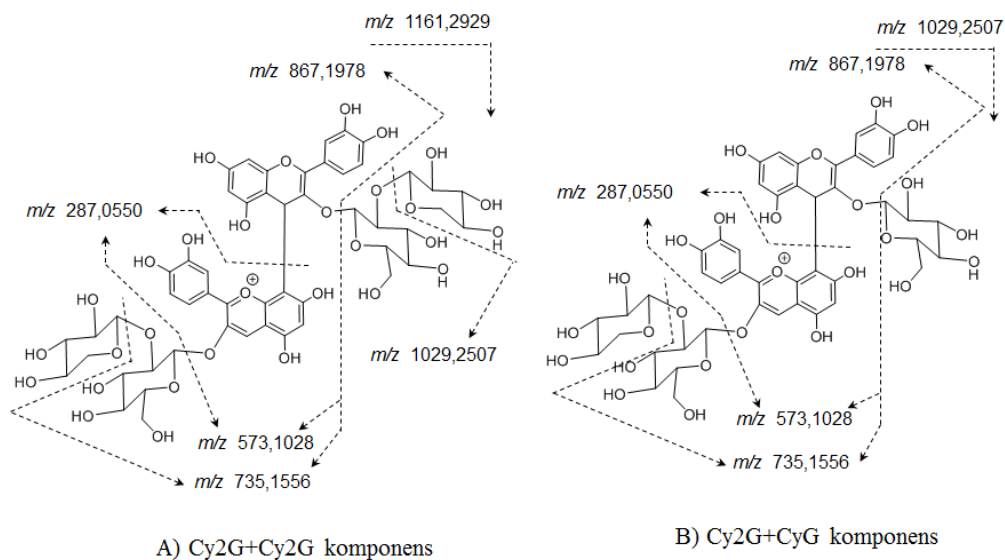
### 3.2.1. Antocianin molekulák azonosítása

A technológiai lépések után vett fekete bodza mintákból mért UV/Vis kromatogramon 520 nm hullámhosszon a korábbiakban már ismert antocianin alkotókon kívül két újabb komponens jelent meg, melyek az alkalmazott gradiens programban 7,91 (2. csúcs) és 8,23 percnél (3. csúcs) eluálódtak (4. ábra).



4. ábra. A technológiai minták 520 nm-en HPLC-UV/Vis-TOFMS rendszerrel felvett általános kromatogramja. 1) cianidin-3-*O*-szambubiozid-5-*O*-glükózid, 2-3) új antocianin alkotók, 4) cianidin-3-*O*-szambubiozid, 5) cianidin-3-*O*-glükózid.

Annak érdekében, hogy a feltételezhetően hő hatására keletkező molekulákat azonosítani tudjam HPLC-Q/TOFMS vizsgálatokat végeztem. Figyelembe véve az 520 nm-en detektált UV/Vis kromatogramok jeleit, valamint az MS és MS/MS tömegspektrumokból nyert pontos tömeget és izotópeloszlást, a 7,91 percnél eluálódó antocianin komponensnek a Cy2G kondenzációs dimer terméke valószínűsíthető, mely feltehetően a feldolgozás-technológia felmelegítési lépésének hatására két Cy2G molekula nukleofil kondenzációja során létrejött terméke. Ezek alapján a 8,23 percnél eluálódó komponens vélhetően egy Cy2G és egy CyG molekula kondenzációs terméke. Az 5. ábrán ezeknek a molekuláknak a feltételezett szerkezeti képletét mutatom be a valószínűsített fragmentációs utakkal együtt.

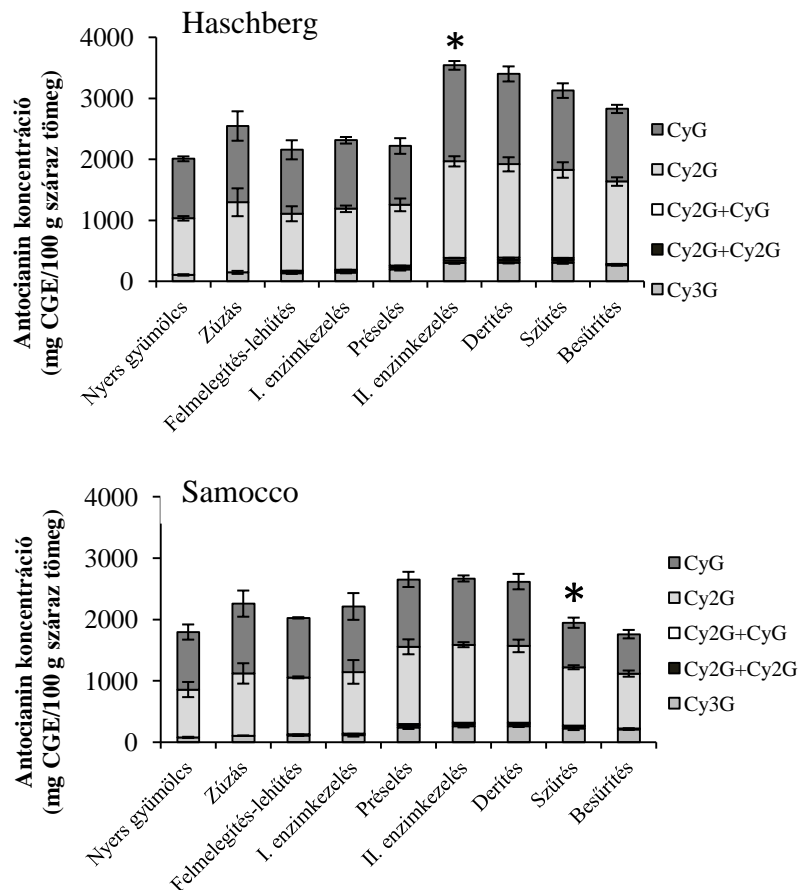


5. ábra. Hő hatására képződött kondenzációs dimer termékek feltételezett szerkezeti képlete és valószínűsített MS fragmentációs útvonalai. 'A' a 7,91 percnél eluálódó komponenst, 'B' a 8,23 percnél eluálódó komponenst mutatja.

Cy2G: cianidin-3-*O*-szambubiozid, CyG: cianidin-3-*O*-glükózid.

### 3.2.2. Antocianin molekulák mennyiségi értékelése

Kísérleti eredményeim alapján elmondható, hogy az iparban alkalmazott sűrítmény előállítás-technológia a fekete bodzában található antocianin molekulákban mind kvalitatív mind kvantitatív változást eredményezett a vizsgált fajták esetében (6. ábra). Általánosságban elmondható, hogy a feldolgozási műveletek közül a zúzás, a pektolitikus enzimkezelés és a préselés részben antocianin tartalom növekedést eredményezett, részben pedig nem volt hatással a színanyag tartalomra. A növekedés az antocianin molekuláknak a növényi mátrixból történő felszabadításával (kivonásával) és oldatba vitelével magyarázható. Ezzel szemben a tisztítási lépések, mint a derítés és a szűrés csökkentette a feldolgozott bodzalé száraz tömegre vonatkoztatott antocianin tartalmát, mely megfigyelések vélhetően az antocianinok bomlásával magyarázhatók. A Samocco fajta esetében a szűrés művelete okozott szignifikáns ( $P < 0,05$ ) színanyag csökkenést (38%), míg a Haschberg fajtánál a második pektinbontó kezelés szignifikáns ( $P < 0,05$ ), 38%-os összes antocianin tartalom-növekedést eredményezett a mintákban (6. ábra).



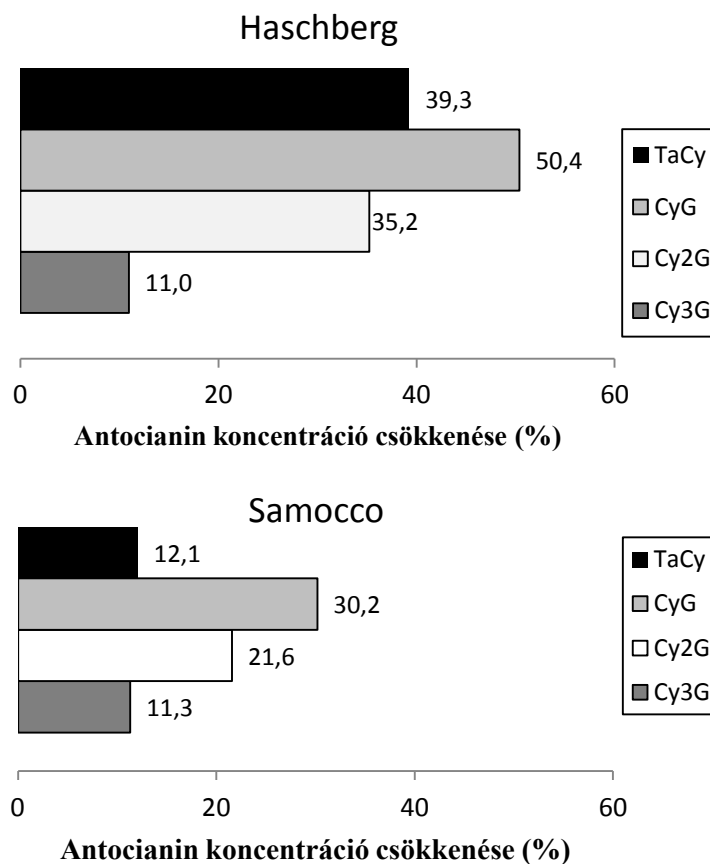
6. ábra. Antocianin komponensek koncentrációja a technológiai folyamat során a Haschberg és Samocco fajta esetében. CyG: cianidin-3-*O*-glükózid, Cy2G: cianidin-3-*O*-szambubiozid, Cy3G: cianidin-3-*O*-szambubiozid-5-*O*-glükózid. \* jelöli a szignifikáns különbséget ( $P < 0,05$ ) az összes antocianin tartalomban az előző technológiai művelethez képest.

Megállapítható továbbá, hogy minél több cukormolekula kapcsolódik a cianidin aglikonhoz, annál nagyobb a molekula stabilitása a technológiai behatásokkal szemben, vagyis a legnagyobb stabilitással rendelkező színanyag komponens a cianidin-3-*O*-szambubiozid-5-*O*-glükózid, míg a legkevésbé robusztus a cianidin-3-*O*-glükózid.

### 3.3. Fekete bodza sűrítmények értékelése joghurt termékben

A fekete bodzában található cianidin alapú antocianinok összes koncentrációja a Haschberg sűrítménnyel színezett joghurtkészítmény esetében kb. 39%-kal, míg a Samocco esetében csupán kb. 12%-kal csökkent a tárolási idő végére (7. ábra). Az azonos közeg (joghurt) megléte miatt vélhetően ez a különbség az adott fajtára jellemző sajátosságából ered. Az antocianin alkotókat külön-külön megvizsgálva látható, hogy mindkét fajta esetében a Cy3G a legstabilabb molekula, míg ezt a Cy2G követi, a legérzékenyebb molekula a tárolási körülményekre pedig a CyG,

hasnólóan a technológiai vizsgálatban megfigyeltékhez. Ennek magyarázata vélhetően a molekulák kémiai szerkezetében van. Minél több cukormolekula kapcsolódik éterkötéssel a cianidin alapvázhoz, annál kevesebb fenolos hidroxilcsoport marad szabadon, így annál ellenállóbb lesz az antocianidin szacharid-konjugátum a hidrolízis folyamatának. A fekete bodza gyümölcs esetében, ezzel magyarázható, hogy a Cy3G stabilabb, mint a Cy2G molekula. A CyG és Cy2G komponens stabilitása közötti eltérés pedig feltehetően abból ered, hogy a Cy2G-ban található szambubiozid diszacharid molekula lassabban hidrolizál el, mint a CyG-ban lévő glükóz.



7. ábra. A Haschberg és Samocco sűrítménnyel színezett joghurtkészítmények antocianin koncentrációjának csökkenése a tárolási kísérlet végére. TaCy: összes cianidin-alapú antocianin tartalom; CyG: cianidin-3-*O*-glükozid; Cy2G: cianidin-3-*O*-szambubiozid; Cy3G: cianidin-3-*O*-szambubiozid-5-*O*-glükozid.

Annak érdekében, hogy e különbségek mögött rejlő folyamatokat jobban megértsük, a joghurt mintákkal azonos pH értékű (pH 4,6) vizes puffer oldatot készítettem, melyeket a joghurtok színezéséhez felhasznált megfelelő mennyiségű Haschberg (0,5 m/m%) és Samocco (0,4 m/m%) sűrítménnyel színeztem meg. Az összes antocianin eredményeket értékelve a Haschberg sűrítmény esetében 10%-os csökkenés figyelhető meg a kísérlet végére, míg a Samocco esetében



a degradáció mértéke 35%. Ezek alapján tehát azt mondhatjuk, hogy a mátrix meghatározó szerepet játszik mind a színezőhatás, mind a színtabilitás kialakításának szempontjából.

Ennek egyik magyarázata vélhetően az, hogy a joghurtban található tejfehérjék stabilizálják az antocianin molekulákat, mely jelenség már ismert egy korábbi kutatásból [CHUNG *et al.*, 2015]. A fehérje-antocianin kölcsönhatásban pedig ezek alapján az aglikonhoz kapcsolódó cukor rész játszhat aktív szerepet, így a Cy3G és a Cy2G alkotót a fehérje molekula nagyobb mértékben tudja stabilizálni, mint a CyG komponenst. A Samocco fajta fontos tulajdonsága pedig az antocianin profilban fellelhető nagy Cy2G koncentráció.

### 3.4. Új tudományos eredmények

1) Magyarországon termesztett különböző fekete bodza fajták, két évjáraton keresztül történő részletes vizsgálata során megállapítottam, hogy a Samocco jellegzetes antocianin profillal rendelkező fajta, mely kiemelkedően nagy koncentrációban tartalmazza a cianidin-3-*O*-szambubiozid komponenst, míg a legtöbb fajta esetében a cianidin-3-*O*-glükózid van a legnagyobb koncentrációban jelen. Ezek alapján elmondható, hogy az antocianin-specieszek egymáshoz viszonyított aránya fajtafüggő tulajdonság.

2) A bodzagyümölcs levében két, hő hatására kialakuló, feltehetően dimer antocianin molekulát azonosítottam. A konjugátumok pontos szerkezete nem ismert, ugyanakkor nagy tömegfelbontású és pontos tömegmérésre alkalmas tömegspektrometriás vizsgálatok alapján feltételezhetően a  $[C_{52}H_{57}O_{30}]^+$  összegképletű cianidin-3-*O*-szambubiozid dimer termékéről és a  $[C_{47}H_{49}O_{26}]^+$  összegképletű cianidin-3-*O*-szambubiozid és cianidin-3-*O*-glükózid dimer termékéről lehet szó.

3) Vizsgálataim alapján igazoltam, hogy mind a feldolgozás-technológia, mind pedig a színező élelmiszerként történő felhasználás során, az összetettebb glikánrészt tartalmazó antocianin típusnak nagyobb a stabilitása a technológiai behatásokkal és a tárolási idővel szemben. A legnagyobb stabilitással rendelkező színanyag komponens a cianidin-3-*O*-szambubiozid-5-*O*-glükózid, míg a legkevésbé robusztus a cianidin-3-*O*-glükózid.

4) Megállapítottam, hogy az ipari gyakorlatban alkalmazott gyümölcsűrtmény-előállítás technológia lépései a két vizsgált fajta színanyag tartalmát eltérően módosítják. A Haschberg fajta esetében szignifikáns antocianin tartalom-növekedést eredményezett a II. enzimkezelés lépése, míg a Samocco fajta esetében a szűrés művelete okozott szignifikáns antocianin tartalom-

csökkenést. Mindezek alapján tehát fontos az egyes fajtákra optimalizált feldolgozás-technológia alkalmazása.

5) Joghurtban színező élelmiszerként alkalmazva a vizsgált fajták közül legalkalmasabb fekete bodza nyersanyag a Samocco dán fajta. Két évfázaton át történő vizsgálat során a legnagyobb antocianin tartalmú fajtának mutatkozott, melyhez nagy vízdoldható szárazanyag tartalom párosult. Sűrítmény formában történő vizsgálata során nagyobb mértékben őrizte meg összes színanyag tartalmát a szamócás joghurtokban a 42 napos tárolás alatt, mint a Haschberg sűrítmény. Utóbbi megállapítás feltehetően az eltérő antocianin profilnak köszönhető.

#### 4. KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK

Színező élelmiszer előállítására és felhasználására szempontjából eredményeim alapján a hazai termesztésű Samocco bizonyult a legígéretesebb fekete bodza fajtának a vizsgáltak közül. A nyers gyümölcs kiemelkedően nagy antocianin tartalommal rendelkezett mindkét évjáratban, melyhez nagy vízoldható szárazanyag tartalom párosult. Ezen kívül egyedi antocianin profilját a magas cianidin-3-*O*-szambubiozid komponens koncentrációja adja, mely az optimális érettségi állapotban meghaladja a gyümölcsben található összes antocianin tartalom 50%-át. Ez utóbbi megállapítás esetleges fajtaazonosítás céljából is hasznosítható.

Az iparban alkalmazott gyümölcssűrítvény-előállítás technológia hatásaival szemben és a színezett szamócás joghurtkészítmény tárolási körülményei ellen a Samocco nagyobb színtabilitást mutatott a Haschberg fajtával szemben. Ennek magyarázata feltehetően a Samocco fajtában megtalálható magas cianidin-3-*O*-szambubiozid koncentrációnak köszönhető, ugyanis a cianidin aglikonhoz kapcsolódó cukormolekulák számával arányosan nő a molekula stabilitása. Ezek alapján a cianidin-3-*O*-glükozid a legkevésbé robusztus színanyag molekula, mely a Haschberg fajtában a legnagyobb koncentrációban előforduló komponens. Ennek magyarázata vélhetően a molekulák kémiai szerkezetében van. Minél több cukormolekula kapcsolódik éterkötéssel a cianidin alapvázhoz, annál kevesebb fenolos hidroxilcsoport marad szabadon, így annál ellenállóbb lesz az antocianidin szacharid-konjugátum a hidrolízis folyamatának.

Eredményeim alapján tehát elmondható, hogy kizárólag színező hatás szempontjából értékelve, a dán nemesítésű fekete bodza fajták alkalmasak a hazai termesztésbe való bevonásra. Antocianin tartalom szempontjából kiemelkedő fajta a Samocco, mely alkalmas lehet színező élelmiszerként felhasználva a mesterséges élelmiszer-színezékek és a kárminsav kiváltása céljából. Ennek megerősítésére azonban további kutatások szükségesek.

## 5. AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉHEZ KAPCSOLÓDÓ PUBLIKÁCIÓK

### **Folyóirat cikkek**

#### **IF-os folyóirat cikkek**

Szalóki-Dorkó, L., Stéger-Máté, M., Abrankó, L. (2016): Effects of fruit juice concentrate production on individual anthocyanin species in elderberry. *International Journal of Food Science & Technology*, 51 (3) 641–648. p., doi:10.1111/ijfs.13031 (IF 1,358)

Szalóki-Dorkó, L., Stéger-Máté, M., Abrankó, L. (2015): Evaluation of colouring ability of main European elderberry (*Sambucus nigra* L.) varieties as potential resources of natural food colourants. *International Journal of Food Science & Technology*, 50 (6) 1317–1323. p., doi:10.1111/ijfs.12773 (IF 1,354)

Szalóki-Dorkó, L., Végvári, Gy., Ladányi, M., Ficzek, G., Stéger-Máté, M. (2015): Degradation of Anthocyanin Content in Sour Cherry Juice During Heat Treatment: Thermal degradation of Sour Cherry Anthocyanins. *Food Technology & Biotechnology*, 53 (3) 354–360. p., doi:10.17113/ftb.53.03.15.3931 (IF 0,977)

#### **Nem IF-os folyóiratcikk, idegen nyelvű**

Szalóki-Dorkó, L., Csizmadia, G., Abrankó, L., Stéger-Máté, M. (2015): Examination of anthocyanin content of some elderberry cultivars grown in Hungary. *Acta Horticulturae*, 1061 (1) 79–86. p., ISBN 978-94-62610-54-5

Szalóki-Dorkó, L., Légrádi, F., Abrankó, L., Stéger-Máté, M. (2014): Effects of food processing technology on valuable compounds in elderberry (*Sambucus nigra* L.) varieties, *Acta Biologica Szegediensis*, 58 (1) 45–48. p. ISSN: 1588-385X

#### **Nem IF folyóiratcikk, magyar nyelvű**

Szalóki-Dorkó, L., Zöldy, A. B., Abrankó, L., Stégerné Máté, M. (2015): Enzimkezelések hatásának vizsgálata fekete bodzale ( *Sambucus nigra* L.) beltartalmi paramétereire. *Élelmiszer Tudomány technológia*, 69 (3) 1–8.p., ISSN: 2061-3954

### **Konferencia kiadványok**

#### **Magyar nyelvű (teljes)**

Dorkó, L., Ménesi, L. M., Stégerné Máté, M. (2013) Fekete bodza (*Sambucus nigra* L.) fajták színtabilitásának vizsgálata a pH és a hőmérséklet függvényében, „Fiatal kutatók az egészséges ételmiszerért” konferencia, Debreceni Egyetem, Konferencia kiadvány: 15–22.p., ISBN 978-963-473-601-1

### **Nemzetközi konferencia (teljes)**

Szalóki-Dorkó, L., Abrankó, L., Stéger-Máté, M. (2015): Colour stability of elderberry concentrates in natural yoghurt. Food Science Conference 2015, Konferencia kiadvány: 229–232. p., ISBN 978-963-503-603-5

Szalóki-Dorkó, L., Stéger-Máté, M., Abrankó, L. (2013): Variety dependent anthocyanin profile of elderberry cultivars (*Sambucus nigra* L.), Food Science Conference 2013, Konferencia kiadvány: 228–231. p. ISBN 978-963-503-550-2

### **Nemzetközi konferencia (összefoglaló)**

Dorkó L., Stéger-Máté M., Abrankó L. (2013): Investigation of elderberry cultivars (*Sambucus nigra*) a distinguished resource of natural food colorants. II. Interdisciplinary Doctoral Conference, Pécs, Konferencia kiadvány: 255–256. p.

Dorkó L., Stéger-Máté M., Abrankó L. (2013): Variety dependent anthocyanin profiles of elderberry cultivars (*Sambucus nigra* L.). 7th World Congress on Polyphenols Applications, Bonn, Germany, Konferencia kiadvány: 39. p.

Szalóki-Dorkó, L., Légrádi, F., Abrankó, L., Stéger-Máté, M. (2014): Effects of food processing technology on valuable compounds in elderberry (*Sambucus nigra* L.) varieties. International Conference on Science and Technique Based On Applied and Fundamental Research, Konferencia kiadvány: 43.p., ISBN 978-963-306-276-0

### **Hivatkozás (önhivatkozás nélkül)**

Rodriguez-Amaya, D.B. (2016): Natural food pigments and colorants. Current Opinion in Food Science, 7 20–26. p. doi:10.1016/j.cofs.2015.08.004

Roberto, T., Ruiz de Galarreta, J.I. (2016): Influence of Selected Factors on Anthocyanin Stability in Colored Potato Extracts. Journal of Food Processing and Preservation. *Megjelenés alatt*. doi:10.1111/jfpp.12682

Krüger, S., Mirgos, M., Morlock, G.E. (2015): Effect-directed analysis of fresh and dried elderberry (*Sambucus nigra* L.) via hyphenated planar chromatography. Journal of Chromatography A, 1426 209–219. p doi:10.1016/j.chroma.2015.11.021.

### **Szakmai díj**

Food Science Poszterszekcióban elért 2. helyezés, International Conference on Science and Technique Based On Applied and Fundamental Research, Szeged, 2014, Lilla Szalóki-Dorkó, Fleur Légrádi, László Abrankó, Mónika Stéger-Máté (2014), Effects of food processing technology on valuable compounds in elderberry (*Sambucus nigra* L.) varieties.