

УДК 633.863.9 : 634.721

Л.В. САЛЕБА, Д.Г. САРИБЕКОВА, А.Н. КУНИК
Херсонский национальный технический университет**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПЛОДОВ ЙОШТЫ
В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА АНТОЦИАНОВ**

Представлены результаты определения возможности применения плодов йошты в качестве источника антоцианов. Определены условия экстрагирования природного антоцианового красителя из плодов йошты, его органолептические и физико-химические свойства. На основании полученных результатов проведена оптимизация предложенной технологии получения антоцианов.

Ключевые слова: пищевые красители, антоцианы, плоды йошты, экстракция, физико-химические свойства.

Л.В. САЛЄБА, Д.Г. САРІБСКОВА, О.М. КУНИК
Херсонський національний технічний університет**ДОСЛІДЖЕННЯ МОЖЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ПЛОДІВ ЙОШТИ
В ЯКОСТІ ДЖЕРЕЛА АНТОЦІАНІВ**

Представлені результати визначення можливості застосування плодів йошти у якості джерела антоціанів. Визначено умови екстрагування природного антоціанового барвника з плодів йошти, його органолептичні та фізико-хімічні властивості. На підставі отриманих результатів проведена оптимізація запропонованої технології отримання антоціанів.

Ключові слова: харчові барвники, антоціани, плоди йошти, екстракція, фізико-хімічні властивості.

L. SALEBA, D. SARIBYEKOVA, O. KUNIK
Kherson national technical university**STUDY OF THE POSSIBILITY OF FRUITS OF JOST AS SOURCE OF ANTHOCYANINS**

The results determine the suitability of Jost fruit as a source of anthocyanins. The conditions for the extraction of natural anthocyanins pigment from Jost berries, its organoleptic and physico-chemical properties. Based on these results the optimization of the proposed technology of anthocyanins.

Keywords: food coloring, anthocyanins, berries Jost, extraction, physicochemical properties.

Постановка проблеми

В настоящее время для окрашивания большинства пищевых продуктов применяются дешевые синтетические красители, многие из которых по данным правозащитных и здравоохранительных организаций Европы являются опасными аллергенами [1 – 3]. Традиционно натуральные пищевые красители имеют ограниченное применение из-за сравнительно высокой стоимости и низких потребительских свойств (термолабильности, невысокой красящей способности). Поэтому актуальным является расширение ассортимента природных источников для выделения и модификации доступных натуральных пищевых красителей.

Анализ последних исследований и публикаций

Наиболее широко в пищевой промышленности используются красящие вещества, которые по химическому строению относятся к флавоноидным и каротиноидным соединениям. К этой группе относят антоцианы (Е 163), которые характеризуются хорошей свето-, термо- и кислотоустойчивостью [4 – 9].

Антоциановые красители – одни из самых распространенных природных пигментов, присутствием которых обусловлено многообразие красок различных цветов и многих плодов (рис. 1) [7].

К настоящему времени из растений выделено несколько десятков различных антоцианов, но для фруктов и ягод их число не выше десяти. В результате исследований антоцианов [7] установлена структура шести основных классов их агликонов (антоцианидинов) – пеларгонидина, цианидина, пеонидина, дельфинидина, петунидина и мальвидина, которые отличаются друг от друга радикалами, табл. 1. Углеводные остатки в молекулах антоцианов соединены с агликоном (антоцианидином) через кислород гидроксильной группы в 3 положении антоцианидина. Под действием ферментов и кислот антоцианы гидролизуют с образованием углеводов и антоцианидинов. Углеводная часть антоцианов

чаще всего представлена глюкозой, но может содержать и другие моно- и дисахариды, например, рамнозу, арабинозу, галактозу.

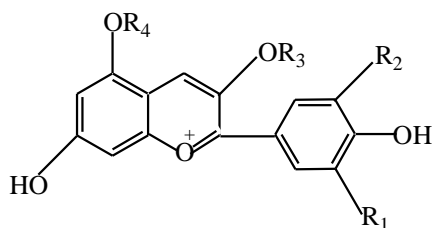


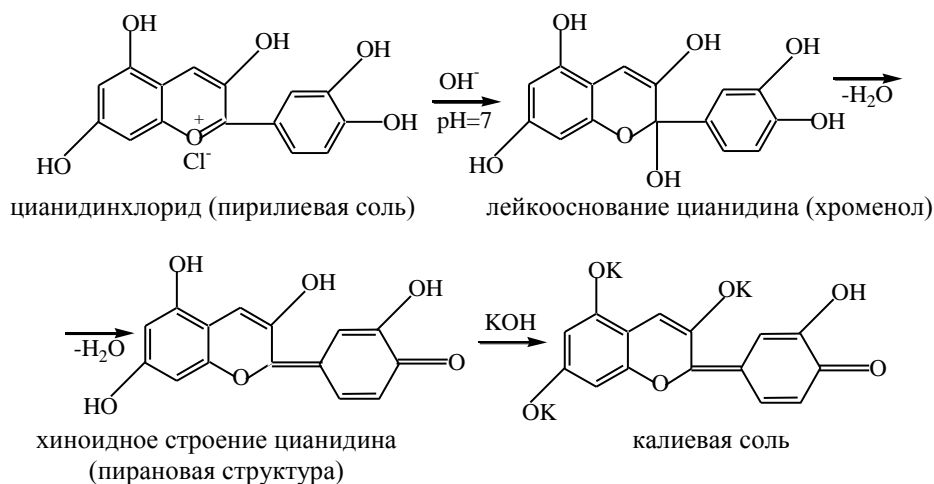
Рис. 1. Общая структура антоцианов

Таблица 1

Основные классы антоцианидинов

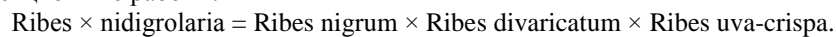
Название	Сокращённое название	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Нахождение в природе
Пеларгонидин	Pgd E 163d	H	H	Glu Ara	H	Малина, клубника, виноград
Цианидин	Cyd E 163a	OH	H	Soph Gal Glu Ara Rut Xyl-rut Glu-rut	H	Клубника, вишня, арония, брусника, черника, клюква, ежевика, гранат, малина, слива, черешня, виноград, черная смородина, красная смородина, жимолость
Пеонидин	Pnd E 163e	OCH ₃	H	Glu Ara Gal	H	Черника, ежевика, клюква, черешня
Дельфинидин	Dpd E 163b	OH	OH	Gal Glu Rut Ara	H Glu	Вишня, черника, виноград, черная смородина, гранат
Петунидин	Ptd E 163f	OCH ₃	OH	Gal Glu	H	Черника, виноград
Мальвидин	Mvd E 163c	OCH ₃	OCH ₃	Glu	H	Клубника, черника, виноград

Окраска антоциановых красителей значительно зависит от pH среды [8]. Так, для многих из них при pH 1,5 – 2 наблюдается стойкая красная окраска, pH 3,4 – 5 – красно-пурпурная, pH 6,7 – 8 – синяя или сине-зеленая, а при pH 9 – зеленая, которая переходит в желтую при увеличении pH до 10. Это объясняется соответствующими изменениями строения молекулы красителя, например [12]:



Антоцианы привлекают внимание исследователей не только пищевой промышленности, но и медицины. Известно, что эти соединения обладают высокой антиоксидантной активностью, способны гасить воспалительные процессы в легких, уменьшать возрастные отклонения в деятельности нервной системы, улучшать работу зрительного аппарата. В пищевой промышленности антоцианы в виде добавки Е 163 используются для окраски кондитерских изделий, напитков, йогуртов и других пищевых продуктов [9, 10].

Антоцианы в значительном количестве содержатся в кожце таких сильно пигментированных плодов как черника, виноград и черная смородина, однако потенциал местного растительного сырья еще не достаточно оценен. К растениям местного происхождения относятся ягоды йошты, из которых могут быть получены антоциановые красящие вещества. Слово «йошта» имеет немецкие корни и состоит из первых букв названий растений-«родителей»: *Johannisbeere* и *Stachelbeere* (смородина и крыжовник). В создании вида принимало участие сразу два вида крыжовника: крыжовник обыкновенный и крыжовник растопыренный. Основой же служила черная смородина, ведь именно в целях улучшения ее качеств осуществлялись селекционные работы:



Растение выведено в 1970-х годах в ФРГ селекционером Рудольфом Бауэром.

Плоды йошты содержат достаточно много аскорбиновой кислоты (витамин С), в ягодах присутствуют сахара, органические кислоты, пектиновые вещества, антоцианы, некоторые минералы (железо, йод, калий, медь и пр.), а также рутин (витамин Р) [4]. Ягоды применяют для лечения заболеваний желудочно-кишечного тракта, они улучшают кровообращение, а также выводят из организма радиоактивные элементы и соли тяжёлых металлов [10]. Поэтому использование плодов йошты в качестве антоциановых пищевых красителей рационально не только с точки зрения улучшения товарного вида, но и для обогащения продуктов биологически-активными веществами.

Формулировка цели исследования

Целью работы являлось исследование возможности применения плодов йошты в качестве источника антоцианов – природных пищевых красителей для расширения сферы использования растительного сырья в пищевых производствах.

Для достижения цели исследования были поставлены следующие задачи: определить условия экстрагирования антоцианов из плодов йошты (оптимальная концентрация экстрагента, температурный режим, время экстракции); изучить органолептические и физико-химические свойства полученного пищевого красителя.

Изложение основного материала исследования

На первоначальном этапе разработки методики извлечения нами были проведены исследования по подбору оптимальной концентрации экстрагента (этилового спирта), температурного режима и времени экстракции. При получении красителя из выжимок йошты использовали замороженное сырье. При замораживании в выжимках ягод инактивируются ферменты и в значительной степени замедляются или почти прекращаются биохимические и окислительные процессы, что способствует стабилизации антоциановых пигментов. Кроме того кристаллы льда разрушают клеточные мембраны, что также способствует лучшей экстракции биологически активных соединений [11].

В результате экстрагирования была получена сиропобразная жидкость, окрашенная в интенсивный красный цвет, кислого вкуса и с запахом, свойственным сырью (специфическим ароматом черной смородины). Количественная оценка антоцианов в плодах йошты проводилась методом прямой спектрофотометрии на приборе КФК-2МР. Спектральные характеристики спиртовых извлечений представлены на рис. 2.

Из литературных источников известно, что максимумы поглощения для антоцианов характерны при длинах волн 330 и 535 нм. Результаты, приведенные на рисунке 2, показывают, что при использовании этилового спирта концентрацией 10 – 30 % в экстрактах наблюдается широкий максимум поглощения от 440 до 540 нм, что говорит о не ясно выраженном цветовом тоне. При использовании этилового спирта концентрацией 50 – 96 % отмечается четкий максимум поглощения при 540 нм.

Согласно литературным данным черная смородина содержит четыре антоциановых соединения: цианидин, цианидин-3-О-глюкозид, дельфинидин, 4-дельфинидин-3-рутиновид [7]. Следует отметить, что полученные нами кривые поглощения водно-спиртовых извлечений сырья (рис. 2) не отличались в максимуме поглощения в видимой области ($\lambda_{\text{max}}=540$ нм) от спектра поглощения цианидин-3-О-глюкозида, полученного в 95 % этиловом спирте с добавкой 1 % соляной кислоты и представленного исследователями в [13], который составил $100 \pm 4,3$. Данное значение удельного показателя поглощения ($100 \pm 4,3$) было использовано нами в работе при дальнейших расчетах суммы антоцианов в плодах йошты.

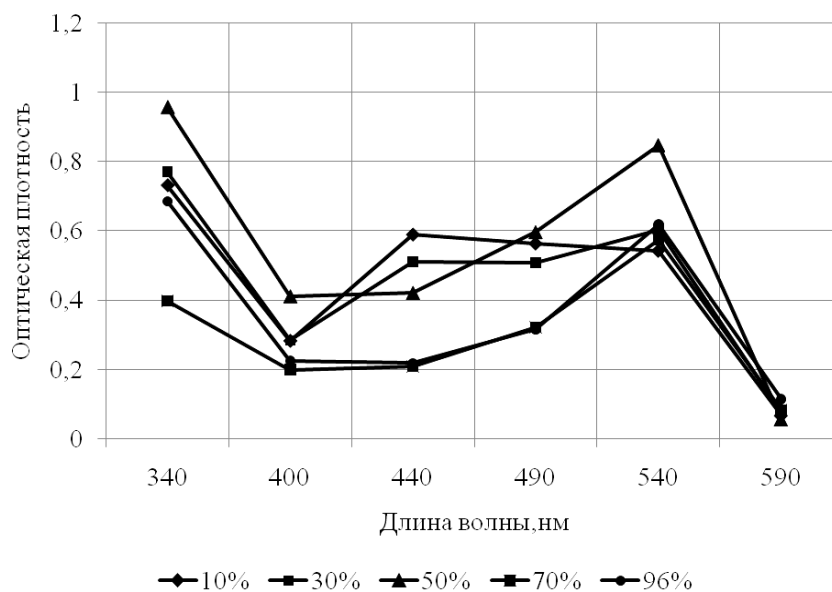


Рис. 2. Спектры поглощения спиртовых вытяжек из кожицы йошты

Таким образом, расчет содержания суммы антоцианов проводили в пересчете на цианидин-3-О-глюкозид и абсолютно сухое сырье (мг%) по формуле:

$$C_x = \frac{D \cdot V \cdot 100}{100 \cdot m \cdot 1000 \cdot (1 - w)},$$

где D – оптическая плотность исследуемого раствора;

V – объем экстрагента, мл;

100 – коэффициент молярной экстинкции цианидин-3-О-глюкозида в 95 % этиловом спирте с добавкой 1 % соляной кислоты;

m – масса сырья, г;

W – влажность сырья, в долях.

Результаты расчетов суммы антоцианов в плодах йошты в зависимости от концентрации экстрагента представлены на рис. 3.

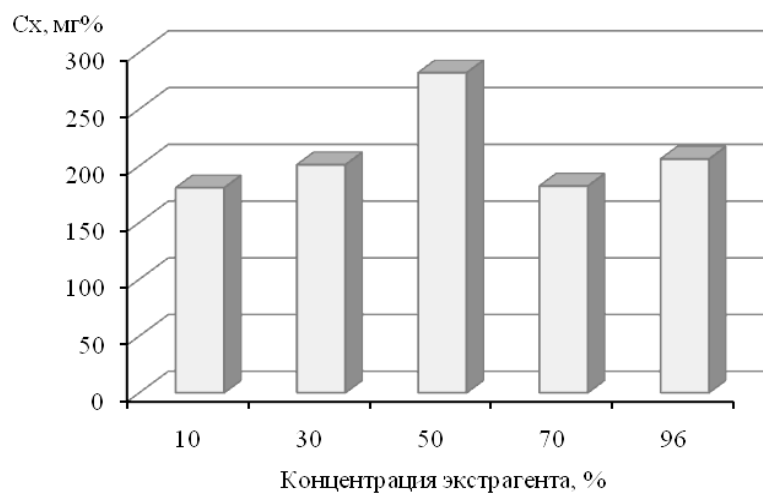


Рис. 3. Влияние концентрации этилового спирта на количество извлекаемых антоцианов из плодов йошты

Согласно данным, представленным на рис. 3, оптимальной является концентрация экстрагента – этилового спирта – 50 об. %, при модуле 5 и времени экстракции 30 минут (процесс проводился на кипящей водяной бане). Суммарное количество антоцианов, извлекаемых из сырья, равно 280 мг% в пересчете на цианидин-3-О-глюкозид.

На стабільність кольору антоціанових красителів значительное влияние оказывает рН среды. Поэтому в работе исследовали экстракционную способность этилового спирта при выбранной концентрации 50 об.% с добавкой органических кислот: лимонной, уксусной и винной в сравнении с соляной кислотой [13] в водном экстрагенте и в этиловом спирте.

Экстракцию проводили при соотношении сырье : экстрагент 1 : 25, с введением лимонной и винной кислот в количестве 5 % от массы сырья, уксусной и соляной – 1 % от массы сырья, при температуре 80 °С в течение 30 мин. Результаты представлены в таблице 2 и на рисунке 4.

Таблица 2

№	Состав экстрагента	Длина волны, нм						C _x , мг%
		340	400	440	490	540	590	
1	Этиловый спирт	0,564	0,325	0,319	0,344	0,374	0,100	149,6
2	Вода	0,519	0,239	0,216	0,239	0,215	0,051	95,5
3	Этиловый спирт + лимонная кислота	0,580	0,384	0,602	0,608	0,658	0,122	157,9
4	Этиловый спирт + винная кислота	0,521	0,377	0,409	0,612	0,679	0,119	162,9
5	Этиловый спирт + уксусная кислота	0,452	0,229	0,210	0,248	0,281	0,086	67,4
6	Этиловый спирт + соляная кислота	0,648	0,467	0,504	0,751	0,864	0,150	207,4
7	Вода + соляная кислота	0,304	0,284	0,293	0,425	0,381	0,047	102,0

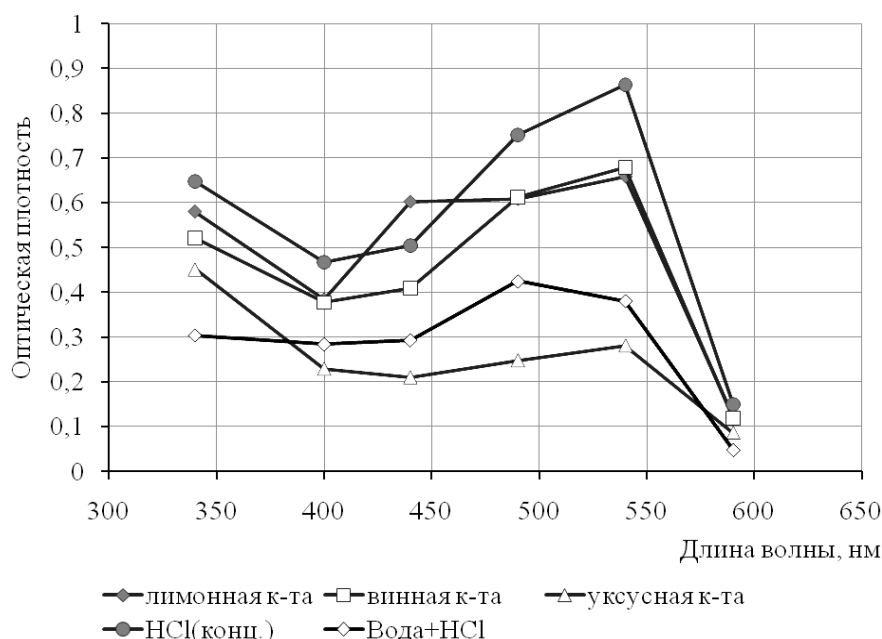


Рис. 4. Спектры поглощения экстрактов из кожицы йожты с введением кислот

Спектральные характеристики экстрактов, приведенные на рис. 4, показывают четкий максимум различной интенсивности при длине волны 540 нм при использовании в качестве экстрагента этилового спирта независимо от применяемой кислоты, а при использовании в качестве экстрагента воды максимум поглощения сдвигается в сторону коротких длин волн до 490 нм. Введение уксусной кислоты к этиловому спирту способствует снижению экстракции антоцианов в 2 раза. При использовании добавки винной кислоты количество антоцианов увеличивается на 5,5 %, лимонной кислоты – на 10 %. Введение соляной кислоты способствует увеличению суммы экстрагированных антоцианов в 1,4 раза по сравнению с 50 % этиловым спиртом, и в 2 раза при сравнении экстрагентов этиловый спирт – вода.

Таким образом, оптимальные результаты при экстракции антоцианового красителя получены при использовании 50 % этилового спирта с добавлением концентрированной соляной кислоты, при этом количество экстрагированных антоцианов составляет 207,4 мг% в пересчете на цианидин-3-О-глюкозид.

Для определения времени и кратности экстракций измеряли оптическую плотность растворов до тех пор, пока краситель прекратит выделяться. Результаты представлены в табл. 3.

Таблиця 3

Влияние времени, модуля ванны и кратности экстракции на степень извлечения антоцианов

Время экстракции, мин	10	30	60	90	120
Концентрация антоцианов (модуль 5), мг%	10,12	31,11	44,67	48,24	51,55
Степень извлечения (модуль 5), %	19,4	60,0	86,6	93,6	100
Концентрация антоцианов (модуль 25), мг%	310,4	507,4	621,3	625,0	-
Степень извлечения (модуль 25), %	49,6	81,1	99,4	100	-

Полученные результаты показывают стремительный процесс экстрагирования антоцианов первые 30 минут – 60 %, следующие 30 минут экстрагируется около 20 % общей суммы антоцианов. При повышении модуля экстракции в 5 раз полнота извлечения антоцианов достигается за меньшее количество экстракций. Используя модуль ванны 25 при экстракции, оптимальным временем для извлечения красителя является 30 минут, так как после этого времени экстракция происходила медленно.

Органолептические и физико-химические показатели полученного экстракта красителя исследованы согласно ДСТУ 3845-99 «Барвники натуральні харчові. Технічні умови» и представлены в табл. 4 и 5. ДСТУ 3845-99 регламентирует показатели качества для пищевых красителей, которые были получены из ягод бузины, рябины, винограда, вишни, ежевики, черники, черной смородины и столовой свеклы.

Таблиця 4

Органолептические показатели полученного красителя

Название показателя	Величина для красителя
Внешний вид	Густая жидкость
Цвет	Темно-красный
Вкус	Характерный, слабо кислый
Запах	Специфический, ощущается аромат черной смородины

Согласно полученным данным (табл. 4), органолептические показатели полученного красителя приемлемы для окрашивания различных пищевых продуктов, безалкогольных напитков и ликеро-водочных изделий.

Физико-химические показатели натурального пищевого красителя из выжимок ягод йохшты представлены в табл. 5.

Таблиця 5

Физико-химические показатели натурального пищевого красителя из выжимок ягод йохшты

Название показателя	Величина для красителя
Растворимость в воде	полная
Относительная плотность при 20 °С, кг/м ³	1078
Концентрация красящих веществ (по CoSO ₄), г/дм ³	26,5
Содержание растворимых сухих веществ (по рефрактометру), %	20
Активная кислотность (рН)	3,8
Содержание антоцианов, мг %	507,4
Содержание витамина С, мг%	70,4

Согласно полученным данным (табл. 5), первичный экстракт соединений из выжимок ягод йохшты содержит небольшое количество красящих веществ (26,5 г/дм³), поэтому перед применением для окрашивания пищевых продуктов его необходимо упаривать.

Выводы

Исследован процесс экстракции антоцианов из выжимок ягод йохшты при разных условиях. Предложен способ получения антоцианового красителя из замороженных плодов йохшты, который включает экстракцию этиловым спиртом концентрацией 50 % с добавкой соляной кислоты 1 % от массы сырья при модуле 25, температуре 80 °С и времени 30 минут с последующим концентрированием экстракта. Полученный экстракт имеет хорошие органолептические и физико-химические характеристики и может быть использован для окрашивания различных пищевых продуктов. К преимуществам полученного красителя следует отнести наличие витамина С и высокие антиоксидантные свойства.

Список использованной литературы:

1. Терещенко, О. Сладкий яд: красители, запрещенные во многих государствах, применяются в Украине [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <http://racurs.ua/136-sladkiy-yad-krasiteli-zapreshchennye-vo-mnogih-gosudarstvah-primenyautsya-v-ukraine>. – 02.05.2016. – Загл. с экрана.
2. Титова, Н.Д. Пищевые добавки как алиментарные аллергены [Текст] / Н.Д. Титова // Иммунопатология, Аллергология, Инфектология. – 2008. – №2. – Р. 41 – 46.
3. Amchova, P. Health safety issues of synthetic food colorants [Text] / P. Amchova, H. Kotolova, J. Ruda-Kucerova // Regulatory Toxicology and Pharmacology. – 2015. – V. 73. – N. 3. – P. 914 – 922.
4. Болотов, В.М. Пищевые красители: классификация, свойства, анализ, применение [Текст] / В.М. Болотов, А.П. Нечаев, Л.А. Сарафанова. – СПб.: ГИОРД, 2008. – 240 с.
5. Dipalmo, T. Studying the evolution of anthocyanin-derived pigments in a typical red wine of Southern Italy to assess its resistance to aging [Text] / T. Dipalmo, P. Crupi, S. Pati, M. Clodoveo, A. Di Luccia // LWT – Food Science and Technology. – 2016. – V. 71. – P. 1 – 9.
6. Кричман, Е.С. Натуральные пищевые красители и их применение в пищевой промышленности [Текст] / Е.С. Кричман // Пищевые ингредиенты: сырье и добавки. – 2001. – №1. – С. 20 – 21.
7. Карбовская, Р. Антоциановый состав ягодного и фруктового сырья – один из основных критериев аутентичности [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://test.org.ua/usefulinfo/food/info/130>. – 02.05.2016. – Загл. с экрана.
8. Пурс, А. Антоціанові барвники та їх індикаторні властивості [Текст] / А. Пурс, Я. Рубан, Н. Сімурова // Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у ХХІ столітті : програма і матеріали 80 міжнародної наукової конференції молодих учених, аспірантів і студентів, 10 – 11 квітня 2014 р. – К.: НУХТ, 2014. – Ч. 2. – С. 666 – 667.
9. Болотов, В.М. Применение натуральных красителей при производстве мармелада [Текст] / В.М. Болотов // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2009. – №2. – С. 33 – 34.
10. Мурашов, С.В. Определение свойств и практическое применение антоцианового пигмента из ягод клюквы (oxococcus hill) [Текст] / С.В. Мурашев, Л.А. Болейко, В.Г. Вержук, А.С. Жестков // Конд. производство. – 2011. – №2. – С. 8 – 11.
11. Харламова, О. А. Натуральные пищевые красители [Текст] / О. А. Харламова, Б.В. Кафка. – М.: Пищевая промышленность, 1979. – 191 с.
12. Ластухін, Ю.О. Харчові добавки. Е-коди. Будова. Одержання. Властивості. – Львів: Центр Європи, 2009. – 836 с.
13. Егорова, А.В. Изучение комплексного использования плодов черной смородины (ribes nigrum l.) [Текст] / А.В. Егорова, В.А. Куркин, А.М. Каримова // Известия Самарского научного центра РАН. – 2012. – № 1 – 9. Том 14 – С. 2215 – 2217.