

УДК 547.979.8

Л.В. САЛЄБА, Д.Г. САРІБЕКОВА, О.М. КУНИК,
Г.С. САРІБЕКОВ, К.Є. МИКИТЕНКО
Херсонський національний технічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ЕКСТРАГУВАННЯ КАРОТИНОЇДІВ

В роботі вивчено процес екстрагування природних барвників каротиноїдів з моркви. Досліджено селективність органічних розчинників щодо вилучення природних сполук. Підібрано оптимальні умови процесу: температура, час, кратність екстрагування. Запропоновано технологічну схему вилучення барвника і проведено забарвлення карамельної маси.

Ключові слова: каротиноїди, морква, екстракція.

Л.В. САЛЄБА, Д.Г. САРІБЕКОВА, А.Н. КУНИК,
Г.С. САРІБЕКОВ, К.Є. МИКИТЕНКО
Херсонский национальный технический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭКСТРАГИРОВАНИЯ КАРОТИНОИДОВ

В работе изучен процесс экстрагирования природных красителей каротиноидов из моркови. Исследована селективность органических растворителей по извлечению природных соединений. Подобраны оптимальные условия процесса: температура, время, кратность экстрагирования. Предложена технологическая схема извлечения красителя и проведено окрашивание карамельной массы.

Ключевые слова: каротиноиды, морковь, экстракция.

L. SALEBA, D. SARIBEKOVA, A. KUNIK,
H. SARIBEKOV, K. MIKITENKO
Kherson National Technical University

STUDY OF EXTRACTING CAROTENOIDS

The paper studied the process of extraction of natural pigments carotenoids from carrots. Selectivity studied organic solvents for extraction of natural compounds. The optimal process conditions are selected: temperature, time, frequency extraction. Scheme for dye extraction process is suggested and staining the caramel mass is carried out.

Keywords: carotenoids, carrot, extraction.

Постановка проблеми

Каротиноїди є найбільш розповсюдженою, багаточисельною та важливою групою природних пігментів у рослинному та тваринному світі. Відомо більше ніж 600 каротиноїдів, але лише біля 50 з них відносяться до провітаміну А. Молекула каротиноїдів в основі має полієновий ланцюг, побудований з чотирьох ланок ізопрену, по кінцях якого розташовані циклогексенові або інші аліфатичні залишки (рис. 1). Попередниками вітаміну А є ті каротиноїди, до складу молекул яких входить кільце β-іонуна (3,4-дегідріонуна), зв'язане з аліфатичним ланцюгом, який містить систему спряжених подвійних зв'язків. Найбільшу біологічну цінність має β-каротин (умовно її приймають рівною 100 %), активність α-каротину – 53 %, γ-каротину – 48 %, кріптоксантину – 40 %.

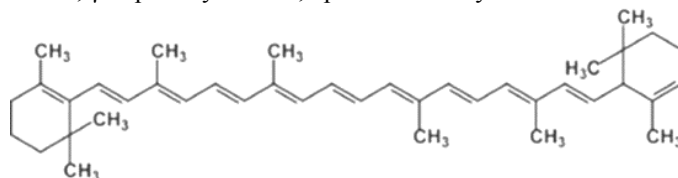


Рис. 1. Загальна формула каротиноїдів

Дослідниками встановлено [1 – 3], що каротиноїди виконують такі функції: нешкідливий харчовий барвник (E160), що надає продуктам харчування тони від блідо-жовтого до червоно-оранжевого відтінків; біологічно активна харчова добавка з лікувально-профілактичними властивостями; адаптоген і радіопротектор, що забезпечує захист організму від впливу іонізуючого випромінювання, хімічних канцерогенів та інших шкідливих факторів; антиоксидант, який нейтралізує активні радикали, що утворюються в організмі, а також сприяє подовженню строків зберігання продуктів харчування.

Основною сировиною для одержання каротину є морква, гарбуз, обліпіха, люцерна, але сучасні успіхи біотехнології дозволяють в значній мірі вирішувати проблеми виробництва каротину з інших джерел. Такими джерелами можуть бути одноклітинні водорості, міцеліальні гриби, бактерії [1 – 4].

З рослинних матеріалів каротиноїди можуть бути виділені екстракцією розчинниками, що не містять пероксидів, під розсіяним світлом в інертній атмосфері з подальшим омиленням та хроматографічним розділенням.

Якісно та кількісно каротиноїди можна визначити за інтенсивністю максимуму поглинання світла у синьо-фіолетовій ділянці спектра за допомогою фотоколориметричного або спектрофотометричного методів, а також за допомогою хроматографії.

Каротин використовується як харчова добавка для забарвлення масла, маргарину, сиру, майонезу, йогуртів, згущеного молока, кондитерських і борошняних виробів, макаронів, хлібобулочних виробів і в невеликій кількості як вітамінний додаток в продуктах харчування.

Розширення сфер застосування натуральних каротиноїдів та збільшення асортименту вже існуючої продукції, що містить β-каротин, вимагає збільшення об'ємів та вдосконалення промислового виробництва каротину з рослинної сировини, що вирощується в Україні.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Харчова промисловість України, як і інших держав світу, прагне знов дійти гармонії з природою, використовуючи натуральні барвники і харчові добавки, а також підвищити імунну відповідь людини в умовах техногенного, фізичного, хімічного і емоційного стресу за рахунок використання біологічно активних природних речовин. Природні комплекси каротиноїдів мають більш високу стабільність, біологічну активність та засвоюваність, ніж продукти хімічного і мікробіологічного синтезу [5].

Найбільше поширення у харчовій промисловості набув саме β-каротин завдяки своїм фізіологічним і технологічним функціям. Як харчову добавку при виробництві різноманітних харчових продуктів його застосовують не у чистому вигляді, а у вигляді товарних форм: олієрозчинних препаратів – масляних розчинів (концентрацією 0,1; 0,2; 1,0; 2,0 %), жирової суспензії (концентрацією 10 – 30 %), дисперсій у воді, а також у вигляді кристалічного порошку (мікробіологічний і синтетичний) і водорозчинного порошку (синтетичний, який містить не менше 96 % β-каротину) [6].

Джерелами промислового отримання β-каротину служать добре відомі рослини: свіжі коренеплоди моркви посівної, томати і свіжа м'якоть гарбуза, квітки календули. У квітках і листках календули знайдені такі каротиноїди: β-, γ- і δ-каротин, лікопін, неуспорин, лютеїн, віолаксантин, флавоксантин, рубіксантин та ін. у кількості 91 – 1546 мг% в залежності від сировини. Плоди обліпіхи містять каротиноїди: α-, β- і γ-каротин, лікопін, поліциклікопін, зеаксантин та ін. (до 10,9 мг%). У гарбузі з каротиноїдів ідентифіковані: лікопін, флавоксантин, віолаксантин, тараксантин (15 – 25 мг%). У моркві: α- і β-каротин, лікопін, флавоксантин і тараксантин (10 – 15 мг%) [7, 8].

В якості екстрагентів для вилучення каротиноїдів найчастіше використовують ацетон, метанол, далі каротиноїди переводять у петролейний ефір або гексан. Останнім часом для харчової промисловості застосовують безпечніші розчинники: етиловий спирт, етилацетат, ізопропіловий спирт або їх суміші.

Формулювання мети дослідження

Каротиноїдні барвники є ліпофільними, тому розчиняються у рослинних оліях. Важливим є одержання барвника не тільки у ліпофільній фазі для забарвлення жиромістких продуктів, але й товарної форми барвника для забарвлення напоїв, соків, горілчаних виробів. Тому дослідження у цій сфері є доцільними. Метою даної наукової роботи було дослідити процес екстрагування природних барвників каротиноїдів і розробити технологію їх екстрагування.

Викладення основного матеріалу дослідження

У якості об'єкта дослідження у роботі було обрано моркву, як доступну природну сировину, що містить велику кількість каротинів. Процес екстракції проводили з подрібненої, віджатої від соку сировини при модулі 10, при кімнатній температурі, протягом 1,5 годин. Для дослідження впливу природи розчинника на процес вилучення каротиноїдів обрали такі розчинники: етиловий спирт, гексан, петролейний ефір. Отримані екстракти аналізували на КФК-2МП. Оптичну густину при довжині хвилі 450 нм використовували для розрахунку кількості екстрагованих каротиноїдів в перерахунку на β-каротин, результати наведено у таблиці 1. Кількість жовтих пігментів обчислюють, використовуючи калібрувальний графік за стандартним розчином біхромату калію концентрацією 360 мг/л. 1 мл стандартного розчину $K_2Cr_2O_7$ відповідає 2,08 мкг каротину [9].

В результаті розрахунків було встановлено, що вміст β-каротину з урахуванням вологості сировини, що дорівнює 83,5 %, при вилученні етанолом складає 7,9 мг %, гексаном у 4 рази менше, петролейним ефіром у 8 разів менше, що пояснюється різною полярністю використаних розчинників.

Для оцінки селективності різних розчинників щодо вилучених природних сполук проводили побудову спектральних характеристик екстрактів на приборі Specol 11, кювета 10 мм. Результати наведено на рисунку 2.

Таблиця 1

Вплив природи екстрагенту на кількість вилученого β -каротину

Назва екстрагенту	Оптична густина	Вміст β -каротину, мг/100 г	
		сирої сировини	сухої сировини
Етиловий спирт 96 %	0,429	1,30	7,90
Гексан	0,097	0,30	1,82
Петролейний ефір	0,050	0,16	0,97

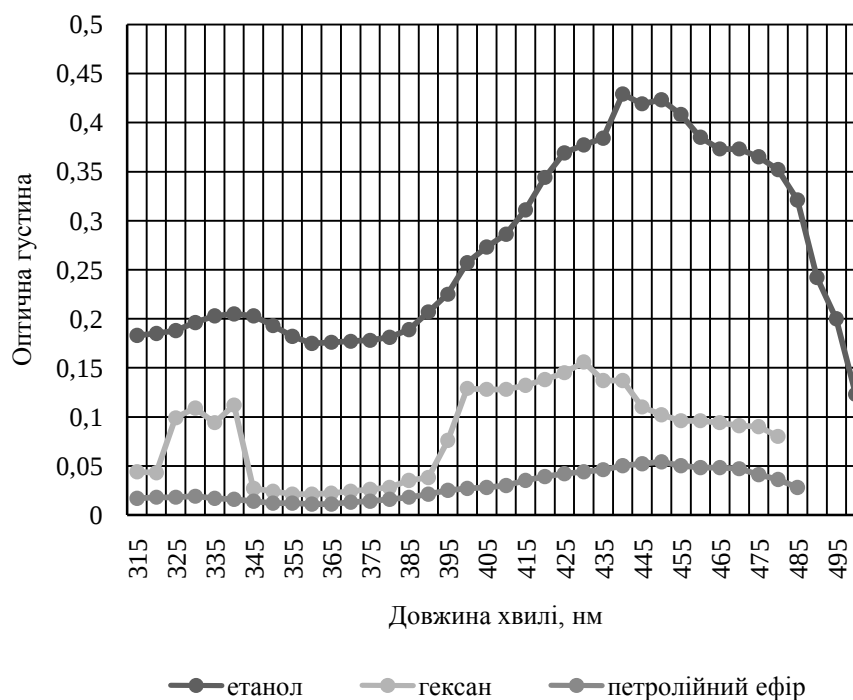


Рис. 2. Спектри поглинання екстрактів каротиноїдів різними розчинниками

З літературних джерел відомо, що каротиноїди поглинають світло в синьо-фіолетовій ділянці спектра. Наприклад α -каротин при довжинах хвиль 420 нм, 440 нм, 470 нм; β -каротин – 425 нм, 450 нм і 480 нм; лютеїн – 425 нм, 445 нм та 475 нм).

Найбільш характерний спектр з головними максимумами поглинання для α -каротину і β -каротину був одержаний при використанні у якості екстрагенту полярного розчинника – етанолу. Тому для подальшого дослідження у якості екстрагенту використовували 96 % етиловий спирт.

Для визначення параметрів процесу екстрагування важливо дослідити температуру екстрагування та час екстракції. На першому етапі проводили визначення впливу температури на якість і кількість вилучених речовин. Температуру екстракції варіювали у межах: 15 – 20 °С, 30 – 35 °С, 50 – 55 °С. Процес проводили з наважкою сировини 1 г та об'ємом екстрагенту 10 мл протягом години. Дані наведені в таблиці 2 і на рисунку 3.

Таблиця 2

Вплив температури екстрагування на кількість β -каротину

Температура екстрагування, °С	15 – 20	30 – 35	50 – 55
Вміст β -каротину, мг/100 г сухої сировини	25,14	26,53	27,26

За спектральними характеристиками можна зробити висновок про характер поглинання вилучених сполук, інтенсивність і чистоту кольору отриманого барвника. За рахунок підвищення температури екстрагування спостерігається приріст вмісту каротиноїдів на 8,5 % у порівнянні з кімнатною температурою. Кращі результати по вмісту β -каротину одержані при температурі 50 °С і складають 27,3 мг/100 г сухої сировини.

Але одержані екстракти мутні і потребують фільтрування, оскільки при збільшенні температури можливо вилучення інших природних сполук, супутніх каротиноїдам. На спектральних кривих одержаних екстрактів спостерігаємо розширення максимуму поглинання при 450 нм, що свідчить про

меншу чистоту кольору, крім того при високій температурі спостерігаються втрати розчинника і можливо окислення β -каротину киснем повітря з утворенням різних окислених форм (фітоксантинів). Таким чином, з урахуванням економічної складової технологічного процесу раціональним температурним діапазоном для вилучення каротиноїдів є 15 – 20 °С.

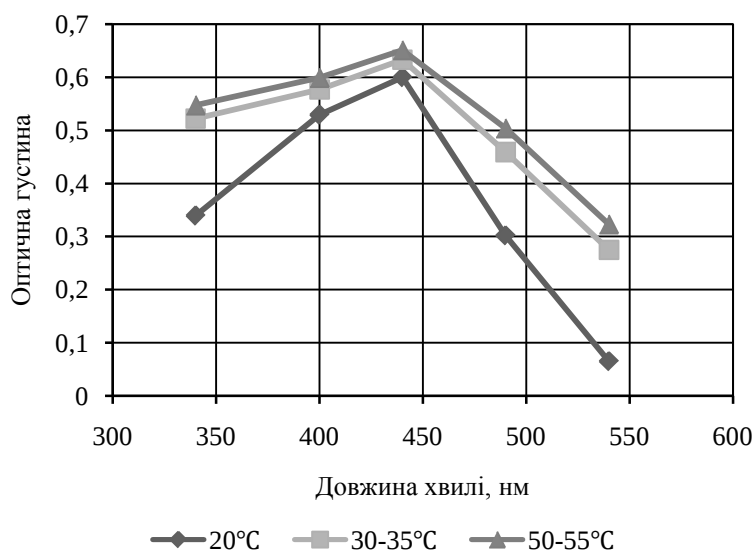


Рис. 3. Спектри поглинання спиртових екстрактів каротиноїдів в залежності від температури

На наступному етапі роботи обирали оптимальний час екстрагування, як один із важливих параметрів процесу. Екстрагування проводили у декілька етапів, до виснаження, загальним часом 3 години. Оскільки при кімнатній температурі було одержано більш чисті екстракти, процес проводили при температурі 20 °С, додаючи до 1 г подрібненої сировини кожні півгодини 10 мл свіжого етилового спирту.

Результати визначень наведено в таблиці 3 та на рисунку 4.

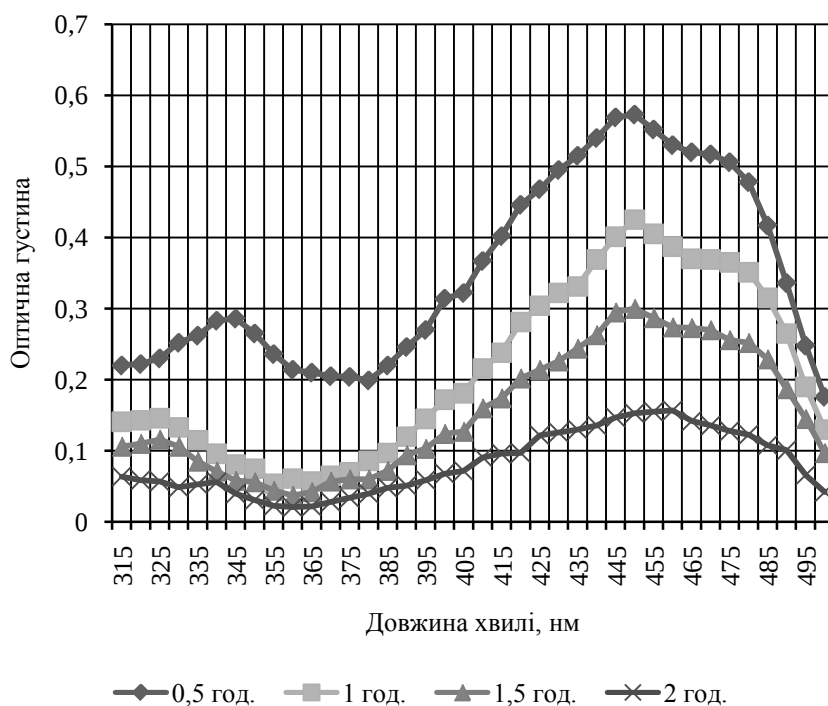


Рис. 4. Електронні спектри поглинання спиртових вилучень з моркви в залежності від часу екстракції

Загалом за три години екстрагування було виділено каротиноїдів 64,36 мг/100 г сухої сировини. За перші 30 хвилин відбувалося екстрагування сполук, що поглинають світло при довжині хвилі 340, 400, 450 і 475 нм, це складає 18,5 % від загальної кількості вилучених каротиноїдів. Протягом наступних 1 – 1,5 години екстрагування відбувалося рівномірно з приростом близько 20 – 30 %, і за останні півгодини (5 екстракція) приріст склав 10 % від загальної кількості. Таким чином, вміст каротиноїдів значно зростає за перші 1...3 екстракції і за 2,5 години складає 90,3 %.

Таблиця 3

Залежність кількості екстрагованих каротиноїдів від часу екстракції

Час екстракції, хв.	30	60	90	150	180
Кількість екстрагованих каротиноїдів, мг /100 г сирої сировини	1,66	2,03	2,68	1,74	0,88
Кількість екстрагованих каротиноїдів, мг % сухої сировини	10,08	12,33	16,27	10,56	5,34
Ступінь вилучення, %	18,5	22,6	29,8	19,4	9,8

Аналізуючи отримані результати, можна зробити висновок, що раціональним часом для екстракції каротиноїдів при кімнатній температурі етиловим спиртом є 2 години, оскільки за наступну годину вилучається лише 20 % β -каротину від отриманого раніше, тобто витрачений час і втрати розчинника значно більші, ніж кількість вилученого β -каротину.

Концентрований барвник використовували для забарвлення карамельної маси. Для оцінювання якості подальшого зберігання карамельної маси проводили визначення основних показників для льодяникової карамелі за ДСТУ 3893-99, а саме вологості і вмісту редуруючих цукрів [10]. Одержані результати показали, що вологість карамельної маси збільшується до 5 %, та незначно збільшується вміст редууючих цукрів. Для того щоб не було мікробіологічного псування карамелі при зберіганні необхідно контролювати ці показники.

Висновки

1. Досліджено екстракцію каротиноїдів з моркви при різних умовах. В якості оптимального екстрагенту серед досліджених обрано етиловий спирт 96 %. Визначені оптимальні і більш раціональні час і температура для екстракції.

2. Запропоновано технологію вилучення β -каротину з моркви: подрібнення сировини до розміру часток 1,5 – 1 мм; екстрагування 96 % етиловим спиртом при модулі 10, температурі 20 °С і протягом 2 годин. Визначено, що для досягнення високого виходу каротиноїдів і інтенсифікації процесу екстрагування необхідно використовувати не температурні чинники, а макрокінетичні (перемішування сировини, висушування подрібненої сировини).

3. Одержані екстракти після концентрування можна використовувати для забарвлення харчових продуктів та напоїв.

Список використаної літератури

- Peterson W.J. The carotenoid pigments / W.J. Peterson, J.S. Hughes, L.F. Payne, W.C. Austin // Kansas state printing plant. USA. – 1939. – P. 5 – 7.
- Vogele A.C. Effect of Enviromental factors upon color of the tomato and the watermelon / A.C. Vogele // Plant Phys.12. – 1937. – P. 929 – 955.
- Кудрицкая, С. Е. Каротиноиды плодов и ягод [Текст]: справ. изд. / С.Е. Кудрицкая. – К.: Вища школа, 1990 – 212 с.
- Воробьёва, Л.И. Микробиологический синтез витаминов [Текст]: справ. изд. / Л.И. Воробьёва. – М.: Изд-во МГУ, 1982. – 168 с.
- Камсуліна, Н.В. Технологія рослинної олії, збагаченої каротиноїдами моркви, та її використання при виробництві продуктів харчування [Текст] : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. тех. наук : спец. 05.18.16 «Технологія продуктів харчування» / Камсуліна Наталія Валеріївна ; [Харківська державна академія технології та організації харчування] . – Харків, 2002. – 20 с.
- Пат. № 33280 А України, МКИ6 А23 D9/00, А23 D9/02. Спосіб одержання забарвленої олії / Камсуліна Н.У, Федак Н.В., Прочан О.В., Гарнцарек Б.Ч., Тіщенко Л.М., Полєвич В.В., Перцевий Ф.В., Савгіра Ю.О. – № 99020680 ; Заявл. 08.02.1999 ; Опубл. 15.02.2001 ; Бюл. № 1 – 2 с.
- Гудвин, Т. Сравнительная биохимия каротиноидов: пер. с англ. [Текст]: справ. изд. / Т. Гудвин. – М.: Изд-во иностр. лит., 1954. – 366 с.
- Бриттон, Г. Биохимия природных пигментов [Текст] : монография / Г. Бриттон – Пер. с англ. – М. : Мир, 1986. – 424 с.
- Харламова, О.А. Пищевые красители [Текст] / О.А. Харламова, Б.В. Кафка – М. : Пищевая промышленность, 1979. – 191 с.
- ДСТУ 3893-99. Карамель. Загальні технічні умови [Текст] – Введ. 1999-08-02. – Київ : Держстандарт України, 2001. – 14 с.