

PAPER

К МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ КАРАТИНОИД СОДЕРЖАЩЕГО НАТУРАЛЬНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ И ПЕГМЕНТОВ

Астанов С.Х.^{1*}, Шамсиев Р.Х.¹, Касимова Г.К.¹

¹ Бухарский государственный технический университет

* astanov@gmail.com

Abstract

Разработанная технология получения натурального красителя основывается на физическом процессе образования фазового разделения наблюдаемых в соковом пространстве некоторых овощей и бахчевых культур. Технологический режим подобран таким образом, что максимально сохранит имеющиеся в сырьё биологический активный вещества. Научно обоснован процесс разделение фаз в соковом пространстве. Показано, что полученный натуральный краситель, морковная мука, а также прозрачный сок применим в пищевой промышленности. В целях широкого применения разработанной технологии получения красителя создан установка «фаза-разделитель» соков. Спектроскопическими исследованиями установлено, что основным красящим пигментом морковного красителя является β -каротин.

Key words: спектр поглощения, отражения, пищевой краситель, морковная мука, прозрачный сок, коагулированные белки, каротиноиды, фазовые разделения, температура, коагуляция, осадочная часть сока, охлаждение.

Введение

В последние годы потребительский рынок всё больше проявляет интерес к здоровому организму. Потребители пищевых продуктов не являются исключением, и рынок стремится к здоровому образу жизни, в результате спрос рынка на натуральных красителей возрастает [1,2]. Натуральные красители имеют применения, как в пищевой, так и фармацевтической промышленности [3,4]. Источниками натуральных красителей являются продукты растительного мира и животного водства, содержавшие каратиноиды, флавоны, антоцианы, хлорофиллы и другие красящие пигменты. [4,5].

Естественными источниками жёлтых красителей являются: куркумин (Е100), шафран (Е164), морковь, тыква и другие. Следует отметить, что куркумин и шафран являются драгоценными специями. К примеру испанский шафран оценивается 15–20 тысяч /30000/кг. Поэтому использование их в пищевой технологии затруднено [6–7]. К жёлто-синтетической краситель входит тартразин (Е102). Однако этот краситель имеет ограничений в использовании его в пи-

щевой промышленности. К примеру, для окрашивания кондитерского изделия объём исследуемый красителя соответствует 150мг/кг, для карамелей 200мг/кг, без алкогольных напитков 100мг/л, ликёрно-спиртовых 150мг/л и для окрашивания мороженное 150 мг/кг [8]. Поэтому применения этого красителя ограничены в использовании его для окрашивания продуктов фармацевтики пищевой промышленно-сти. Авторами [9–10] экспериментально и клиническими исследованиями показано, что тартразин может индуцировать гиперчувствительность организма, что расценивается как побочные эффекты. В работе [10–11] разработаны метод вы-вода или уменьшения количества тартразина в организме пациента. В разработках этих методов использовались элек-тронные спектры поглощения, ИК спектров и результатам микроскопических исследований поражённой части молеку-лярными клетками. Однако, в этих работах не учитывались возможности процесса самоагрегации или комплекс образо-вания молекул тартразина с клетками организма.

Использование натуральных красящих пигментов не только позволяют, придать определённый свет пищевых

продуктам но и обогащают их биологическими активными веществами (БАВ) [12-13]. Авторами [14-16] разработаны несколько способов получения жёлтого красителя из моркови. Однако эти методы являются много этапными и ресурсо-несберегаемыми [17]. Целью данного исследования заключалось в разработке ресурсосберегающей технологии получением морковного красителя с учётом экономико-экологический эффективности.

Методика эксперимента и объекты исследования

В качестве объекта исследования была выбрана Морковь сорта “Мирзои красный 228”. Этот продукт издавна пользуется большим спросом населения Республик Узбекистан, Казахстан, Киргизия, Таджикистан, Туркменистан и обладает высокими вкусовыми качествами. Концентрации сухого и красящего вещества красителя определялись рефрактометрическим и спектроскопическим методами соответственно. Количество моно и дисахаридов определялось сахарометром (СУ 35, Россия), активная кислотность измерялись рН метром. Плотность готовых продуктов определялись измерением массы и его объёма. Электронные спектры поглощения измерялись на спектрофотометре Specord 50 SA и ЕМС-30РС-UV (Analytikjena, Германия) позволяющие проводить измерения оптической плотностью в диапазоне 190-1100нм. Отражательной способность продуктов определялись на спектрометра (СФ-18 и Пульсар Россия), масс спектры получены (МАСС-1 США).

Сок был получен из моркови сорта “Мирзои красный”. Перед получением сока, сырьё промывали проточной водой, удаляли поврежденные, зачернённые, зелёный части, а также его усики корни плода. Полученный сок имел следующей параметр: плотность сока $1,068/\text{г}$ и концентрация сухого вещества примерно 3-5% масс.

Выбор стабилизатора. В целях выбора стабилизатора морковного сока было исследован влияние температуры от его цветности. Такая процедура была связана с технологического режима получения красителя. Цветовые параметры определялись спектром отражения $R = f(\lambda)$, где R — коэффициент отражения морковного сока.

Из полученных зависимостей $R = f(\lambda)$ были сформулированы: спектр отражения морковного сока имеет широкую полосу в интервале длины волна $\lambda = 380\text{нм} \cdot 680\text{нм}$. В этих случаях наблюдаются явные выражение полосы с максимумами $\lambda_{\text{max}} = 410$ и 480нм . По этому отражательная способность были определены при длина волны $\lambda = 450\text{нм}$.

Зависимость коэффициента отражения морковного сока R_1 от его температуры показывает, что нагревание сока до температуры 40°C не приводит к существенному изменению коэффициента отражения ($\approx 2\%$). Однако дальнейшее нагревание сока и выдерживание его во времени $\tau = 1\text{ч}$ приводит к существенной потере цветности продукта.

К примеру, нагревание сока до температуры $t = 70^\circ\text{C}$ и выдерживание его в течение 60 мин приводит к потере цвета R_1 на 43% (см. табл. 1).

Основным причиной такой деградации цветности сока, по-видимому связана с молекулами растворённого или атмосферного кислорода (O_2). В результате комплексобразования каротиноидов с молекулярным кислородом O_2 они окисляются. При этом следует учесть, что основное электронное состояние молекулярного кислорода является триплетным [19]. В результате таких окисление энергетические параметры электронных переходов, каротиноидов уменьшается и соответственно отражательной способности сока понижается. Учитывая изложенного считали, что при технологическим режиме переработка морковного сока следует их стабилизи-

Таблица 1.
Зависимость отражательной способность (R) морковного сока от температуры $t^\circ\text{C}$ и временной выдержки (τ мин)

$t^\circ\text{C}$ τ мин	R_1 сок	R_2 Сок+2%RF	R_3 Сок+3%RF	R_4 Сок+6%Э	R_5 Сок+10%Э
40 $^\circ\text{C}$	0,81	0,90	0,95	0,93	0,98
30	0,76	0,85	0,90	0,87	0,93
60	0,74	0,81	0,86	0,82	0,89
50 $^\circ\text{C}$	0,72	0,89	0,87	0,84	0,90
30	0,79	0,80	0,82	0,81	0,86
60	0,66	0,76	0,78	0,78	0,82
60 $^\circ\text{C}$	0,63	0,75	0,79	0,76	0,84
30	0,58	0,71	0,75	0,74	0,80
60	0,55	0,67	0,71	0,71	0,76
70 $^\circ\text{C}$	0,52	0,68	0,73	0,70	0,75
30	0,49	0,65	0,71	0,75	0,72
60	0,46	0,62	0,69	0,63	0,70
% изменения (R)	43%	31%	15%	32%	19%
Стабильность R_1-R_5		12%	28%	11%	24%

ровать. В качестве стабилизатора могут быть использованы препараты с антиоксидантными способности. К таким стабилизаторам могут быть отнесены концентрированный вишнёвый краситель, барбарисовый краситель, сливовый краситель, водный раствор рибофлавина, экстракт шелухи лука [20]. Нами в качестве антиоксиданта выбраны водные растворы рибофлавина $C = 2 \cdot 10^{-4}\text{М}$ и экстракт шелухи лука. Выбор этих стабилизаторов была обусловлено тем, что они наряду с антиоксидантным свойствами, имеют полос поглощения, совпадающие с электронными полосами всех каратиноидов ($\alpha, \beta, \gamma, \epsilon$) [21].

Методика приготовления экстракта шелухи лука. К очищенным лепесткам шелухи лука добавляли инспектированные кари абрикосового дерево 2 и 3 граммов соответственно. Они были дисперсионно измельчения и к ним добавляли 20мл дистиллированной воды. Выбор кары абрикосового дерево были обусловлено тем, что не допустит влипания лепестков кожуры лука при их экстрагирования. Кроме этого также известна что полоса поглощения экстрактов кари удовлетворительно совпадают с электронным спектром экстракты шелухи лука. Экстракционный процесс осуществляли на магнитном мешалке температурой $35 - 40^\circ\text{C}$. При добавление этих стабилизатора в сок улучшается качественные показатели полуфабриката морковного красителя (см.табл.1). Как видно из таблицы 1 в результате добавление стабилизаторов к морковному соку приводят к усилению их цветности на 16 и 21% соответственно использование водного раствора рибофлавина и экстракта шелухи лука. Выбранные ингредиенты не только осуществляют усиления цветности морковного сока, но и предохраняет его от температурного воздействия. К примеру, добавление 5% раствора рибофлавина и 10% шелухи лука приводят к стабилизацию морковного сока на 28 и 24% соответственно.

Технология получения красителя

В работе [22-23] была отмечена, что нагрев сока температурой 70°C способствует процессу фазового разделения в исследуемом объёме. Для проведения эксперимента создании технологического режима нами получено сок в объёме 1 литр. Сок выделения сопровождаются выделению ≈ 80 граммов выжимки. Выжимка является отходом сока производства. Однако он может служит вторичным сырьём для получения морковной муки (см.раз.3). В сок была добавлено необходимой объём стабилизатора. Стабилизированный сок переливали цилиндр (2) экспериментальной установки (рис.1). Установка прикрывается единой крышкой (1). Межцилиндровый

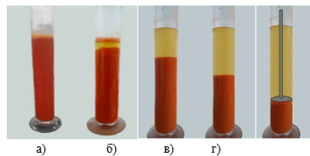


Рис. 1. Фазовое разделение морковного сока до нагревания ($T = 63 \div 65^\circ\text{C}$) (а), и после охлаждения 40°C (б), при $t = 3 \div 4^\circ\text{C}$ (в), и после видение в цилиндр мелкоячеистой сетки (г).

объём заполнили нагретой водой через штуцера (5). Температура воды была выбрана в интервале $60 - 70^\circ\text{C}$ который поддерживалось при помощи термостата (Thermo S 5P, Германия). В результате сок во времени $30 \div 50$ минут нагревается в интервале температуры $65 - 68^\circ\text{C}$.

Экспериментально установлено что, нагрев сока при данной интервале температуры 70°C не приводят к существенному изменению его состояния (рис. 2а). Такой температурный режим, который поддерживался термостатом, продолжалось в интервале времени $15 - 20$ мин. Далее термостат был отключён, в результате которого наблюдалось временное понижения температуры.

При охлаждения сока наблюдались существенной изменения его органолептический показатели. Эти изменения сопровождаются наблюдением фазового разделения на поверхности сока. Экспериментально установлено, что охлаждения сока до 40°C способствует образованием фазового разделения толщиной несколькими миллиметрами (рис. 2б). Как видно из (рис. 2б), на поверхности экспериментального объёма образуется прозрачный част сока.

Дальнейшей понижении температуры до комнатного (20°C) объём прозрачной части сока (V_0) составляют 300 мл. В этих случаях наблюдается чёткая граница между осадком и прозрачной части полуфабриката (рис. 2в). В осадочной части сока происходит накопления коагулированных белков, которые находятся в составе корнеплода. Агрегированные коагулированные белки сосредотачиваются на дне стеклянного цилиндра.

В целях увеличения объёмов коагулированных белков и прозрачного сока нами были созданы условия дальнейшего понижения температуры. Для этой цели в межпространственном объёме двух цилиндров были сняты определённый количества воды, которые были заменены кубиками льда. В результате, которого температура воды в межпространственном объёме понизилась до 0°C . Понижения температуры воды соответственно привела к падению температуры сока от комнатной до 3°C . Такой температуры привело к росту объёма прозрачного сока ($V_0 = 550$ мл) (рис. 2г). В этих случаях сохраняется чёткая граница раздела фаз соковым объёме.

Разработанный технологический режим подтверждают диаграммой зависимости объёма прозрачного сока от температуры (рис. 3).

В этой диаграмме отрезок ОА соответствует нагреванию сока от комнатной до температуры $65 - 68^\circ\text{C}$, отрезки АВ–ВВ–ВС–СК относятся к временной выдержке изменения температуры от 68°C до 3°C , в результате которого объём прозрачной части сока $V_0 = 550$ мл. Суммарные значения этих отрезков соответствуют окончательной проявлении процесса разделения фаз в объёме сока.

Из рис. 3 следует, что технологический режим зависимости $V_0 = f(t)$ подчиняется экспоненциальному закону. Из анализа результатов, фиксированных в диаграмме, следует, что значения изменения V_0 находятся в пропорциональной зависимости от времени температурной выдержки и обратно пропорциональны от зависимости понижения температуры сока.

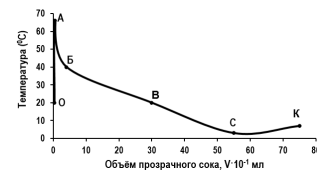


Рис. 2. Диаграмма зависимости объёма прозрачной части сока от температурой.



Рис. 3. Внешний вид морковного красителя

Фазоразделение в морковного сока способствует к тому, что основная часть красящих пигментов уходит из сока с хлопьями коагулированного белка. При этом некоторая часть этих белков всплывают в объёме прозрачного сока. Эти коагуляты со временем оседают на дно емкости цилиндра (2). Экспериментально установлено, что осадочный част сока находится в рыхлом состоянии.

Для уплотнения осадочной части в рабочий цилиндр в водилось нержавеющей сетку с мелкоячеистыми отверстиями. Размер сетки подобралось таким образом, что она свободно входила в внутренней цилиндр(2). Нами экспериментально была определена скорость в видение сетку в соковом пространстве. Скорость движении сетки являлось $v = 3 \div 5$ см/мин. Такой значения скорости выбралось таким образом, что граница фазовых раздел сохранилась как при видении сетки так и при технологическом режиме. При достижения сеткой границы раздела его скорость движения была уменьшена 2 раза. При этом чёткая граница раздела фаз остаётся неизменным (рис 2 г). Далее сифанированием сняли над осадочной прозрачной части сока объёмом $650 - 700$ мл. И была отправлен на дальнейшей переработки в качестве вторичного сырья (см. раздел 3). Под сеточный объём, который находились осадочный част сока в объёме $300 - 350$ мл. Полученный концентрированный сок приемлем для окрашивания пищевых продуктов. Концентрация сухова вещества этого красящего пигмента соответствует $65 - 70\%$.

Проведённые исследование показывает, что полученный пигмент способен окрашивать кондитерский сливочный крем. Определено, что для достаточной цветности окрашивание продукта необходимым количеством концентрата составляет 3% масс. Аналогичным образом были определены добавляемого пигмента для окрашивания мороженное и национального кондитерского изделия «хавлялавз». Экспериментальный значения расхода пигмента составляла $2,2\%$ и $3,8\%$ масс соответственно. Полученный результаты свидетельствует, о том, что осадочный пигмент можно использовать в качестве красителя в пищевой промышленности.

Далее концентрированный красящий пигмент высушивались на гелиосушительной установки при температурой 50°C с измельчение на кофемолки. Тем самым был получена порошкообразный пищевой краситель, внешний вид, который приведён на рис. 4.

Выводы

Разработана ресурсосберегающая технология переработки морковного сырья с решением экономико-экологических задач. Технология позволяет, получить концентрированный и порошкообразный натуральный краситель, а также вторичные сырья. Дальнейшей переработки вторичных сырья полу-

чены готовый пищевой продукт виде морковный муки и прозрачного сока богатыми БАВ. Разработанная технология основывается на физическом процессе, относящейся к фазовому разделению в токовом пространстве.

Выявлена условия возникновения разделения фаз. В диаграмме $V_0 = f(t)$ показано, что значения V_0 прямо пропорционален времени выдержки τ и обратно пропорционален изменению температуры сока.

Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику Института физики АН Белорусс А.С. Прищепову за помощь в снятии масс-спектра и участия в обсуждении полученных результатов.

Список литературы

1. S.H. Astanov, R.H. Shamsiev, G.K. Kasimova. Natural and some organic food // Lap Lambert Akademik Publishing - Германия, 2021. ISBN: 978-620-4-20307-2.
2. Астанов С.Х., Шамсиев Р.Х., Файзуллаев А.Р. Пищевые красители: (способы получения и стабилизации) Фан ва технология. -Ташкент, 2014. -С. 196.
3. Шамсиев Р.Х., Астанов С.Х. Ресурсосберегаемая технология переработки плодов абрикоса // Кимёвий технология назорат бошқарув: халқаро илмий-техникавий журнал. -Тошкент, 2014. -№ 6(60). -С.14-19. (02.00.00; №10).
4. Астанов С.Х., Шамсиев Р.Х., Шарипов М.З., Касимова Г.К., Ёкубов М.Э. Природа гипохромного эффекта в растворах рибофлавина и некоторых пищевых красителей // Доклады академии республики Узбекистан: математика, технические науки, естествознание. -Ташкент, 2018-№6. -С. 6-13. (01.00.00; №7).
5. Астанов С.Х., Каххаров С.К., Шамсиев Р.Х. Спектроскопическое исследование процесса гипохромного эффекта в растворах пищевых красителей и витамина В2 // БДУ Илмий ахбороти. Бухоро, 2020. №3(79). -С.21-27. (01.00.00; №3).
6. Astanov S. Kh., Daminov M. I., Kasimova G. K., Shamsiev R.Kh. Spectroscopy of a non-luminescent associate of Indigo Carmine in solutions // БДУ Илмий ахбороти. Бухоро, 2021. №2(84). -С.3-15. (01.00.00; №3).
7. Astanov S. H., Kakhkharov S. K., Akhrorova M.I., Shamsiyev R. X., Shoimardonov B.B. To the method of obtaining carotenoid-containing dye and food additives // БДУ Илмий ахбороти. Бухоро, 2021. №2(84). -С.16-29. (01.00.00; №3).
8. Астанов С.Х., Шарипов М.З., Файзуллаев А.Р., Турдиев М.Р., Шамсиев Р.Х. Оптическая активность производного флавонона находящегося в различного агрегатных состояниях // БМТИ. Фан ва технологиялар тараққиёти. -Бухоро, 2015, 3-сон. -Б.57-66. (02.00.00; №14).
9. Астанов С.Х., Шамсиев Р.Х. Способ получения и спектральные особенности красителя из сливы // БМТИ. Фан ва технологиялар тараққиёти. -Бухоро, 2015, 3-сон. -Б.174-178. (02.00.00; №14).
10. Астанов С.Х., Шамсиев Р.Х. Спектроскопическое исследование ассоциатов индигокармина // БМТИ. Фан ва технологиялар тараққиёти. -Бухоро, 2021, 1-сон. -Б.86-94. (02.00.00; №14).
11. L.Aoudjit, P.M.Martins, F.Madjene, D.Y.Petrovykh, S.Lanceros-Mendez. Photocatalytic reusable membranes for the effective degradation of tartrazine with a solar photoreactor. Journal of Hazardous Materials. Volume 344, 15 February 2018, Pages 408-416.
12. Natalia Martins, Custódio Lobo Roriz, Patricia Morales, Lillian Barros, Isabel CFR Ferreira. Food colorants: Challenges, opportunities and current desires of agro-industries to ensure consumer expectations and regulatory practices. Trends in Food Science Technology Volume 52, June 2016, P. 1-15.
13. Farah Ayuni, Mohd Hatta, Rashidi Osman. 9 - Carotenoids as potential biocolorants: A case study of astaxanthin recovered from shrimp waste. Carotenoids: Properties, Processing and Applications. 2020, Pages 289-325.
14. Malgorzata Nowacka, Malgorzata Wedzik. Effect of ultrasound treatment on microstructure, colour and carotenoid content in fresh and dried carrot tissue. Applied Acoustics. Volume 103, Part B, February 2016, P. 163-171.
15. Aysel Elik, Derya KoçakYanık, Fahrettin Göğüş. Microwave-assisted extraction of carotenoids from carrot juice processing waste using flaxseed oil as a solvent. LWT Volume 123, April 2020, 109100.
16. Maria Castro, Pauline Tatuszka, David N.Cox, Jane Bowen, Luz Sanguansri, Mary Ann Augustin, Welma Stonehouse. Effects on plasma carotenoids and consumer acceptance of a functional carrot-based product to supplement vegetable intake: A randomized clinical trial. Journal of Functional Foods. Volume 60, September 2019, 103421.
17. Carla M.Stinco, Justyna Szczepańska, Krystian Marszałek, Carlos A.Pinto, Rita S.Inácio, Paula Mapelli-Brahm, Francisco J.Barba, Jose M.Lorenzo, Jorge A.Saraiva, Antonio J.Meléndez-Martínez. Effect of high-pressure processing on carotenoids profile, colour, microbial and enzymatic stability of cloudy carrot juice. Food Chemistry Volume 299, 30 November 2019, 125112.
18. Klara Haas, Johann Obernberger, Egon Zehetner, Anke Kiesslich, Marcus Volkert, Henry Jaeger. Impact of powder particle structure on the oxidation stability and color of encapsulated crystalline and emulsified carotenoids in carrot concentrate powders. Journal of Food Engineering. Volume 263, December 2019, P. 398-408.
19. А.А. Красновский, Ф.Ф.Литвин. Механизмы длительного послесвечения фотосинтетических пигментов. //Изв. АН СССР, сер. Физ.1975.т.39 №9,1968-1971.
20. С.Х. Астанов. Р.Х. Шамсиев, А.Р. Файзуллаев. Пищевые красители:(способы получения и стабилизации). Тошкент 2014
21. Delia B Rodriguez-Amaya. Natural food pigments and colorants. Current Opinion in Food Science. Volume 7, February 2016, Pages 20-26.
22. G.K. Kasimova, S.Astanov, E.N. Kurtaliev, N.Nizomov. Structure of self-assembled riboflavin molecules in solutions. //Journal of Molecular Structure 2019. V.1185. P.107-111.
23. Astanov S.Kh., Kasimova G.K., Kurtaliev E.N., Nizomov N.N., Jumabaeva. Electronic nature and structure of aggregates of riboflavin molecules // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2021. 119177