

МЕТОДИ ВИЛУЧЕННЯ АНТОЦІАНОВОГО БАРВНИКА З ВИЧАВОК ВИШНІ ЗВИЧАЙНОЇ

Сабадаш Н.І., Ясінська А.І.

Національний університет харчових технологій

DOI: <https://doi.org/10.32839/2304-5809/2018-12-64-131>

Досліджено методи вилучення антоціанового барвника з вичавок вишні звичайної. Вибір розчинників обумовлений, по-перше, тим, що температури кипіння знаходяться приблизно в одному діапазоні, що дозволить видалити розчинник при концентруванні одержуваного екстракту без деструкції одержуваних речовин. По-друге, розчинники володіють різною полярністю, що дозволить екстрагувати з ягід вишні різні за структурою сполуки (70% етиловий спирт, 96% етиловий спирт, вода, хлороформ). Підбрано параметри екстрагування барвника, співвідношення кількості барвника до кількості розчинника, час екстрагування. Визначено вміст барвника в екстракті.

Ключові слова: антоціановий барвник, вичавки вишні, вилучення, екстракція, підбір розчинника.

Постановка проблеми. Пошук та дослідження перспективних природних джерел для отримання природних барвників являється вельми актуальним завданням. Обсяг досліджень обумовлений використанням природних антоціанів плодів і ягід як альтернативних джерел синтетичних барвників. Так як антоціани забарвлюють ягоди і листя рослин в різні відтінки, цю їх властивість використовують для отримання натуральних барвників. Консервні заводи переробляють багато тисяч тон фруктів в рік, відходи сокових виробництв (вичавки) можуть бути дешевою та доступною сировиною для виробництва антоціанових барвників. З усього різноманіття речовин, синтезованих рослинами, антоціанові пігменти є слабо вивченою групою. Антоціани водно-розчинні флавоноїди, що містяться в клітинному соку квітів, плодів, листя рослин, і фарбують їх у червоний, фіолетовий кольори і їх різні поєднання. В даний час налагоджено в промисловому масштабі тільки виробництво деяких барвників, розроблено способи використання їх та екстрактів з плодів і ягід для підфарбовування, визначено перспективи отримання чистих натуральних барвників. Одною з таких рослин є вишня звичайна *Cerasus vulgaris*, сімейства розоцвітих *Rosaceae*, яка широко культивується в Україні. Вишня містить багато корисних речовин, фарбуючий пігмент антоціан, який можна отримати із вичавок, відрізняється гарною засвоюваністю. Виходячи з цього виробництво антоціанового барвника з вичавок вишні є **актуальним**, оскільки сировина буде вважатися ресурсозберігаючою.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Проблеми отримання природних барвників привертає увагу науковців усього світу. Визначення кількості антоціанів та антирадикальної активності проводили в лабораторії Харчового наукового інституту в Модрі, Словаччина (директор к.м.н., доц., Станіслав Шілгар). Дослідженнями щодо виявлення кількості антоціанових пігментів займалися ще в ХХ сторіччі Т. Swain, W.E. Hillis [1], Ю.Г. Скорикова і Е.А. Шафтан [2], Л.О. Шнайман, В.С. Афанасьева [3] та інші.

На рівень антоціанів в рослинах може впливати: температура (Oren-Shamir, Levi-Nissim, 1997; Чупахіна та інші, 1998), мінеральне живлення (Chalker-Scott, 1999; Масленников, Чупахіна, 2010), водний режим (Choinski, Johnson, 1993). Проте,

механізм відповідальний за запуск накопичення антоціанів в цих умовах залишається маловивченим, а отримані дані суперечливі (Вехов, 1978; Запрометов, 1993). Л.Ф. Скалетською, В.І. Войцеховским (2005) встановлено, що на формування концентрації антоціанів в плодах провідну роль відіграють терміни збирання та сортові особливості.

Незважаючи на актуальність питання щодо отримання антоціанового барвника із вичавок вишні, незважаючи на існуючі дослідження в сфері отримання природних барвників, необхідно поєднання шляхів вже наявних робіт з даної проблеми та більш глибокого дослідження щодо використання вишні в якості сировини для отримання антоціанового барвника.

Мета статті. Головною метою цієї роботи є аналіз процесу екстрагування для найефективнішого вилучення барвника з вичавок вишні звичайної та підбір розчинника для даного процесу.

В зв'язку з метою були поставлені **наступні завдання:** 1) підібрати оптимальний розчинник та його оптимальне співвідношення до сировини; 2) підібрати оптимальний час екстрагування; 3) провести аналіз отриманих екстрактів на вміст в них фарбуючих речовин та кількості барвника на виході.

Виклад основного матеріалу. Антоціани – натуральні рослинні барвники, що додають пелюсткам квітів, плодів, листю і стеблам забарвлення від рожевого до темно-фіолетового. Для кожного конкретного виду рослин якісний склад антоціанів дуже специфічний і залежить від сортових особливостей та умов зростання плодів і ягід [4].

За хімічною природою антоціани є представниками природних поліфенольних сполук – глікозидами гетероциклічних сполук агліконів – похідних бензопіриллія (рис. 1).

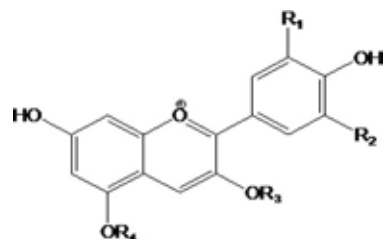


Рис. 1. Загальна структурна формула антоціанів

Лідерами за кількістю глікозидів є ягоди темно-фіолетового і бордового забарвлення: чорниця, ожина, лохина, чорноплідна горобина, ірга, бузина, журавлина, чорна смородина, вишня, малина, виноград (темних сортів). Антоціанами багаті баклажани, буряк, помідори, червонокочанна капуста, червоний перець, салат листовий (краснолістний).

Значущі джерела: чорна малина (589 мг/100 г), чорниця (558 мг/100 г), вишня (350-400 мг/100 г), червона малина (365 мг/100 г), ягоди асаї (320 мг/100 г) [5].

Методи вилучення антоціанів. Антоціани і близькі до них поліфенольні речовини, перебуваючи в плодах, у невеликих кількостях, суттєво впливають на колір свіжих і консервованих продуктів. Поліпшення кольору плодово-ягідних консервів в великій мірі може бути досягнуто підфарбовуванням їх природними барвниками. Такі барвники можуть отримуватись з відходів сокового виробництва, наприклад, з вишневих, чорносмородинових вичавок та інших темно-забарвлених плодів.

Основними процесами при отриманні барвника з відходів виробництва фруктових соків є:

- зберігання вичавок до екстракції;
- екстракція;
- концентрування витяжок;
- зберігання концентрованих екстрактів.

За даними ВНШП і СПТ, відомо що вихід речовини залежить від застосовуваного розчинника, температури і тривалості процесу. Аналітичною практикою доведено, що *найкращим розчинником антоціанів є 0,1 процентний НСІ в метанолі*. Однак в умовах харчових виробництв використання цього летучого отруйного розчинника *ускладнено*. У практиці набули поширення вода, етиловий спирт в поєднанні з різними добавками кислот для регулювання рН середовища та стабілізації барвника.

Відносно антоціанів неприйнятно існуюче правило за бажанням проведення процесу екстракції при високій температурі, що підвищує розчинність більшості хімічних сполук, тому що *антоціани термолабільні*. При високій температурі прискорюється їх деструкція, що призводить до утворення темно-коричневих полімерів. У зв'язку з цим температура, як і тривалість її дії, повинні строго обмежуватися.

Невеликий вміст антоціанів в спирті та добра розчинність глікозидованих форм у водних і спиртових розчинниках дає можливість виключити високотемпературні режими.

За даними Скорикової, Шафтан екстракція *гарячим розчинником*, в порівнянні з холодним, значно *підвищує вміст антоціанів* в розчині. При заливці вичавок розчинником з температурою 50-60°C (середня температура суміші виходить 33-35°C) вихід антоціанів при екстракції підвищується на 15-16%. Подальше ж підвищення температури розчинника призводить до зниження інтенсивності забарвлення витяжок.

За рекомендаціями різних дослідників тривалість екстракції коливається в великих межах – 1,5-48 год в залежності від виду сировини та способу екстрагування [6; 7].

Для отримання антоціанового барвника, як сировину обрали вичавки з вишні. Оскільки серед рослин увагу привертають сільськогосподарські культури, які мають достатню сировинну базу. Одною з таких рослин є вишня звичайна *Cerasus vulgaris*, сімейства розоцвітих *Rosaceae*, яка широко культивується в Україні [8].

Підрид *Cerasus* відрізняється від інших підродів роду *Prunus* (*Armeniaca* – абрикос, *Prunus* – слива і *Emplectocladus*) наступними ознаками: плід (кістянка) гладкий, без нальоту; листя в почко-ложенні уздовж складені; квітки розташовані парасольками, котрі укладають іноді по дві квітки; розвиваються одночасно з листям або раніше їх.

Вишня містить масу корисних речовин. Фарбувальний пігмент антоціан відрізняється гарною засвоюваністю, так як розподілений по *шкірці і плоду вишні*.

Природні фенольні сполуки взагалі і антоціани зокрема відносяться до найважливіших природних антиоксидантів. Біосинтез в плодах вишень значної кількості антоціанів дозволяє їх розглядати навіть як компоненти функціональної їжі [9].

Очевидно, що ягоди вишні можуть бути природним джерелом фенольних антиоксидантів і протимікробних сполук. Використання екстракту вишні може представляти інтерес для харчової, фармацевтичної та косметичної промисловості, для яких присутність природних добавок необхідно для збільшення їх антиоксидантних властивостей.

Гарний витяг активних природних сполук з рослинної сировини залежить від типу розчинника, використовуюваного при екстракції рослинної сировини.

Використання етилового спирту дозволяє знизити температуру екстракції до 40-50°C, так при екстрагенті водо-температури 80-98°C, при оптимальних умовах температура повинна бути не більше 70°C.

Речовини білкової і полісахаридної природи мало розчиняються в етанолі, що передбачається можливість отримання більш чистого продукту з більш високим вмістом фарбуючих речовин.

Видалення спирту в процесі концентрування барвника потребує значно менших витрат енергії в порівнянні з водою, де для води (539,84 ккал/кг при 100°C та p = 1 атм.), а для етанолу (200,43 ккал/кг при 78°C та p = 1 атм.), що дозволило б зменшити витрату теплоти на отримання барвника [10].

Об'єкт дослідження: вичавки вишні і 4 різних розчинники (70% етиловий спирт, 96% етиловий спирт, вода, хлороформ). Вибір розчинників обумовлений, по-перше, тим, що температури кипіння знаходяться приблизно в одному діапазоні, що дозволить видалити розчинник при концентруванні одержуваного екстракту без деструкції одержуваних речовин. По-друге, розчинники володіють різною полярністю, що дозволить екстрагувати з ягід вишні різні за структурою сполуки.

За полярності розчинники можна розподілити таким чином:

хлороформ < етанол < вода.

Екстракти фільтрували та визначали оптичну густину згідно методики.

Таблиця 1

Вміст фенольних сполук у вичавках вишні

№ з/п	Концентрація фенольних сполук			
	70%	96%	Вода	Хлороформ
1.	6,2	6	5,4	0,9

Як видно з таблиці 1 найбільшою екстрагуючою здатністю фенолів для вишні має 70% етиловий спирт (6,2 мг/г). Також непоганими показниками має етанол (6,0 мг/г) і вода (5,4 мг/г).

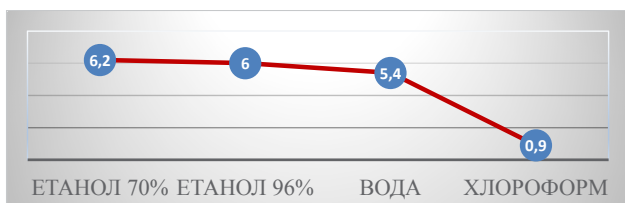


Рис. 2. Вміст фенольних сполук у вичавках вишні

Підбір параметрів процесу екстрагування. Для максимального вилучення антоціанового барвника з вичавок вишні, було опрацьовано літературу та запропоновано:

- 1) в якості розчинника використовувати: етанол – 96%, етанол – 70%, вода, хлороформ.
 - 2) для вилучення оптимальне співвідношення сировини до кількості екстрагенту: 1:2, 1:5, 1:10, 1:15, 1:20.
 - 3) час екстрагування – 1 година.
 - 4) температура екстрагування – 78°C.
- Отримані результати занесені в таблиці 2.

Таблиця 2
Результати екстрагування. Маса барвника

№ з/п	Співвідношення розчинника	Етанол 70%	Етанол 96%	Вода	Хлороформ
1	1:2	0,955 г	0,908 г	0,644 г	0,04 г
2	1:5	1,169 г	1,106 г	0,716 г	0,05 г
3	1:10	1,520 г	1,458 г	1,500 г	0,06 г
4	1:15	1,950 г	1,889 г	2,001 г	0,08 г
5	1:20	2,200 г	2,098 г	2,876 г	1 г

За даними таблиці 2, побудували діаграму залежності маси барвника від типу та кількості розчинника, рис. 3.

За отриманими даними визначили співвідношення виходу барвника до початкової маси екстракту. Дані наведені в таблиці 3.

За даними таблиці 3 побудували діаграму залежності виходу барвника від початкової кількості екстракту, рис. 4.

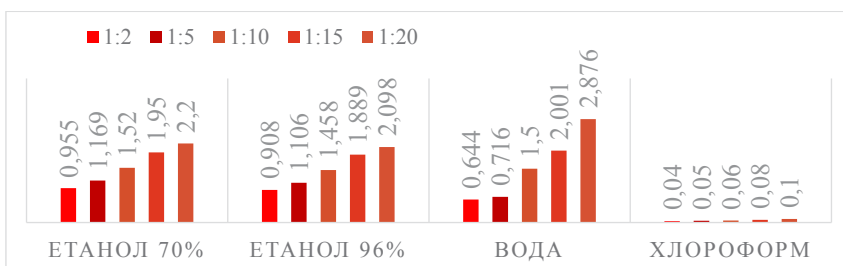


Рис. 3. Маса барвника, г

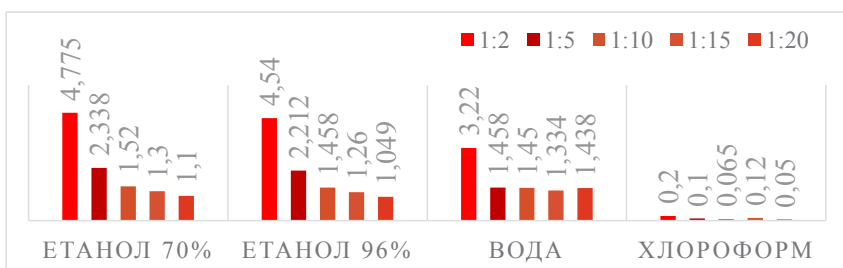


Рис. 4. Вихід барвника до початкової маси екстракту, %

За отриманими результатами можна зробити висновок, що найкращий вихід барвника ми отримали при екстрагуванні сировини – 70%-вим етанолом, у співвідношенні маси сировини – розчинника 1:2.

Таблиця 3
Вихід барвника до початкової маси екстракту, %

№ з/п	Розчинник/Співвідношення	Етанол 70%	Етанол 96%	Вода	Хлороформ
1.	1:2	4,775	4,54	3,22	0,2
2.	1:5	2,338	2,212	1,432	0,1
3.	1:10	1,52	1,458	1,45	0,065
4.	1:15	1,3	1,26	1,334	0,12
5.	1:20	1,1	1,049	1,438	0,05

Визначення вмісту антоціанів. Кількісне визначення антоціанів проводиться спектрофотометричним методом. Вміст суми антоціанів в перерахунок на ціанідин-3,5-диглюкозид в абсолютно сухій сировині у відсотках (x) обчислюють за формулою:

$$X = \frac{D \cdot 250 \cdot 100}{(453 \cdot m \cdot (100 - b))} \quad (1)$$

де D – оптична щільність досліджуваного розчину; 453 – питомий показник поглинання ціанід-3,5-диглюкозид в 1%-му розчині соляної кислоти; m – наважка сировини, г; b – втрата в масі при висушуванні сировини, % [11].

Результати вимірювання наведені в таблиці 4.

Таблиця 4
Показники ФЕК

№ з/п	Довжина хвилі, нм	Вимір
1.	400	0,075
2.	440	0,11
3.	490	0,18
4.	540	0,1
5.	590	0,001
6.	670	0
7.	750	0

За результатами побудували графік залежності оптичної густини екстракту від довжини хвилі, він представлений на рис. 5.

$$X = \frac{0,18 \cdot 250 \cdot 100}{453 \cdot 0,3 \cdot (100 - 30)} = 0,473 = 47,3$$

Визначення вмісту барвника в екстрактах. Визначення вмісту барвників в екстрактах проводили фотометричним методом. Вміст барвника в екстракті розраховували за формулою:

$$C = \frac{0,022 \cdot A_2 \cdot 1000}{m \cdot A_1} \quad (2)$$

де C – концентрація барвників в г/дм³ екстракту; A₁ – оптичне поглинання стандартного розчину сірчанокислого кобальту при λmax; A₂ – оптичне поглинання аналізованого розчину екстракту при λmax; m – маса наважки екстракту, г; 0,022 – концентрація барвника Енін, рівна 0,022 г в 1 дм³ стандартного розчину.

За отриманими результатами визначали вміст барвнику в екстракті за формулою 2, результати наведені в таблиці 5, та побудовано графік рис. 6.

Таблиця 5
Вміст барвника в екстракті, г/дм³

№ з/п	Розчинник	1:2	1:5	1:10	1:15	1:20
1.	Етанол 70%	10,7	8,6	5,7	0,43	0,29
2.	Етанол 96%	10	8,4	5,5	0,43	0,36
3.	Дистильована вода	9,6	7,9	5,4	0,36	0,29
4.	Хлороформ	1,2	0,9	0,6	0,3	0,05

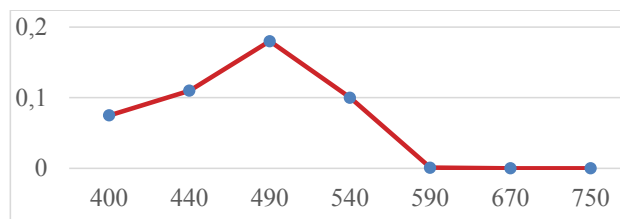


Рис. 5. Графік залежності оптичної густини від довжини хвилі

Дослідження впливу кількості розчинника на ефективність вилучення барвника. Результати занесли в таблицю 6, та побудували діаграму вмісту фенольних сполук в екстрактах з вичавок вишні, рис. 7.

Визначення вмісту фенольних сполук у екстрактах.

Висновки і пропозиції. Антоціановий барвник – густа пасто-подібна рідина темно-червоного кольору з масовою часткою сухих речовин 38-42%, фарбувальних речовин 5,5-7,0%, рН 3,0-4,0, титруюча кислотність 6-8%. Екстракт містить Р-активні речовини, мікроелементи, цукру. Розчинність в воді повна. Найкраща властивість барвника – антиоксидантна, яка залежить від виду розчинника і співвідношення

За результатами дослідження виявлено, що оптимальний розчинник для екстрагування антоціанового барвника з вичавок вишні – **етанол 70%**. Практично доведено, що оптимальне співвідношення сировини до розчинника – **1:2**. Усі отримані зразки були комплексно досліджені: найоптимальніші результати: вихід барвника – 0,955 г у співвідношенні до всієї маси екстракту, вміст антоціанів у сировині склав – 47,3 мг/г, вміст барвника – 10,7 г/дм³, вміст фенольних сполук – 6,2 мг/г.

Встановлено, що антоціановий барвник з вичавок вишні виконує багато функцій, які позитивно впливають на організм людини. Натуральність барвника дозволяє використовувати його у продуктах харчування та косметичних засобах.

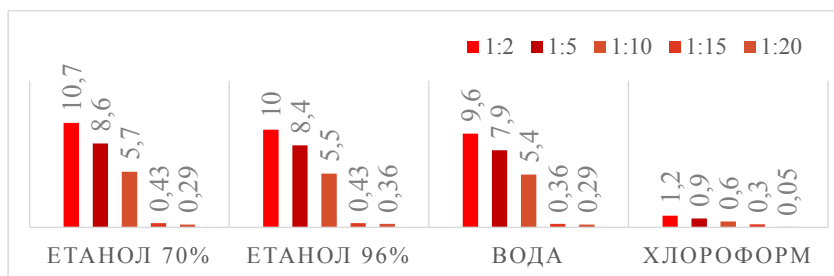


Рис. 6. Вміст барвника в екстракті, г/дм³

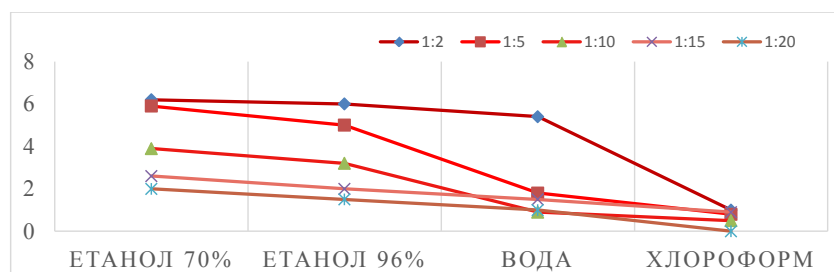


Рис. 7. Вміст фенольних сполук в екстракті з вичавок вишні

Таблиця 6
Вміст фенольних сполук у екстракті з вичавок вишні, мг/г

№ з/п	Розчинник	1:2	1:5	1:10	1:15	1:20
1.	Етанол 70%	6,2	5,9	3,9	2,6	2
2.	Етанол 96%	6	5	3,2	2	1,5
3.	Дистильована вода	5,4	1,8	0,9	1,5	1
4.	Хлороформ	1,0	0,8	0,5	0,9	0,4

Список літератури:

- Swain, T. The phenolic constituents of Prunus Domenstica. 1. The quantitative analysis of phenolic constituents / T. Swain, W. Hillis // J. Sci. Food Agric. – 1959. – Vol. 10, № 1. – P. 63-68.
- Скорикова Ю.Г. Методика определения антоцианов в плодах и ягодах / Ю.Г. Скорикова, Э.А. Шафтан // Тр. 3 Всесоюз. семинара по биологически активным (лечебным) веществам плодов и ягод. – Свердловск, 1968. – С. 451-461.
- Шнайман Л.О. Методика определения антоциановых веществ / Л.О. Шнайман, В.С. Афанасьева // 9-й Менделеевский съезд по общ. и прикл. химии: реф. докл. и сообщ. – М., 1965. – № 8. – С. 79-80.
- Танчев С.С. Антоцианы в плодах и овощах. – М.: Пищевая промышленность, 1980.
- Головкин Б.Н. Биологически активные вещества растительного происхождения. В 3 т. Т. I. / Б.Н. Головкин, Р.Н. Руденская, И.А. Трофимова, А.И. Шретер; Отв. ред. В.Ф. Семихов. – М.: Наука, 2001. – 350 с.
- Дейнека Л.А. и др. Антоцианы плодов растений: опыт экстракции и сушки //Хранение и переработка сельхозсырья. – 2006. – № 4. – С. 28-31.
- Куркин В.А., Куркина А.В., Авдеева Е.В. Флавоноиды как биологически активные соединения лекарственных растений // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 11-9.
- Patent 6881430 US, A23L1/27. Food coloring substances and method for their preparation [text] / K. Kohler, M. Kenso, C. Sondergaard, B. Madsen, S.J. Jacobsen; assignee: Chr. Hansen – appl. No.: 10/205533; filed: 26.07.2002; date of patent: 19.04.2005.

9. Дейнека Л.А. и др. Антоцианы плодов вишни и родственных растений // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки. – 2011. – Т. 15. – № 9-1(104).
10. Еремеева Н.Б., Макарова Н.В. Влияние используемого растворителя на антиоксидантную активность экстрактов вишни // Техника и технология пищевых производств. – 2015. – № 4(39).
11. Singleton V.L. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent / Singleton V.L., Orthofer R.P., Lamuela-Raventos R.M. // Methods in Enzymology. – 1999. – № 299. – P. 152-178.

Сабадаш Н.И., Ясинская А.И.

Национальный университет пищевых технологий

МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ АНТОЦИАНОВОГО КРАСИТЕЛЯ ИЗ ВЫЖИМОК ВИШНИ ОБЫКНОВЕННОЙ

Аннотация

Исследованы методы извлечения атоцианового красителя с выжимок вишни обыкновенной. Выбор растворителей обусловлен, во-первых, тем, что температуры кипения находятся примерно в одном диапазоне, что позволит удалить растворитель при концентрировании получаемого экстракта без деструкции получаемых веществ. Во-вторых, растворители обладают разной полярностью, что позволит экстрагировать из ягод вишни разные по структуре соединения (70% этиловый спирт, 96% этиловый спирт, вода, хлороформ). Подобрано параметры извлечения красителя, соотношение количества красителя в количестве растворителя, время экстрагирования. Определено содержание красителя в экстракте.

Ключевые слова: антоциановый краситель, выжимки вишни, изъятия, экстракция, подбор растворителя.

Sabadash N.I., Yasinska A.I.

National University of Food Technology

METHODS OF EXTRACTION OF ANTOXIAL CARBON WITH VIGAS CURRENTLY CURRENT

Summary

Methods of extraction of anthocyanine dye from ordinary cherries are investigated. The choice of solvents is due, firstly, to the fact that the boiling points are in about the same range, which will allow removal of the solvent at concentration of the extract obtained without degradation of the resulting substances. Secondly, the solvents have different polarity, which allows extraction of cherries from different berries by the structure of the compound (70% ethyl alcohol, 96% ethyl alcohol, water, chloroform). The dye extraction parameters, the ratio of the amount of dye to the amount of the solvent, the extraction time are selected. The content of the dye in the extract is determined.

Keywords: anthocyanin dye, vinegar cherry, extraction, extraction, solvent selection.