

УДК 547.979.8

Е. В. Комарова, кандидат технических наук, доцент (ВГУИТ);**Л. И. Перикова**, ведущий инженер (ВГУИТ);**В. М. Болотов**, доктор технических наук, профессор (ВГУИТ);**Е. А. Флюрик**, кандидат биологических наук, старший преподаватель (БГТУ)**ВЛИЯНИЕ СОПУТСТВУЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ КОРНЕПЛОДОВ
КРАСНОЙ МОРКОВИ НА РАСТВОРИМОСТЬ КАРОТИНОИДОВ**

Термообработка отечественного каротиноидсодержащего растительного сырья корнеплодов моркови посевной *Daucus sativus* Roehl позволила получить концентрат гидрофилизированных каротиноидных соединений, используемый в пищевой промышленности в качестве красителя.

На примере модельной системы основных компонентов корнеплодов моркови посевной с использованием спектрофотометрии и ВЭЖХ изучено влияние сопутствующих соединений на гидрофобно-гидрофильные свойства каротиноидов.

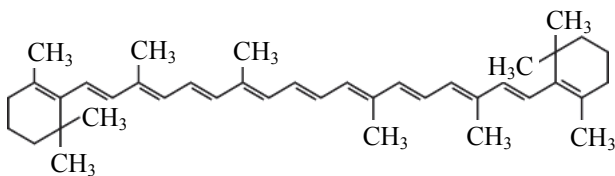
The thermotreatment of the domestic carotenoid-containing plant materials of the sowing carrot roots *Daucus sativus* Roehl allowed to get the concentrate of hydrophilized carotenoid compounds used in the food industry as a colorant.

The effect of the attendant compounds on the hydrophobic-hydrophilic properties of carotenoids was studied on the model system of the main components of the sowing carrot roots using spectrophotometry and HPLC.

Введение. В ряде отраслей пищевой промышленности для окраски продуктов питания используют натуральные и синтетические пищевые красители [1].

Применение натуральных красителей позволяет получать не только окрашенные, но и обогащенные биологически активными соединениями пищевые продукты, так как многие природные пигменты проявляют свойства витаминов, антиоксидантов, радиопротекторов и т. д. [2].

Среди природных пигментов важная роль принадлежит β -каротину (провитамину А) и некоторым его производным, например, ксантофиллам в различной степени окисления. В качестве натуральных красителей в настоящее время используют концентраты экстрактов каротиноидов, полученных из природного растительного сырья. В России и других странах с климатом умеренных широт основным природным каротиноидным пигментом является β -каротин (рис. 1). Источниками пигмента являются тыква, морковь, шпинат, помидоры, красный перец, сливы, крыжовник, черника, черная смородина.

Рис. 1. Структурная формула β -каротина

Молекула каротина по химическому строению является ненасыщенным полиеновым углеводородом общей формулой $C_{40}H_{56}$, проявляющим гидрофобные свойства, поэтому такие пигменты экстрагируются из растительного сырья только неполярными экстрагентами, а концен-

траты экстрактов могут использоваться для окраски жиросодержащих продуктов питания.

В странах с тропическим климатом из-за термоокислительных процессов в растительном сырье содержатся высокоокисленные каротиноиды с полярными карбоксильными группами и молекулами углеводов в их составе. Например, основным пигментом экстракта аннато, оболочки семян орлеанового дерева *Bixa orellan* L., является каротиноид биксин $C_{25}H_{30}O_4$, а пигментом экстракта из растения шафран *Crocus sativatus* L. является кроцетин $C_{20}H_{24}O_4$ с двумя молекулами дисахарида в виде диэфира генцибиозы – кроцин [3]. Гидрофильные каротиноиды хорошо растворяются в спирте, воде и применяются для окраски водосодержащих продуктов питания.

Основная часть. Наши исследования были направлены на поиск импортозамещающих водорастворимых каротиноидных красителей, а также разработку способов гидрофилизации β -каротина, являющегося основным пигментом такого распространенного в России и Беларуси сырья как корнеплоды моркови посевной *Daucus sativus* Roehl [4, 5].

Чистое сырье измельчали и высушивали при комнатной температуре в течение суток при рассеянном освещении, а затем проводили экстракцию.

Изучение эффективности процесса экстракционного выделения каротиноидов из корнеплодов моркови показало значимую роль не только природы органического растворителя, но и влияния присутствующих в сырье сопутствующих соединений.

Проводимые исследования по изучению закономерностей экстрагирования природных

каротиноидов корнеплодов моркови посевной показали, что извлечение пигментов апротонными малополярными растворителями, такими как этилацетат или четыреххлористый углерод, происходит без экстракции сопутствующих соединений сырья. Полученный экстракт имел красно-оранжевый цвет с характерным для β -каротина электронным спектром поглощения, максимумы поглощения наблюдались при 428, 450 и 474 нм.

При экстрагировании пигментов из свежемолотых корнеплодов моркови водно-этанольным раствором с объемной долей этанола 96% получили прозрачный, желтого цвета экстракт, максимумы поглощения в области 360–500 нм отсутствовали. Последующее разбавление экстракта 96%-ным водно-этанольным раствором приводило к помутнению раствора. По-видимому, экстрагирование гидрофобного β -каротина 96%-ным водно-этанольным раствором происходило в виде его комплекса (ассоциата) с гидрофильными гидроксилсодержащими молекулами компонентов корнеплодов моркови. Отсутствие максимума поглощения в электронном спектре β -каротина свидетельствует о трудности образования фотовозбужденной структуры полиена из-за участия в комплексообразовании электронодонорных π -связей. Разбавление экстракта 96%-ным водно-этанольным раствором разрушает гидрофильный комплекс каротина с осаждением свободных молекул гидрофобного каротина.

С целью изучения влияния основных химических (сопутствующих) соединений корнеплодов моркови посевной (*Daucus sativus* Roehl) была приготовлена модельная смесь основных компонентов моркови в следующих пропорциях: β -каротин – 0,01 г; глюкоза – 2,5 г; сахароза – 3,5 г; пектин – 0,6 г; яблочная кислота – 0,2 г; аспарагиновая кислота – 0,14 г; глутаминовая кислота – 0,24 г [5].

Для количественного анализа β -каротина применяются спектральные методы. Система этиленовых сопряженных двойных связей каротиноидов является хромофорной группой, которая определяет окраску каротиноидов [6]. Спектрофотометрический анализ водно-этанольных экстрактов каротиноидных пигментов из полученной смеси с различным объемным содержанием этанола (96 и 48%) показал, что β -каротина (определяемому по поглощению при $\lambda = 440$ нм) и сопутствующих соединений (определяемых по поглощению $\lambda = 364$ и 400 нм) больше в экстракте, полученном при использовании 96%-ного водно-этанольного раствора, по сравнению с 48%-ным раствором, при прочих равных условиях (рис. 2). Например, при использовании для экстракции 96%-ного водно-этанольного раствора соотношения были

следующие $A_{440} / A_{400} = 0,58 / 0,95 = 0,61$, $A_{440} / A_{364} = 0,58 / 2,0 = 0,29$, а для 48%-ного водно-этанольного раствора $A_{440} / A_{400} = 0,16 / 0,31 = 0,52$, $A_{440} / A_{364} = 0,16 / 0,95 = 0,17$, что объясняется меньшей полярностью и большей экстракционной способностью ассоциатов β -каротина с гидрофильными компонентами модельной смеси моркови.

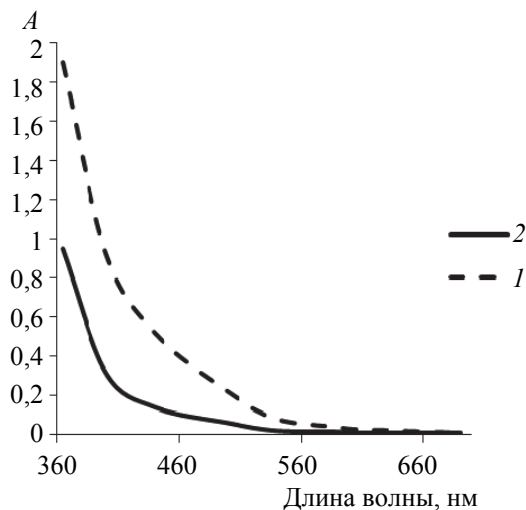


Рис. 2. Спектр водно-этанольных экстрактов с различной долей этанола из модельной смеси компонентов корнеплодов моркови посевной: 1 – объемная доля этанола 96%; 2 – объемная доля этанола 48%

Интересно отметить, что содержание β -каротина в насыщенном водно-этанольном растворе с объемной долей этанола 96% меньше по сравнению с содержанием β -каротина в модельной смеси компонентов моркови, что подтверждает факт участия сопутствующих полярных веществ, содержащихся в корнеплодах моркови, на растворимость каротиноидов.

При добавлении к насыщенному 96%-ному водно-этанольному раствору β -каротина (имеющего осадок β -каротина) раствора пектина (в отношении 1 объем раствора каротина к 1 объему раствора пектина) содержание β -каротина в получаемой смеси увеличивается. Например, при добавлении к 96%-ному этанолу насыщенного раствора β -каротина (с осадком β -каротина) спиртового насыщенного раствора пектина со степенью этерификации 70% содержание каротина увеличилось в 1,36 раза.

После ступенчатой термообработки модельной смеси основных компонентов корнеплодов моркови на воздухе последовательно при $t = 40^\circ\text{C}$ ($\tau_1 = 2$ ч), $t = 60^\circ\text{C}$ ($\tau_2 = 2$ ч), $t = 80^\circ\text{C}$ ($\tau_2 = 2$ ч) (рис. 3) содержание каротиноидов в экстракте 96%-ного водно-этанольного раствора практически не изменилось, а содержание каротиноидов в составе этанольного экстракта с объ-

емной долей этанола 48% увеличилось в среднем от 1,15 до 1,35 раз ($A_{440} / A_{400} = 0,15 / 0,25 = 0,60$; $A_{440} / A_{364} = 0,15 / 0,66 = 0,23$ для 48%-ного этанольного экстракта из модельного состава моркови после термообработки; $A_{440} / A_{364} = 0,16 / 0,95 = 0,17$ этанольного экстракта из модельного состава моркови без термообработки). Ступенчатая термообработка смеси позволяет получить краситель с более низкими энергетическими затратами в условиях, способствующих повышению сохранности β -каротина в сырье и с минимальным образованием вторичных пигментов-мелиноидинов [4, 7].

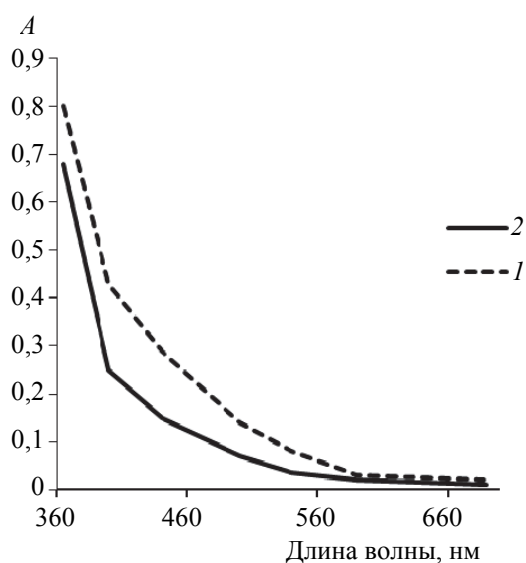


Рис. 3. Спектр водно-этанольных экстрактов с различной долей этанола из модельной смеси компонентов корнеплодов моркови посевной после градиентно-ступенчатой термообработки:

1 – объемная доля этанола 96%;
2 – объемная доля этанола 48%

Наблюдаемый эффект, по-видимому, связан не только с увеличением концентрации более окисленных форм каротиноидов, но и большей концентрацией ассоциатов каротиноидов с термообработанным пектином.

Изучение спектральных характеристик водно-этанольных экстрактов с объемным содержанием этанола 96% из пектина до и после термообработки показали, что происходит увеличение концентрации низкомолекулярных пектиновых соединений.

Хроматографические исследования с использованием ВЭЖХ подтвердили данные спектрофотометрии о повышении содержания каротиноидов в водно-этанольных растворах в присутствии пектина, причем термообработка β -каротина с пектином способствовала увеличению содержания каротиноидов в водно-этанольных растворах (рис. 4). Параметры хроматографирования: неподвижная фаза – Сепарон SGX; подвижная фаза – гептан : изопропанол в объемном соотношении 99,9 : 0,1; расход элюента 0,5 см³/мин; детекция при $\lambda = 436$ нм.

рон SGX; подвижная фаза – гептан : изопропанол в объемном соотношении 99,9 : 0,1; расход элюента 0,5 см³/мин; детекция при $\lambda = 436$ нм.

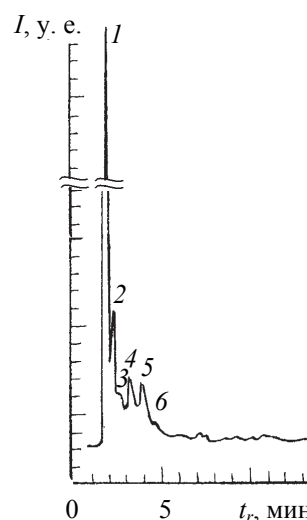


Рис. 4. ВЭЖ-хроматограмма экстракта (96%) каротиноидов из термообработанных корнеплодов моркови: 1 – каротин, ($t_r = 2,0$ мин, содержание 74,8 мас. д. %); 2–6 – фитоксантины (t_r соответственно 2,5, 3,0, 3,7, 4,2, 4,6 мин, содержание соответственно 12,0, 4,4, 5,4, 2,0, 1,4 мас. д. %)

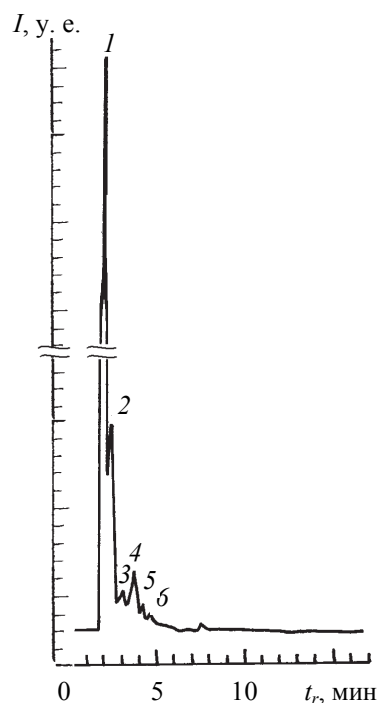


Рис. 5. ВЭЖ-хроматограмма экстракта (96%) каротиноидов из модельной смеси: 1 – каротин ($t_r = 2,0$ мин, содержание 58,7 мас. д. %); 2–6 – фитоксантины (t_r соответственно 2,3, 2,7, 3,3, 4,0, 4,7 мин, содержание соответственно 6,8, 7,1, 10,3, 11,1, 6,0 мас. д. %)

При наличии в растительном сырье не только углеводородных, но и кислородсодержащих каротиноидов (фитоксантинов) экстрагирование пигментов водно-этанольным раствором (96%) приводит к образованию экстракта, содержащего не только гидрофобные каротиноиды типа $C_{40}H_{56}$, но и более гидрофильные фитоксантины $C_{40}H_{56}O$, $C_{40}H_{56}O_2$, $C_{40}H_{56}O_3$, что подтверждается данными хроматографического анализа (рис. 5).

Заключение. Таким образом, проведенные исследования подтверждают, что повышение гидрофильных свойств природных каротиноидных пигментов в условиях реакции термоокисления биологических систем происходит за счет образования комплекса пигментов, состоящего из 75–60 мас. д. % гидрофобного β -каротина и 25–40 мас. д. % более гидрофильных ксантофиллов типа $C_{40}H_{56}O$ (зеаксантина и лютеина), благодаря появлению в структуре молекул этих соединений полярных гидроксильных групп, а также с вероятным образованием ассоциата пектин- β -каротин-фитоксантины.

Литература

1. Булдаков А. С. Пищевые добавки: справочник. М.: ДеЛи принт, 2003. 436 с.

2. Нечаев А. П., Кочеткова А. А. Пищевые и биологически активные добавки, ароматизаторы и технологические вспомогательные средства. СПб.: ГИОРД, 2007. 248 с.

3. Болотов В. М., Нечаев А. П., Сарафанова П. А. Пищевые красители: классификация, свойства, анализ, применение. СПб.: ГИОРД, 2008. 240 с.

4. Способ получения спирто-водорастворимого каротиноидного красителя из растительного сырья: пат. РФ № 2221829; заявл. 22.07.2002; опубл. 22.01.2004. Бюл. № 2. 1 с.

5. Использование термообработки каротиноидсодержащего растительного сырья для повышения гидрофильных свойств природных пигментов / Л. И. Перикова [и др.] // Хранение и переработка сельхозсырья. 2004. № 8. С. 15–17.

6. Карнаухова В. Н. Функции каротиноидов в клетках животных. М.: Наука, 1973. 190 с.

7. Способ получения модифицированного каротиноидного красителя из растительного сырья: пат. РФ № 2139306 С 09 В 61/00; заявл. 20.07.1998; опубл. 10.10.199. Бюл. № 28. 1 с.

Поступила 22.02.2014