

УДК 547.973

Доцент П.Н. Саввин, студент К.С. Игнатова,
студент А.Э. Ломакина

(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра химии и химической технологии и органических соединений и переработки полимеров.

тел. (4732) 49-92-37

E-mail: ps-vgt@mail.ru

Associate Professor P.N. Savvin, student K.S. Ignatova,
student A.E. Lomakina

(Voronezh state university of engineering technologies) Department of chemistry and chemical technology of organic compounds and polymer processing.

phone (473) 249-92-37

E-mail: ps-vgt@mail.ru

Особенности выделения антоцианов спиртами алифатического ряда

Anthocyanins aliphatic alcohols extraction features

Реферат. Антоцианы – красные пигменты, придающие окраску широкому спектру плодов, ягод и цветов. В пищевой промышленности они широко известны в качестве красителей – пищевая добавка Е163. Для извлечения из природного растительного сырья традиционно применяется этанол или подкисленная вода, что в ряде технологий недопустимо. В целях расширения возможности применения антоцианов в качестве красителей и антиоксидантов были изучены возможности экстрагирования пигментов спиртами с различным строением углеродного скелета, а также положением и количеством гидроксильных групп. Для выделения антоцианов сырье экстрагировали последовательно дважды при $t=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1,5 часов. Оценку экстрактов проводили с помощью классического спектрофотометрического метода и современного экспрессного цветометрического. Окраска экстрактов черной смородины зависит от длины углеродного скелета и положения гидроксильной группы. При этом спирты нормального строения обладают более высоким по сравнению со спиртами изомерного строения значением оптической плотности и показателем красной компоненты цвета. Это обусловлено различной способностью образовывать водородные связи при выделении антоцианов, а также иными межмолекулярными взаимодействиями. В ходе хранения экстрактов черной смородины происходят значительные структурные изменения извлекаемых пигментов, что приводит к значительному изменению окраски. При этом изменение тем сильнее, чем выше длина углеродного скелета и разветвленней молекула экстрагента. Экстракция полиолами (этиленгликоль, глицерин) менее эффективна, чем соответствующими одноатомными спиртами. Однако хранимоспособность этих экстрактов значительно выше, что объясняется их меньшей восстанавливающей способностью при взаимодействии с полифенольными соединениями.

Summary. Anthocyanins - red pigments that give color a wide range of fruits, berries and flowers. In the food industry it is widely known as a dye - a food additive E163. To extract from natural vegetable raw materials traditionally used ethanol or acidified water, but in same technologies it's unacceptable. In order to expand the use of anthocyanins as colorants and antioxidants were explored extracting pigments alcohols with different structures of the carbon skeleton, and the position and number of hydroxyl groups. For the isolation anthocyanins raw materials were extracted sequentially twice with $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1.5 hours. The evaluation was performed using extracts of classical spectrophotometric methods and modern express chromaticity. Color black currant extracts depends on the length of the carbon skeleton and position of the hydroxyl group, with the alcohols of normal structure have higher alcohols compared to the isomeric structure of the optical density and index of the red color component. This is due to the different ability to form hydrogen bonds when allocating anthocyanins and other intermolecular interactions. During storage blackcurrant extracts are significant structural changes recoverable pigments, which leads to a significant change in color. In this variation, the stronger the higher the length of the carbon skeleton and branched molecules extractant. Extraction polyols (ethyleneglycol, glycerol) are less effective than the corresponding monohydric alcohols. However these extracts saved significantly higher because of their reducing ability at interacting with polyphenolic compounds.

Ключевые слова: антоцианы, экстрагирование, алифатические спирты, цветометрия.

Keywords: anthocyanins, extraction, aliphatic alcohols, chromaticity.

Антоцианы – красно-фиолетовые пигменты, придающие окраску большинству ягод, фруктов и цветов. С химической точки зрения они являются гликозидами, содержащими в качестве агликона-антоцианидина гидрокси- и метоксизамещённые соли флавилия (2-фенилхромениля).

Будучи пирилевыми солями, антоцианы легко растворимы в воде и полярных раствори-

телях, нерастворимы в неполярных растворителях [1]. В растворах антоцианы присутствуют в виде нескольких таутомерных форм, соотношение между которыми зависит от ряда факторов, например, кислотности среды и полярности растворителя, его способности к образованию водородных связей (рисунок 1).

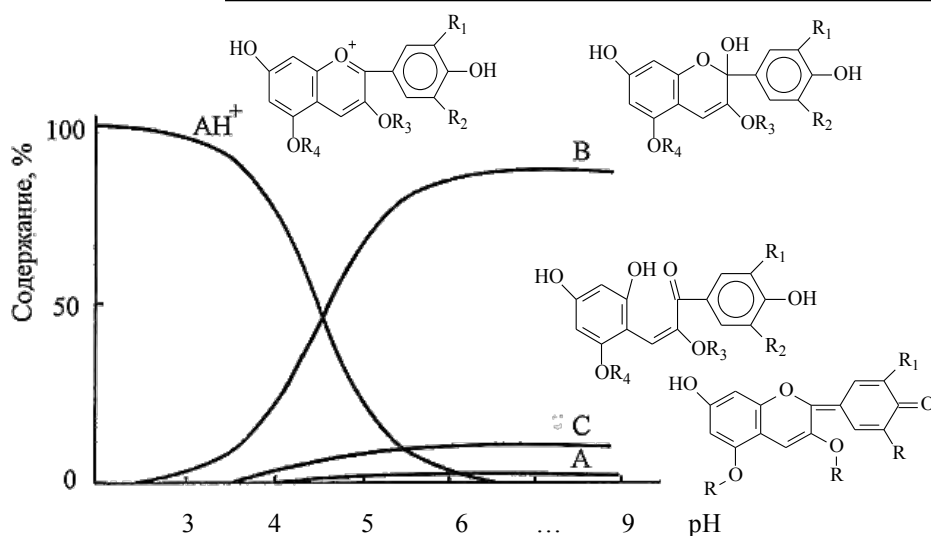


Рисунок 1. Ориентировочное распределение структур антоцианов в водном растворе при различной кислотности раствора [1]: AN^+ – катион флавилия, В – карбинольное основание, С – халкон, А – хиноидная форма; $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{H}, \text{OH}, \text{OCH}_3$; $\text{R}_3, \text{R}_4 = \text{H}$, углеводный остаток

Способы выделения антоцианов различны и зависят от вида используемого сырья, свойств и растворимости основного извлекаемого пигмента красителя и сопутствующих соединений, а также от технологии получения. Источником антоцианов является традиционное и нетрадиционное растительное сырье: плоды, ягоды, овощи, лепестки цветов и другие вегетативные части растений. Примерами ягод могут быть черника, клубника, ежевика, земляника, клюква, малина, вишня, черноплодная рябина, окрашенные сорта винограда, черная смородина, брусника и другие. Традиционно для извлечения антоцианов из растительного сырья применяется способ экстрагирования водой в присутствии лимонной или минеральных кислот [2], а также усовершенствованный способ бескислотного экстрагирования этанолом (96 % об.) [3]. Однако этанол является легковоспламеняющейся жидкостью и его применение на производстве сопровождается повышенными требованиями противопожарной безопасности. Кроме того применение водных экстрактов антоцианов не находит применения для производства ряда парфюмерно-косметических средств на основе гидрофобных композиций.

В связи с этим нами было изучено влияние строения ряда алифатических спиртов на оптические свойства экстрактов черной смородины с целью применения полученных экстрактов в непищевых отраслях промышленности (химическая, парфюмерно-косметическая). Условия экстрагирования: температура $60 \pm 5^\circ\text{C}$, кратность 2, гидромодуль 1:10. Полученные экстракты отфильтровывались, проводилась визуальная оценка их окраски, снимались спек-

тральные характеристики (СФ-56) и показатели цветности экстрактов черной смородины сканерометрическим методом [4].

Для определения показателей цветности растворов в системе RGB анализируемые экстракты черной смородины помещались в специализированную приставку к планшетному сканеру, при этом снималась окраска раствора с толщиной поглощающего слоя 1 см (стеклянная кювета). Изображение снималось в режиме True Color на планшетном сканере HP ScanJet 3600 с разрешением 300 dpi. Анализ цветowych изображений проводили в программе ImageJ 1.42, распространяемой по лицензии GNU.

Исследования показали, что с ростом длины углеродного скелета доля красной окраски в спиртовых экстрактах линейно снижается (рисунок 2а), что визуально проявляется в переходе цвета от малиново-розового (С2-С4) к грязно-желтому (С5) (этанольный экстракт исследован в разбавлении 1:4). Максимум светопоглощения экстрактов С2-С4 практически не сместился (рисунок 2б), отмечается снижение интенсивности при $\lambda=545$ нм и нарастание при $\lambda=670$ нм. Последнее свидетельствует о том, что доля хиноидной структуры (рисунок 1) при снижении полярности экстрагента и его способности образовывать водородные связи возрастает. Спектральные характеристики амилового экстракта черной смородины свидетельствует о значительных изменениях в составе извлекаемых соединений. Это связано, в первую очередь, с низкой полярностью амилового спирта и его неспособностью образовывать водородные связи с полифенольными соединениями.

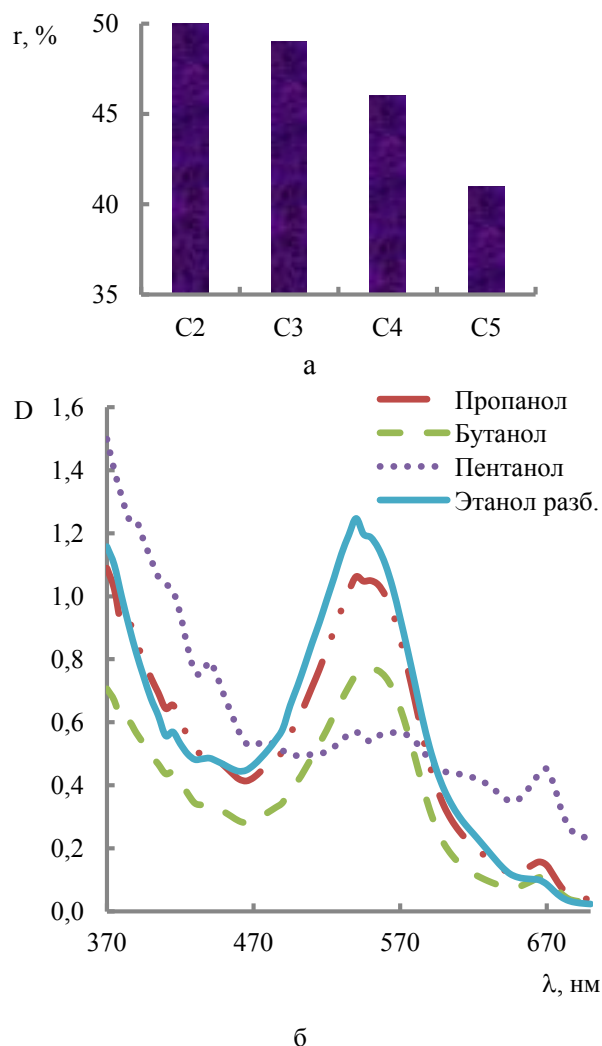


Рисунок 2. Зависимость оптических свойств от длины углеродного скелета: а – нормированный красный цвет; б – спектр поглощения

В ряду зависимости оптических свойств от положения гидроксильной группы экстрагента (на примере 1-пропанол и 2-пропанол) визуальная оценка окраски экстрактов свидетельствует лишь о незначительных различиях, что подтверждается данными цветометрии. При этом спектры поглощения (рисунок 3) характеризуются идентичностью положения максимумов, отличаясь лишь интенсивностью.

Использование в качестве экстрагентов многоатомных спиртов показало, что полученные экстракты имеют сходную окраску ($\lambda_{\max} = 535-540$ нм), при этом интенсивность поглощения этанольного экстракта черной смородины значительно выше интенсивности поглощения экстрактов полиолов (экстракты исследовались в разбавлении этанол 1:4, этиленгликоль и глицерин 1:2). Отмечается, что извлечение антоцианов этанолом происходит не только к катионной, но и в хиноидной форме с

$\lambda_{\max} = 660$ нм, в то время как многоатомные спирты извлекают антоцианы преимущественно в красной форме флавилиевого катиона.

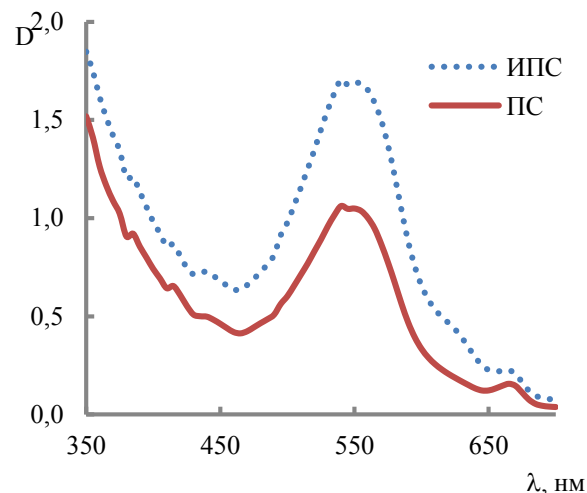


Рисунок 3. Зависимость спектральных характеристик экстрактов черной смородины от положения гидроксильной группы

Доля красного цвета в суммарной окраске экстрактов этиленгликолем и глицерином практически одинакова, и уступает этанольным экстрактам черной смородины (для сравнения – водный экстракт обладает еще большей долей красного цвета – 57 %). Однако, интенсивность окраски, являющаяся характеристикой насыщенности цвета и мерой его сродства к белому, позволяет однозначно расположить экстрагенты в ряд: этанол – этиленгликоль – глицерин, что согласуется со спектральными данными.

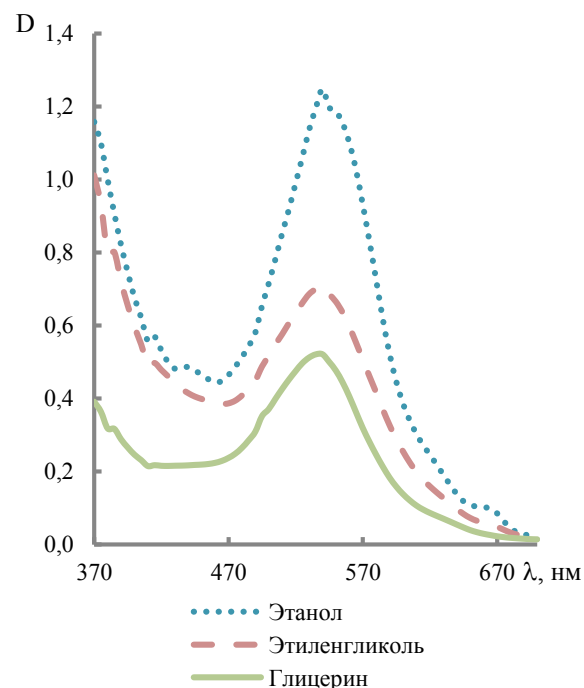


Рисунок 4. Зависимость спектральных характеристик экстрактов черной смородины от атомности спиртов

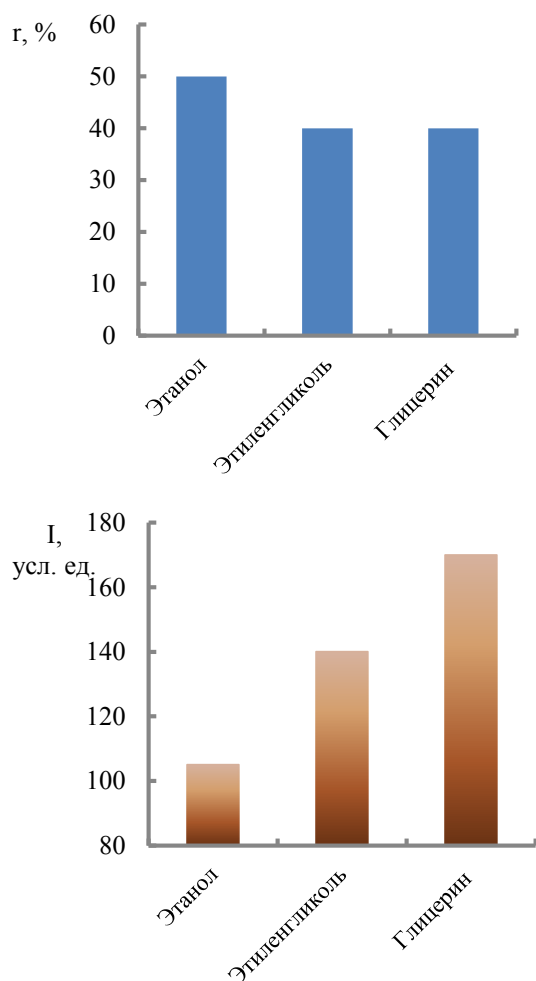


Рисунок 5. Зависимость показателей цветности экстрактов черной смородины от атомности спиртов

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Болотов В.М., Нечаев А.П., Сарафанова Л.А. Пищевые красители: классификация, свойства, анализ, применение. СПб.: ГИОРД, 2008. 240 с.
- 2 Харламова О. А., Кафка Б. В. Натуральные пищевые красители. М.: Наука, 1989. 191 с.
- 3 Пат. 2228344 Российская Федерация Способ получения антоцианового красителя из растительного сырья / Один А.П., Хайрутдинова А.Д., Болотов В.М.; № 2002131129/13; Заявл. 19.11.2003; Оpubл. 10.05.2004, Бюл. № 13
- 4 Байдичева О. В. и др. Цветометрия – новый метод контроля качества пищевой продукции // Пищевая промышленность. 2008. № 5. С. 20-22
- 5 Болотов В. М. Изучение цветометрических характеристик воды с использованием метода компьютерной цветометрии // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2013. № 4. С. 154-156.

Таким образом, можно заключить, что окраска экстрактов черной смородины зависит от длины углеродного скелета и положения гидроксильной группы, что обусловлено различной способностью образовывать водородные связи при выделении полифенольных соединений, а также иными межмолекулярными взаимодействиями.

При этом спирты нормального строения обладают более высоким по сравнению со спиртами изомерного строения значением оптической плотности (при максимуме светопоглощения для пропилового спирта 440 нм, бутилового - 555 нм) и показателем красной компоненты цвета.

В ходе хранения эти показатели интенсивности поглощения сильно снижаются, максимум вырождается. Это приводит к изменению окраски растворов с малиновой на светлорусую (по истечении двухнедельного срока хранения), что свидетельствует о распаде пигментов.

Экстракты черной смородины этиленгликолем и глицерином по сравнению с этанольными обладают повышенной стабильностью при длительном хранении (более 2 месяцев, в течение меньшего срока различия практически не проявляются). Вероятно, это обусловлено большей восстанавливающей способностью этанола по сравнению с многоатомными спиртами.

REFERENCES

- 1 Bolotov V.M., Nechaev A.P., Sarafanova L.A. Pishchevye krasiteli: klassifikatsiya, svoystva [Food Dyes: classification, properties, analysis, application]. Sent0Petersburg, GIORД, 2008. 240 p. (In Russ.).
- 2 Kharlamova O.A., Kafka B.V. Natural'nye pishchevye krasiteli [Natural food dyes]. Moscow, Nauka, 1989. 191 p. (In Russ.).
- 3 Odin A.P., Khairutdinova A.D., Bolotov V.M. Sposob polucheniya antotsianovogo krasitelya iz rastitel'nogo syr'ya [A method for producing anthocyanins pigment from plants]. Patent RF, no. 2228344, 2004. (In Russ.).
- 4 Baidicheva O.V. et al Colorimetry - a new method of quality control of food products. *Pishchevaya promyshlennost'*. [Food industry], 2008, no. 5, pp. 20-22. (In Russ.).
- 5 Bolotov V.M. Study of chromaticity characteristics of water using the method of computer colorimetry. *Vestnik VGUIT*. [Bulletin of of Voronezh State University of Engineering Technology], 2013, no. 4, pp. 154-156. (In Russ.)