

Профессор В.М. Болотов, доцент Е.В. Комарова,  
ст. преподаватель П.Н. Саввин, зав. лаб. Л.И. Перикова  
(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра органической химии, тел. (473) 255-36-11

## Изучение ассоционных взаимодействий каротиноидных пигментов с полигидроксиоксосоединениями

На примере экстракционного выделения  $\beta$ -каротина из модельной смеси основных химических соединений корнеплодов красной моркови, а также продуктов гидролиза природных веществ в присутствии молочной кислоты подтвержден эффект процесса комплексообразования.

On an example of extraction allocation  $\beta$  - carotin from a modelling mix of the basic chemical combinations of red carrots root crops, and also hydrolysates of connatural materials in the presence of milk acid the effect of complex process formation is confirmed.

*Ключевые слова:* каротиноиды, пектиновые соединения, олигомеры сахаров, комплексообразование, экстракция.

Современные технологии позволяют получать натуральные пищевые красители из различного пищевого сырья. Известно, что натуральные пищевые колоранты содержат в своем составе, кроме красящих пигментов, другие биологически активные компоненты, которые полезны для человека. Поэтому использование естественных пигментов для окрашивания продуктов питания позволяет не только улучшить внешний вид, но и повысить пищевую ценность продуктов. Природные каротиноидные красители широко используются в пищевой промышленности для окраски жиродержащих продуктов питания. Основными пигментами красителей являются гидрофобные углеводородные каротиноиды типа каротина.

Проводимые нами исследования по изучению закономерностей экстрагирования каротиноидов из корнеплодов моркови красной посевной (*Daucus sativus* Roehl) показывают, что эффективность процесса зависит не только от химического строения молекулы растворителя и его полярности, но и от присутствия в сырье ряда природных органических соединений, способных в определенных условиях вместе с каротиноидами переходить в состав экстракта.

При экстрагировании основного компонента полиеновых пигментов корнеплодов моркови  $\beta$ -каротина неполярным органическим растворителем  $\text{CCl}_4$  или малополярным

этилацетатом получается прозрачный экстракт красно-оранжевого цвета с характерными для  $\beta$ -каротина поглощениями в этилацетате при 428, 450 и 474 нм (рис. 1):

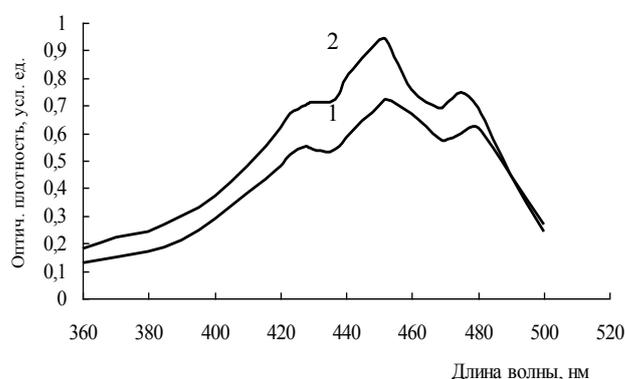


Рис. 1. Электронные спектры поглощения экстрактов каротиноидных соединений свежемолотой моркови в этилацетате после предварительной экстракции пигментов этиловым спиртом с объемной долей этанола 96 % (кривая 1) и без обработки этанолом (кривая 2) (толщина кюветы 5 мм, разбавление экстракта – в 40 раз)

Обработка свежемолотых выжимок корнеплодов моркови полярным водно-этанольным раствором с объемной долей этанола 96 % приводит к образованию прозрачного спиртового экстракта желтого цвета без максимума поглощения в области 360-500 нм (рис. 2).

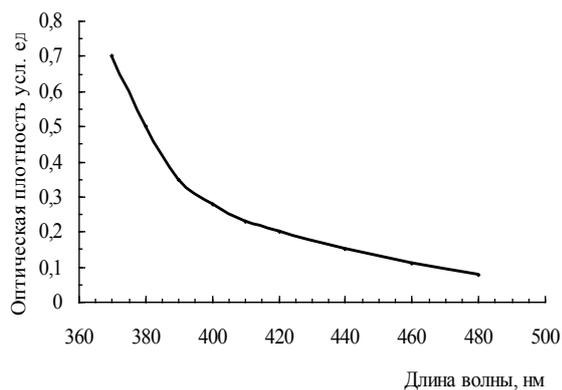


Рис. 2. Электронный спектр поглощения водно-этанольного экстракта свежемолотых выжимок моркови (с объемной долей этанола 96 %)

Смещение максимума поглощения в более коротковолновую область свидетельствует о необходимости облучения молекулы  $\beta$ -каротина квантами света с большей энергией для перевода электронов  $\pi$ -связей  $\beta$ -каротина с основной на разрыхляющую орбиталь из-за образования ассоциата (комплекса)  $\beta$ -каротина с полярными гидроксилсодержащими гидрофильными органическими молекулами (например, пектином), также перешедших в состав водно-спиртового экстракта.

Ассоциация между молекулами  $\beta$ -каротина и олигомерными формами макромолекул пектина, по-видимому, происходит за счет образования межмолекулярных связей донорно-акцепторного типа. При этом  $\beta$ -каротин с системой сопряженных  $\pi$ -связей выступает в качестве электронодонора, а пектин с большим количеством гидроксильных и карбоксильных групп — электроноакцептором.

Следует отметить, что при разбавлении прозрачного фильтрата спиртом с объемным содержанием этанола 96 % в 2 раза наблюдается опалесценция и помутнение окрашенного в желтый цвет раствора. Мы считаем, что разбавление спиртоводорастворимого комплекса пигментов приводит к диссоциации ассоциата на исходные компоненты и плохо растворимые в этаноле  $\beta$ -каротин и пектин, что вызывает наблюдаемый эффект.

Для подтверждения участия в экстрагировании  $\beta$ -каротина олигомерных форм пектина и гемицеллюлоз при обработке корнеплодов моркови полярным водно-этанольным раствором нами изучено влияние молочной кислоты на эффективность процесса.

Из литературы известно, что скорость гидролиза полисахаров увеличивается в присутствии кислотного катализатора.

В связи с этим мы исследовали влияние молочной кислоты на эффективность экстракционного извлечения каротиноидов из корнеплодов посевной красной моркови (*Daucus sanivus* Roehl) 96 %-ным водно-этанольным раствором после их термообработки в температурном интервале 40-80 °С с градиентно-ступенчатым режимом.

Исследования проводились с использованием спектрофотометрического метода анализа состава спиртовых экстрактов.

К одинаковым навескам измельченных корнеплодов моркови добавляли различные количества молочной кислоты и далее сырье термообработывали по разработанному нами способу (патент РФ № 2221829).

Экстракция красящих веществ проводилась в аппарате Сокслета в течение 2 ч (рис. 3).

Из представленных данных видно, что добавление к сырью небольшого количества молочной кислоты (0,5 мл на 24 г сырья) и последующая термообработка способствуют наибольшему содержанию пигментов в составе экстракта (рис. 4).

Увеличение количества кислоты снижает выход красящих веществ.

Наблюдаемый эффект влияния молочной кислоты может быть связан с уменьшением концентрации олигомерных форм углеводов определенной молекулярной массы, способных образовывать ассоциаты с каротиноидами из-за более интенсивного гидролиза полисахаров в присутствии большого количества молочной кислоты.

С целью изучения влияния основных химических соединений корнеплодов моркови красной посевной (*Daucus sanivus* Roehl) приготовлена модельная смесь компонентов моркови в природных пропорциях:  $\beta$ -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.

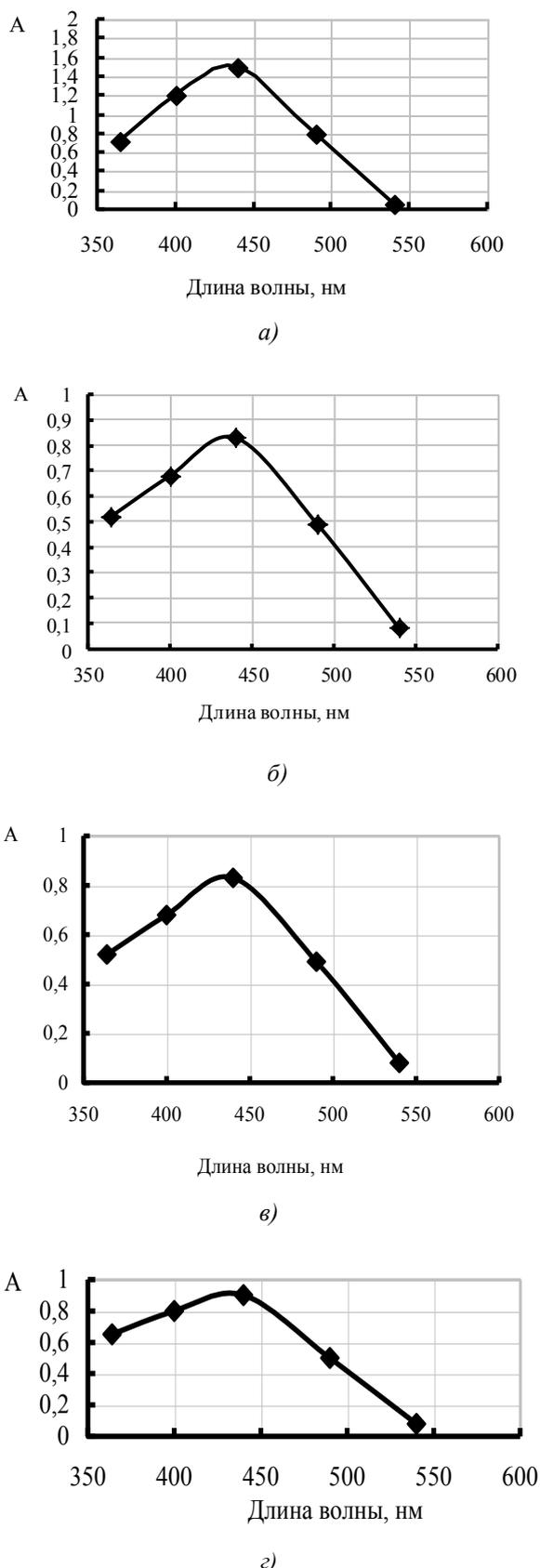


Рис. 3. Спектральные характеристики водно-этанольных экстрактов красящих веществ из моркови после градиентной термообработки в присутствии различных количеств молочной кислоты: а – 0,5 мл мол. кисл. и 9,5 мл воды; б – 1,0 мл мол. кисл. и 9,0 мл воды; в – 2,0 мл мол. кисл. и 8,0 мл воды; г – 10 мл воды.



Рис. 4. Влияние количества молочной кислоты в составе термообработанных корнеплодов моркови на выход красящих веществ в водно-этанольном экстракте

Спектрофотометрический анализ водно-этанольных экстрактов каротиноидных пигментов из полученной смеси с различным объемным содержанием спирта показывает, что  $\beta$ -каротин (определяемому по поглощению при  $\lambda = 440$  нм –  $A_{440}$ ) и сопутствующих соединений (определяемых по поглощению при  $\lambda = 364$  и 400 нм –  $A_{364}$ ,  $A_{400}$ ) больше в растворе 96 %-го этанола по сравнению с 48 %.

Например, для 96 %-го этанола  $A_{440}/A_{400} = 0,58/0,31 = 0,61$ , а для 48 % этанола  $A_{440}/A_{400} = 0,16/0,31 = 0,52$ ,  $A_{440}/A_{364} = 0,16/0,95 = 0,17$ , что объясняется меньшей полярностью и большей растворяющей способностью ассоциатов  $\beta$ -каротина с гидрофильными компонентами модельной смеси моркови.

Интересно отметить, что содержание  $\beta$ -каротина в насыщенном этанольном растворе с объемной долей этанола 96 % меньше по сравнению с содержанием  $\beta$ -каротина в модельной смеси компонентов моркови, что подтверждает факт влияния сопутствующих полярных веществ моркови на растворимость каротиноидов.

При добавлении к насыщенному раствору  $\beta$ -каротина (имеющего осадок  $\beta$ -каротина) в 96 %-ном этаноле соответствующего раствора пектина (в отношении 1 объем раствора каротина и 1 объем раствора пектина) содержание  $\beta$ -каротина в получаемой смеси увеличивается.

Например, при добавлении к спиртовому с объемной долей этанола 96 % насыщенному раствору  $\beta$ -каротина (с осадком  $\beta$ -каротина) спиртового насыщенного раствора пектина со степенью этерификации 70 % содержание каротина увеличилось в 1,36 раза ( $A_{440}$  смеси каротин и пектин 0,34;  $A_{440}$  смеси каротин и растворитель 0,25).

После ступенчатой термообработки модельной смеси основных компонентов корнеплодов моркови в присутствии 10 % воды на воздухе последовательно при  $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\tau_1 = 2\text{ ч}$ ),  $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\tau_2 = 2\text{ ч}$ ),  $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\tau_3 = 2\text{ ч}$ ) содержание каротиноидов в составе этанольного экстракта с объемной долей этанола 96 % практически не изменилось, а содержание каротиноидов в составе этанольного экстракта с объемной 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 % 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).

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

Анализ спектральных характеристик этанольных экстрактов с объемным содержанием этанола 96 % из пектинов со степенями этерификации 40 – 70 % до и после термообработки указывает на увеличение концентрации низкомолекулярных пектиновых соединений особенно для термообработанного пектина со степенью этерификации 40 %.

Хроматографические исследования с использованием ВЭЖХ подтверждают данные спектрофотометрии о повышении содержания каротиноидов в водно-этанольных растворах в присутствии пектина, причем термообработка  $\beta$ -каротина с пектином способствует увеличению содержания каротиноидов в спиртовых растворах.

Таким образом, проведенные исследования подтверждают, что повышение гидрофильных свойств природных каротиноидов растительного сырья после термообработки связано с образованием ассоциата пектин- $\beta$ -каротин-фитоксантины.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Булдаков, А.С. Пищевые добавки [Текст]: справочник / А.С. Булдаков, СПб., 1996. 240 с.

2. Сарафанова, Л.А. Применение пищевых добавок. Технические рекомендации [Текст] / Л.А. Сарафанова, И.Е. Кострова. 2-е изд. – СПб.: ГИОРД, 1997. – 48 с.

3. Нечаев, А.П. Пищевые добавки [Текст] / А.П. Нечаев, А.А. Кочеткова, А.Н. Зайцев. – М.: МГУПП, 1997. – 63 с.

4. Харламова, О.А. Натуральные пищевые красители [Текст] / О.А. Харламова, Б.В. Кафка. – М.: Пищевая пром-сть, 1979. – 192 с.

5. Луцкая, Б.П. Получение красителей из растительного сырья / Б.П. Луцкая, Н.И. Славуцкая. – М.: ЦНИИТЭИпищепром, 1977. – 30 с.

6. Болотов, В.М. Получение и применение гидрофилизированных каротиноидных красителей растительного сырья в пищевой промышленности [Текст] / В.М. Болотов, Е.В. Комарова, Л.И. Перикова, Г.М. Смольский // Научное обеспечение и тенденции развития производства пищевых добавок в России: материалы докладов Межд. конф. – СПб., – 2005. – С. 60 – 61.

7. Комарова, Е.В. Новые способы производства пищевых красителей из отечественного растительного сырья [Текст] / Е.В. Комарова, Л.И. Перикова, Ю.Ю. Челнокова, Е.М. Лобанова // Экология России и сопредельных территорий. Экологический катализ: материалы X Международной экологической студенческой конф. – Новосибирск, 2005. – С. 75 – 76.

8. Пат. 1806154 РФ. С 09 В 61/00. Способ получения каротиноидного красителя из растительного сырья / Болотов В.М., Черепнин В.С., Локтева Н.И. (Россия). – № 4950208/13; заявлено 26.06.91; опубл. 30.03.93, Бюл. № 12 // Изобретения. 1994. – № 12. – 183 с.

9. Пат. 2139306 РФ. С 09 В 61/00. Способ получения модифицированного каротиноидного красителя из растительного сырья / Болотов В.М., Магомедов Г.О., Рудаков О.Б., Комарова Е.В. (Россия). – № 98114475/13; заявлено 20.07.98.; опубл. 10.10.99, Бюл. № 28 // Изобретения. 1999. – № 28.

10. Беркетова, Л.В. Витаминизированные продукты с бета-каротином [Текст] / Л.В. Беркетова, Т.Г. Мухамеджанова, В.М. Кантере // Пищевая промышленность. – 1998. № 3. – С. 18 – 19.