

ОДЕСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Тюрікова Інна Станіславівна

УДК 664.8.035.67:582.973

**РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ КОНСЕРВОВАНИХ
АНТОЦΙΑНОВИХ БАРВНИКІВ З ЯГІД
БУЗИНИ ЧОРНОЇ**

Спеціальність 05.18.13 – технологія консервованих продуктів

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Одеса – 1999

Дисертацією є рукопис.
Робота виконана в Одеській державній академії харчових технологій,
Міністерство освіти України.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Пилипенко Людмила Миколаївна
Одеська державна академія харчових технологій
Професор кафедри біохімії та мікробіології

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Безусов Анатолій Тимофійович
Одеська державна академія харчових технологій
завідуючий кафедрою технології консервування

кандидат технічних наук, старший науковий співробітник
Сімахіна Галина Олександрівна
Український державний університет харчових технологій,
декан факультету технології цукристих речовин, старший
науковий співробітник проблемної науково-дослідної
лабораторії

Провідна організація: Харківська державна академія технологій та організації
харчування, кафедра загальної технології харчових
виробництв, Міністерство освіти України, м. Харків

Захист відбудеться “25” червня 1999 р. о 10³⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої
ради Д 41.088.01 Одеської державної академії харчових технологій (270039, Одеса, вул.Канатна,
112).

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Одеської державної академії харчо-
вих технологій (270039, Одеса, вул.Канатна, 112).

Автореферат розісланий 24 травня 1999 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради

Пилипенко Л.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Зовнішній вигляд і, зокрема, колір харчових продуктів є важливим показником їх якості. Серед барвників, які використовують в різних галузях харчової промисловості – консервній, харчоконцентратній, кондитерській, виробництві безалкогольних напоїв, молочно-кислих продуктів, а також у фармацевтичному, парфумно-косметичному виробництвах лише до 6 % складають природні сполуки [Б.Г. Ясницький, 1997].

Синтетичні барвники не мають харчової, біологічної цінності є типовими представниками ксенобіотиків, більшість з яких небезпечні для організму людини. Тому пошук природних органічних барвних речовин, що мають вітамінні властивості, антиоксидантну та десмутагенну дію, здатність до комплексоутворення з катіонами металів є актуальним.

До таких перспективних речовин за біологічною активністю, можливістю пролонгувати терміни зберігання харчових продуктів відносяться біофлавоноїди, зокрема, антоціани.

Аналіз рослинних об'єктів з позицій накопичення пігментів і їх складу показав, що для виробництва природних харчових барвників доцільне використання нетрадиційної сировини – дикорослих плодів та ягід. Серед останніх великий інтерес становить бузина чорна (*Sambucus nigra* L.), перероблення якої за недосконалою технологією проводилось в Грузії. В умовах України бузина накопичує антоціанів в (5...6) разів більше, вона широко розповсюджена в Центральному і Західному регіонах, а її запаси складають (20 000...50 000) тонн [Ф.І. Мамчур, 1988]. Однак, до цієї пори в Україні відсутні розробки, які сприяли б переробці ягід і одержанню з них за сучасними економічними технологіями харчових барвників або біоактивних добавок. Більшість природних барвників – це нестійкі сполуки, тому необхідна розробка методів, що забезпечують їх збереження при технологічній переробці та зберіганні.

Доцільна розробка зручних для промислового використання форм барвника з врахуванням цінності ягід бузини, яка визначається в першу чергу антоціанами з Р-вітамінною активністю.

Враховуючи сучасне становище економіки України, яке характеризується багатокладністю (наявність крупних державних, дрібних та середніх, приватних та колективних підприємств) і різними можливостями суб'єктів підприємницької діяльності, перспективною є розробка сучасної, економічної технології бузинових барвників з використанням різних процесів отримання барвних речовин, які могли б бути використані широким колом підприємств, що відрізняються рівнем технічної забезпеченості.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася відповідно до напряму 03 “Основних наукових напрямів роботи ОДАХТ” та кафедри біохімії і мікробіології “Удосконалення технології переробки рослинної сировини з метою

комплексного її використання та одержання біологічно активних харчових продуктів та добавок”.

Мета і задачі дослідження. Мета роботи – наукове обґрунтування та розробка технології виробництва стабільного порошкоподібного та рідких концентрованих барвників з бузини чорної на основі екстракційно-седиментацій-них і фазово-мембранних процесів для підвищення сенсорних властивостей та біологічної цінності харчових продуктів.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

- провести порівняльну оцінку різних видів сировини з позицій накопичення барвних речовин;
- встановити комплекс біохімічних і хіміко-технічних показників бузинової сировини та продуктів її переробки;
- дослідити термостійкість антоціанового комплексу бузини і розробити процеси попередньої обробки сировини, які забезпечують підвищення виходу барвних речовин;
- науково обґрунтувати режими екстрагування барвних речовин бузинової сировини та визначити умови їх стабілізації;
- обґрунтувати параметри мембранного та вакуум-випарного процесу концентрування пігментів екстракту, розробити технологічну і процесно-апаратурну схему виробництва рідких концентрованих барвників;
- розробити седиментаційно-регенераційний спосіб виділення барвних речовин з екстракту бузинової сировини, технологічну і процесно-апаратурну схему виробництва порошкоподібного барвника;
- дати характеристику якості порошкоподібного і рідких концентрованих бузинових барвників за комплексом біохімічних, хіміко-технічних, мікробіологічних, кольоропараметричних показників та обґрунтувати режими їх зберігання;
- розробити проект нормативно-технічної документації, провести апробацію виробництва бузинових барвників та їх використання в різних галузях харчової промисловості.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше проведена комплексна характеристика плодів бузини і продуктів її переробки з двох регіонів України за сукупністю біохімічних, хіміко-технічних показників, інгредієнтного та кольорового складу пігментів.

Науково обґрунтовано методами математичного моделювання технологічні процеси обробки сировини, які забезпечують максимальне екстрагування барвних речовин.

Розроблено новий седиментаційно-регенераційний спосіб виділення антоціанових пігментів з екстракту, який відрізняється високим ступенем преципітації барвних речовин, економічністю, низькими витратами енергії та часу. Запропоновано математичну модель осаджування пігментів з екстракту для вибору виду осаджувача і умов процесу.

Встановлено вплив параметрів процесу мембранного розділення на ступінь концентру-

вання барвних речовин бузинового екстракту.

Отримані нові експериментальні дані з інгредієнтного складу, кольоропараметричних, біохімічних, хіміко-технічних, мікробіологічних показників трьох розроблених видів барвників з бузини. Науково обґрунтовано терміни і умови їх зберігання та напрями використання розроблених видів барвників за результатами технологічної характеристики барвних речовин.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено технологічну і процесно-апаратурну схеми отримання трьох видів біологічно активних харчових барвників, що дає можливість переробки в Україні широко розповсюдженої нетрадиційної дикорослої сировини – бузини чорної. Відмінними їх особливостями є гнучкість, яка пов'язана з використанням процесів седиментаційного вилучення, мембранного або вакуум-випарного концентрування барвних речовин ягід бузини чорної у відповідності з технічним оснащенням підприємства.

Підготовлено проект нормативно-технічної документації на виробництво трьох видів бузинових барвників. За розробленою технологією виготовлено дослідні партії барвників у виробничих умовах. Показано доцільність їх впровадження в різні галузі харчової промисловості (консервну, кондитерську, виробництво безалкогольних напоїв та громадського харчування). Розрахункова економічна ефективність виготовлення барвника за седиментаційно-регенераційною технологією у порівнянні з сучасною мембранною складає 65,6 грн на 1 туб.

Особистий внесок здобувача. Особистий внесок здобувача полягає в проведенні наукових експериментів у лабораторних та виробничих умовах; теоретичному обґрунтуванні, плануванні експерименту та обробці експериментальних даних; узагальненні і підготовці матеріалів до публікації, участі в розробці нормативно-технічної документації, впровадженні нових технологій у виробництво, підготовці заявки на винахід, написанні наукових статей.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи були докладені і обговорені на міжнародних конференціях, симпозіумах, з'їздах: “Перспективы развития массового питания и торговли в условиях перехода к рыночной экономике” (м. Харків, 1994), “Энергоресурсосберегающие технологии переработки сельскохозяйственного сырья” (м. Мінськ, 1994), “Пища. Экология. Человек” (м. Москва, 1995), “Экология. Продукты питания. Здоровье” (м. Одеса, 1995), “Потребительская кооперация в переходный период. Проблемы и перспективы” (м. Полтава, 1995), “Пищевая промышленность-2000” (м. Казань, 1996), “Экология человека и проблемы воспитания молодых ученых” (м. Одеса, 1997), 55-59 Наукових конференціях ОДАХТ (м. Одеса, 1995-1999), Наукових конференціях ПКІ (м. Полтава, 1995-1999), VII Українському біохімічному з'їзді (м. Київ, 1997).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 18 робіт, в тому числі, 3 статті у збірниках наукових праць, одне позитивне рішення на видачу патенту.

Структура і обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, 7 розділів, висновків,

списку використаних джерел і додатків. Повний обсяг дисертації - 229 сторінок, включає 31 рисунок (19 стор.), 29 таблиць (18 стор.), 15 додатків (57 стор.), список використаних джерел із 124 найменувань (11 стор.).

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність розробки нової технології бузинових барвників, яка була б прийнятна для більшості підприємств харчової галузі в сучасних умовах. Сформульовано мету і задачі досліджень, показано наукову новизну та практичну значимість роботи.

В першому розділі наведено аналітичний огляд вітчизняної та закордонної літератури стосовно сучасних тенденцій розвитку технології виробництва антоціанових барвників з рослинної сировини, зокрема, з плодів бузини чорної. Наведено дані про розповсюдження бузини чорної в Україні, її врожайність, хімічний склад плодів, зокрема, антоціанових пігментів, їх фізіологічних властивостей та стійкості. Відмічено наявність дієтичної та лікувально-профілактичної дії плодів бузини чорної, обумовленої унікальним біохімічним складом.

Аналіз літературних даних показав, що нині в Україні не здійснюється переробка плодів бузини. Відмічено також, що в колишньому СРСР ще в 60...70 роки було розроблено технологію отримання бузинового барвника на основі процесів екстрагування і вакуум-випарного концентрування, яка не гарантувала високої якості та стабільності продукту.

Узагальнюючи дані про стан виробництва бузинового барвника в Україні, можна зробити висновок, що удосконалення технології повинно базуватися на підвищенні ступеня екстрагування барвних речовин з плодів бузини, запезпеченні їх стабільності, підборі економічних та ефективних методів концентрування екстракту. Аналіз технологій, які використовуються для переробки інших плодів, дозволяє припустити, що вельми перспективними для концентрування бузинового екстракту можуть бути методи осмотичного та фазового вилучення барвних речовин.

В другому розділі наведено відомості про об'єкти дослідження (ягоди бузини чорної в стадії технічної зрілості, продукти переробки – сік, вичавки, барвники) і методики встановлення їх біохімічних, хіміко-технічних, мікро-біологічних та кольоропараметричних показників. Описано проведення математичної оптимізації технологічних режимів, вибору осаджувача та обробки результатів дослідження.

Наведено основні експлуатаційні характеристики устаткування, яке використовували в роботі (УПВ-6, МР-6,3/100), а також методики постановки експериментів.

В третьому розділі на основі досліджень нетрадиційної сировини з позицій накопичення сполук пігментного комплексу показано, що серед більш як 20-и її видів домінують вороніка, бузина чорна, чорниця. А враховуючи розповсюдження, врожайність культур і технологічні особливості складу індивідуальних пігментів за основний об'єкт досліджень була вибрана бузина чорна. Наведено результати експериментальних даних за технічним і фізико-хімічним аналізом ягід бу-

зини та продуктів їх переробки (сік, вичавки). Відзначено переважну локалізацію барвних речовин у шкірці ягід та необхідність використання вичавок для додаткової утилізації антоціанів.

Встановлено, що в складі біофлавоноїдів бузинової сировини домінували (>70 %) забарвлені пігменти – антоціани, в числі яких було ідентифіковано чотири фенольних глікозиди: ціанідин-3-глюкозид, ціанідин-3-самбубіозид-5-глюкозид, ціанідин-3,5-диглюкозид та ціанідин-5-самбубіозид. В кількісному відношенні переважали (>80 % від суми) ціанідин-3-самбубіозид та ціанідин-3-глюкозид. Присутність в складі антоціанів бузини виключно ціанідин-3-гліко-зильованих форм можна вважати позитивним чинником, тому що власне такий тип антоціанів є одним з найбільш терmostійких.

В четвертому розділі наведено дані досліджень впливу різних технологічних факторів на вилучення і стійкість барвних речовин з плодів бузини. Встановлено, що на екстрагування барвних речовин з бузинової сировини суттєво впливає попередня обробка, зокрема, електрообробка, ферментоліз.

Важливою технологічною характеристикою антоціанових барвників є їх стабільність при термічній обробці. Встановлено константу D, яка характеризує тривалість обробки в хвилинах, при якій концентрація сумарних пігментів в екстрактах бузини знижується в 10 разів. При температурах (80...110) °C та pH 3,0 і 4,0 значення D становить (92...1816) хв. Константи швидкості реакцій деградації сумарних пігментів з різних об'єктів наведено в табл.1.

Порівняльна оцінка термостабільності показує, що пігментний комплекс бузини більш стійкий, ніж соку з чорниці або суниці, а антоціанові комплекси як соку з ягід бузини, так і екстрактів пігментів з вичавок мають близькі значення коефіцієнтів деградації. Це показує практичну рівнозначність використання останніх як смакових оснащувачів продуктів харчування.

З метою максимального зменшення втрат барвних речовин бузини були випробувані 15 індивідуальних речовин та природних сумішей, які згідно з літе

Таблиця 1

Константи деградації антоціанового комплексу, $K \cdot 10^{-5}, c^{-1}$

Об'єкти досліджень	Температура обробки, °C					
	80		100		110	
	pH 3,0	pH 4,0	pH 3,0	pH 4,0	pH 3,0	pH 4,0
Екстракт пігментів з вичавок бузини	2,11	2,34	6,82	8,73	38,40	41,70
Сік з ягід бузини	2,15	2,38	6,90	9,04	38,61	41,42
Сік з чорниці	2,78	2,81	9,49	10,67	48,73	52,91
Суниця	3,06	3,17	13,13	14,21	54,82	60,20

ратурними даними мають антиоксидантну активність, комплексоутворюючі та протекторні властивості. Встановлена максимальна стабілізуюча дія кверцетину та лимонної кислоти, дещо менша – крохмалю, пектину, індиферентна або слабостабілізуюча – сахарози, ксиліту, токоферолу та каротиноїдів, негативна – ряду амінокислот, солей та інш. Це обґрунтувало використання лимонної кислоти як стабілізатора і, одночасно, екстрагента антоціанів.

Вивчено вплив ряду технологічних факторів на процес екстракції барвних речовин з бузинової сировини – природи (В) і концентрації (C_k) екстрагенту, температури (t) і тривалості (τ) процесу, гідромодуля (Н), кратності екстракції (n), дисперсності часток (d), інтенсивності перемішування суміші (ω). Деякі результати цих досліджень наведено на рис.1.

В п'ятому розділі проведено оптимізацію технологічних параметрів процесу екстракції пігментів з бузини.

Одержано рівняння залежності (в натуральних змінних) впливу досліджених технологічних факторів на концентрацію барвника в екстракті (С, %), продуктивність (G, кг/год) та питомі витрати енергії (q, кДж/г):

$$C = (540,85 - 165,5H + 10,03t + 13,63\tau - 0,0711t^2 - 0,185\tau^2 - 0,053t\tau) \cdot 10^{-3}, \% \quad (1)$$

$$G = 10,32 - 3,36H + 0,141t - 0,656\tau - 0,966H^2 - 0,00845t^2 + 0,00948\tau^2 - 0,0138t\tau, \quad \text{кг/год} \quad (2)$$

$$q = 11,97 - 12,24H + 0,302t - 0,573\tau + 2,71H^2 + 0,0105\tau^2 + 0,183t\tau, \quad \text{кДж/г} \quad (3)$$

Ізолінії концентрації та виходу барвника від температури та тривалості процесу екстракції наведені на рис. 2 і 3. Аналогічні дані були отримані за питомою продуктивністю. За цими даними отримано гістограми впливу техно-логічних факторів на процес екстракції барвника (рис. 4).

З метою обґрунтування схеми екстракційної установки проведено математичний опис кінетики екстракції барвника (4) та ступеня рівноваги дифузії (5):

$$C = \frac{\tau}{0,0300 + 0,0049\tau}, \quad (4)$$

$$d = \tau / (5,170 + 0,893\tau), \quad (5)$$

При використанні формули Б.Л. Флауменбаума для розрахунку ступеневої екстракції отримали оптимальну кількість екстракторів та розподілення антоціанового барвника між фазами в батареї екстракторів при високому виході пігментів (94,3%).

В шостому розділі наведено результати експериментів, пов'язаних з розробкою технології, технологічна та процесно-апаратурна схеми одержання антоціанових барвників з бузини чорної у вигляді рідких концентратів та порошку.

При використанні засобу концентрування бузинового екстракту зворотнім осмосом процес доцільно обмежити (27...29) % сухих речовин, що забезпечує високу селективність за барвними речовинами (~98 %) та незначні втрати з фільтратом сухих речовин (до 0,2 %).

Встановлено робочі параметри процесу зворотньоосмотичного концентрування бузинового екстракту на плоскорамній установці МР-6,3/100 з застосуванням мембран МГА-100: тиск (6±0,5) МПа, температура (15±20) °С, тривалість – (2...3) години при середній продуктивності (5...10) дм³/м²·год.

Розробку режимів пастеризації проводили для концентрованого (27... 29 % сухих речовин) бузинового барвника. Вибір тест-культури та норми летальності здійснювали з урахуванням рН продукту - не більше 3,3. Необхідну летальність визначали, виходячи з констант термостійкості за Вас. півеа. Для концентрату в тарі І-82-1000 режим пастеризації необхідно здійснювати за фор-

мулою $\frac{10-15-15}{90^0 C}$. Перевірка промислової стерильності підтвердила надійність розробленого режиму термічної обробки.

Висококонцентрований антоціановий барвник з (62...63) % сухих речовин одержували за традиційною технологією з використанням вакуум-випарного зневоднення. Його мікробіологічна стабільність забезпечується підігрівом перед фасуванням, низькою активністю води та високою кислотністю.

Розроблена седиментаційна технологія виділення пігментів екстракту шляхом селективного осадження з нього суми барвних речовин відповідним реагентом.

Вибір осаджувача обумовлювався можливістю протікання електрохімічної взаємодії між позитивно зарядженими молекулами антоціанів та негативно зарядженими групами сполук гідроксидів та солей лужних і лужноземельних металів. Критерієм ефективності різних видів осаджувачів була кількість антоціанів в надосадовій рідині. Результати експериментів відображені в відповідних математичних моделях.

За результатами експериментів були одержані рівняння регресії. Для сполук магнію, зокрема, рівняння має вигляд:

$$y = 79,65 - 62,1x_1 + 2,65x_2 - 8x_1x_2 \quad (7)$$

де: x_1 – кодовані значення рН; x_2 - вид осаджувача.

Встановлено, що хлорид магнію на 6,7 % ефективніше осаджувачів на основі кальцію та на 20,3 % - на основі барію. Аналіз рівнянь на екстремум дозволив визначити оптимальні умови процесу: рН -12,1; осаджувач – MgCl₂

Після осідання рідку фазу відділяли від осаду, а останній піддавали регенерації. Розчини

для регенерації підбирали виходячи з їх властивостей повніс-тю розчинювати антоціани, а осаджувач при цьому не повинен переходити в екстракт. Експериментально встановлено, що кращим розчинником антоціано-вого осаду є 10% спиртовий розчин лимонної кислоти та $\text{HCl}_{\text{конц}}$ (співвідношення 1:1:9). Однак, у зв'язку з тим, що соляна кислота летка і володіє корозій-ними властивостями, практично осад краще всього регенерувати 10%-ним спиртовим розчином лимонної кислоти, яка стабілізує барвні речовини та не забруднює навколишнє середовище. (На седиментаційно-регенераційний спосіб одержання барвника отримано позитивне рішення за заявкою на патент № 98063077 від 15.06.1998). Розробка цього способу зумовлена тим, що для його здійснення не потрібне дороге складне обладнання, необхідні мінімальні енерговитрати і тому таку технологію практично легко впровадити.

Технологічну схему одержання трьох видів барвників з бузини наведено на рис.5. В розробленій технологічній та процесно-апаратурній схемах первинна обробка сировини проводиться незалежно від вибраного на виробництві способу концентрування екстракту. Однак, в подальшому, в залежності від матеріально-технічного рівня виробництва або замовлення споживача, процес концентрування можна проводити методом зворотнього осмосу (рідкий барвник з 27...29 % сухих речовин), вакуум-випарюванням (рідкий барвник з 62...63 % сухих речовин), або седиментацією (порошкоподібний барвник з не менш як 92 % сухих речовин).

В цьому розділі наведено комплексну характеристику різних видів бузинових барвників за рядом фізико-хімічних, біохімічних показників (табл. 2,3), зміни кольоропараметричних властивостей та деградації барвних речовин в процесі зберігання (рис.6), порівняльні розрахункові економічні дані, напрямки використання розроблених барвників.

Таблиця 2

Склад антоціанових пігментів бузинових харчових барвників (ХБ),
% від суми антоціанів

Антоціани	Порошко- подібний ХБ	Концентрати, одержані за	
		вакуум-випарною технологією	мембранною технологією
ціанідин-3-самбубіозид	42,2	49,4	44,5
ціанідин-3-глюкозид	36,7	33,7	37,8
ціанідин-3-самбубіозид-5-глюко- зид	13,3	8,0	12,4
ціанідин-3,5-диглюкозид	7,8	8,9	5,3

Аналіз динаміки кольоропараметричних характеристик в системах СІЕ та Хантера, а також безпосередні втрати барвних речовин в процесі зберігання (рис.6), дозволили зробити висновки щодо оптимальних термінів і умов зберігання розроблених барвників.

Порівняльні економічні розрахунки виробництва барвника за седиментаційно-

регенераційною та мембранною технологіями показують переваги пріоритетної – ефект складає 65,6 грн на 1 туб.

Таблиця 3

Фізико-хімічна та біохімічна характеристика барвників з бузини чорної

Показники	Порошкоподібний ХБ (на носії)	Концентрати, одержані	
		зворотнім осмосом	вакуум- випарюванням
Сухі речовини, %	97,0	28,7	62,0
Активна кислотність, од. рН 3%-го розчину	2,9	3,0	2,2
Титруєма кислотність (на лимонну кислоту), %	4,3	6,10	12,80
Антоціани, 10 ⁻³ %	13020	5580	9800
Катехіни, 10 ⁻³ %	505,2	244,7	351,2
Флавоноли, 10 ⁻³ %	684,4	343,5	617,8
Флаволи, 10 ⁻³ %	50,6	45,5	97,6
Лейкоантоціани, 10 ⁻³ %	845,4	271,0	467,6
Танін, %	0,27	0,07	0,42
Азотисті речовини, %	0,22	0,30	1,48
Цукри, %	74,0	13,1	27,1
Пектинові речовини, %	0,10	0,30	2,80
Мідь, мг/кг	0,15	0,10	0,24
Свинець, мг/кг	0,07	0,16	0,29
Мінеральні речовини, %	1,50	1,20	5,20

Дослідні партії бузинових барвників вироблено на Кодимському та Тячевському консервних заводах. Розроблені види барвників апробовано на дослідних партіях прохолоджувальних напоїв “Вишневий” та “Смородиновий”(завод продтоварів, м. Полтава), “Полуничка” і “Ма-линовий” та “Варення з яблук” (Заставнянські СП “Джерело” та міжколго-спний консервний завод), тортів “Південна ніч”, тістечок ”Сніжинка” (КП “Вогник”, м. Полтава), консервів “Компот із суниці” та “Компот із черешні” (ВАТ “Тячевконсерв” м. Тячев), солодких страв в учбово-виробничому комбінаті, а також в лабораторних умовах (Кооперативний інститут, м. Полтава).

Проведено лабораторні експерименти по забарвленню різних продуктів бузиновими барвниками дають можливість заключити, що з позицій стабільності найбільш ефективно використання їх у виробках з високою кислотністю та значним вмістом вуглеводів, які не підлягають жорсткій термічній обробці.

Апробація барвника в консервованих компотах, варенні показала, що розклад барвних речовин в результаті термічної обробки складає (7...17) %, що вигідно відрізняє його від інших ан-

тоціанових барвників, у зв'язку з чим його можна широко використовувати для підвищення сенсорних властивостей консервованої продукції.

Висновки

1. Дослідження понад 20-и видів нетрадиційної сировини з метою одержання антоціанових барвників показало перспективність використання бузини чорної (*Sambucus nigra* L.), яка широко розповсюджена в Україні.

2. Вперше здійснено комплексний хіміко-технічний і біохімічний аналіз ягід бузини та продуктів її переробки (сік, вичавки) з двох регіонів України – Полтавської та Тернопільської областей. Групою біофлавоноїдів, яка домінує та обумовлює забарвлення плодів, є антоціани (>70 %), котрі переважно локалізуються в їх шкірці. Ідентифіковано чотири антоціанові сполуки, серед яких ціанідин-3-самбубіозид та ціанідин-3-глюкозид складають біля 80 % від загальної концентрації пігментів.

3. Показано, що серед методів попередньої обробки сировини найбільш ефективний - ферментоліз ендополігалактуроазаю (ЕПГ Г10х) у концентрації (0,02...0,04) % протягом (1,0...1,5) годин при температурі 40 °С, що дозволяє підвищити вихід барвних речовин на (19...24) %.

4. Встановлено кінетику термічної деградації антоціанового комплексу соку та екстракту з вичавок плодів бузини за константою D. Аналіз констант швидкості реакцій деградації антоціанів показує відносно високу термостійкість пігментів бузини в порівнянні з чорницею, полуницею (на (20,1...92,5 % вище), що дозволяє рекомендувати барвник з бузини як кольорове оснащення навіть для тих харчових продуктів, що проходять термічну обробку.

5. Визначено, що з різних видів добавок, які мають антиоксидантну, комплексоутворюючу, іоногенну дію значний ефект на стабілізацію антоціанового комплексу мали кверцетин і лимонна кислота (16,0 та 8,7 % до контролю відповідно), менший - полі-, олігосахариди та багатоатомні спирти. Це дало змогу науково обґрунтувати вибір лимонної кислоти як екстрагента та вуглеводів - як носіїв пігментів.

6. Встановлено вплив комплексу технологічних чинників на екстрагування антоціанів: виду та концентрації кислоти, гідромодулю, тривалості та кратності екстракції, температури, ступеню диспергування та інтенсивності перемішування сировини. Проведено математичний опис процесу екстракції барвних речовин та його оптимізацію. Отримані рівняння регресії для концентрації барвника (C), продуктивності (G), питомих енерговитрат (q).

7. Одержано параметри компромісного оптимуму процесу екстракції, які складають – гідромодуль (1:1...1,0:1,5); температура (30...40) °С; тривалість (10...14) хв. Науково обґрунтовано схему багатоступеневої екстракції антоціанів шляхом апроксимуючого опису кінетики екстракції, інтерполяції ступеню рівноваги дифузії d, визначено розподіл концентрації барвника на ступенях у твердій та рідкій фазах. Загальний вихід барвника складає (94...95) %.

8. Розроблено седиментаційно-регенераційний спосіб вилучення барвних речовин з екстракту, що полягає в осадженні іонів оксонію у вигляді комплексів та їх регенерації, на який отримано позитивне рішення за заявкою на патент. Математичне моделювання дало змогу обґрунтувати вид осаджувача та умови процесу: мінімальна кількість антоціанів у надосадовій рідині спостерігається при використанні сполук магнію, оптимальне значення рН процесу седиментації – 12,1.

9. Розроблено комплексну технологію виробництва трьох видів антоціанових харчових біологічно активних барвників: порошкоподібного з масовою часткою сухих речовин не менше 92 % та рідких концентрованих барвників з масовою часткою сухих речовин (62...63) % та (27...29) %, що дозволить налагодити їх випуск на підприємствах з різним ступенем технічного оснащення та економічними можливостями. На рідкий концентрований барвник (27...29) % розроблено режим пастеризації, при якому втрати антоціанів складають лише 5 %. Порошкоподібний барвник виготовляється з концентрату, одержаного за седиментаційно-регенераційною технологією з використанням функціональних носіїв (крохмаль, сахароза, сорбіт).

10. Розроблені види барвників з бузини досліджено за фізико-хімічними, біохімічними, мікробіологічними, кольоропараметричними показниками, вивчено їх зміни в процесі зберігання та запропоновано раціональні терміни і умови зберігання. Встановлено, що найбільша стабільність барвних речовин спостерігається у порошкоподібному барвнику, а найменша – у висококонцентрованому, отриманому з використанням вакуум-випарної технології.

11. На концентровані харчові барвники розроблено проект нормативно-технічної документації. Проведено апробацію бузинових барвників в різних галузях харчової промисловості, яка підтвердила перспективність їх використання для забарвлення компотів, варення, напоїв, кондитерських виробів тощо. Розрахунковий економічний ефект виробництва барвника за седиментаційно-регенераційною технологією в порівнянні з мембранною складає 65,6 грн на 1 туб.

Список опублікованих праць за темою дисертації:

1. Тюрікова І.С., Пилипенко Л.М., Кожухар В.В. Розробка технології отримання біологічно активних антоціанвмісних харчових фарбників //Наукові праці ОДАХТ. Вип. 18. – Одеса, 1998. – С. 78-81.

2. Пилипенко Л.М., Кожухар В.В., Олійник Л.Б., Тюрікова І.С., Пилипенко І.В. Вивчення складу та властивостей натуральних барвників для виробництва фізіологічно функціональних харчових продуктів // Наукові праці ОДАХТ. Вип.18. – Одеса, 1998. – С. 81-83.

3. Олійник Л.Б., Тюрікова І.С. Проблеми підвищення якості і розробка технології натуральних харчових барвників // Наукові праці ОДАХТ. Вип.19.- Одеса, 1999. - С. 103-107.

4. Рішення експертизи про видачу патенту на винахід №98063077, Україна, МПК 6 С 09 В

61/00. Спосіб виробництва антоціанового барвника з рослинної сировини/ Л.М. Пилипенко, В.В. Кожухар, І.С. Тюрікова. – Заявл. 15.06.98.

5. Пилипенко Л.Н., Кожухарь В.В., Тюрікова И.С., Олейник Л.Б. Новые пищевые продукты и добавки повышенной биологической активности из сочного растительного сырья // Матер. междунар. науч.-техн. конф. “Пища. Экология. Человек”. – Москва, 1995. – С. 127-128.

6. Пилипенко Л.Н., Кожухарь В.В., Олейник Л.Б., Тюрікова И.С. Получение природных биологически активных пищевых красителей // Научные труды междунар. конф. “Экология человека и проблемы воспитания молодых ученых”. - Часть II. – Одесса: Астропринт, 1997. - С. 115-116.

7. Пилипенко Л.М., Кожухар В.В., Олійник Л.Б., Тюрікова І.С. Вивчення складу та властивостей пігментного комплексу харчових рослин з метою одержання поліфункційних біологічно активних додатків // Матер. VII Укр. біохім. з'їзду. – Київ, 1997. – С.100-101.

8. Пилипенко Л.Н., Кожухарь В.В., Пеструева Л.И., Палий П.Б., Тюрікова И.С. Новые красящие биологически активные пищевые добавки/ Информ. Листок/ОЦНТиЭИ №172-93. – Одесса, 1993. –3 с.

9. Пилипенко Л.Н., Кожухарь В.В., Тюрікова И.С. Пеструева Л.И., Палий П.Б. Химический состав нетрадиционного сырья консервного производства // Тез. докл. междунар. конф. “Перспективы развития массового питания и торговли в условиях перехода к рыночной экономике”. – Харьков, 1994. – С.38-39.

10. Тюрікова И.С., Кожухарь В.В., Станкевич Г.Н., Пилипенко Л.Н. Исследование процесса экстракции антоцианового красителя из бузины черной // Тез. докл. IV междунар. конф. по экологии “Экология. Продукты питания. Здоровье”. – Одесса, 1995. – С.109.

11. Пилипенко Л.Н., Тюрікова И.С., Кожухарь В.В., Станкевич Г.Н. Разработка лечебно-профилактических продуктов и рационов питания // Тез. докл. IV междунар. конф. по экологии “Экология. Продукты питания. Здоровье”. – Одесса, 1995. – С.129.

12. Пилипенко Л.Н., Кожухарь В.В., Олейник Л.Б., Тюрікова И.С., Палий П.Б. Повышение сенсорных свойств консервированных растительных продуктов // Тез. докл. IV междунар. конф. по экологии “Экология. Продукты питания. Здоровье”. – Одесса, 1995. – С.139.

13. Тюрікова И.С., Кожухарь В.В., Пилипенко Л.Н. Разработка техно-логии получения пищевого красителя из нетрадиционного сырья Полтавской области // Тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., посвящ. 75-летию Укоопсоюза “Потребительская кооперация в переходный период. Проблемы и перспективы”. - Часть II. – Полтава, 1995.– С.36.

14. Пилипенко Л.М., Кожухарь В.В., Тюрікова И.С. Влияние различных факторов на экстракцию красящих веществ из растительного сырья // Тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., посвящ. 75-летию Укоопсоюза “Потребительская кооперация в переходный период. Проблемы и

перспективи”. - Часть II. - Полтава, 1995.– С.39.

15. Пилипенко Л.Н., Пеструева Л.И., Кожухарь В.В., Тюрикова И.С. Биологически активные компоненты плодоовощного сырья и вопросы рационализации технологии его переработки в консервированные продукты // Тез. докл. 55^я науч. конф. ОГАПТ. - Часть I. – Одесса, 1995, – С.46.

16. Пилипенко Л.Н., Кожухарь В.В., Олейник Л.Б., Тюрикова И.С., Пилипенко И.В. Разработка пигментсодержащих лечебно-профилактических продуктов // Тез. докл. междунар. науч.-практ. конф. “Энергоресурсосберегающие технологии переработки сельскохозяйственного сырья”. - Часть II. – Минск, 1996.- С.39-40.

17. Пилипенко Л.Н., Кожухарь В.В., Тюрикова И.С., Олейник Л.Б. Технологические, организационно-технические и инженерно-экономические аспекты промышленных технологий пищевых красителей многофункционального назначения // Тез. докл. межрегион. национально-практ. конф. и “Пищевая промышленность-2000”. - Казань, 1996. – С.91-92

18. Кожухарь В.В., Пилипенко Л.Н., Тюрикова И.С. Физико-химические свойства антоциановых красителей // Тез. докл. межрегион. национально-практ. конф. “Пищевая промышленность-2000”- Казань, 1996. – С.90-91.

АНОТАЦІЯ

Тюрікова І.С. Розробка технології консервованих антоціанових барвників з ягід бузини чорної.- Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.18.13 – технологія консервованих продуктів.- Одеська державна академія харчових технологій, Одеса, 1999.

Дисертація присвячена розробці технології виробництва стабільного порошкоподібного та рідких концентрованих харчових барвників із бузини чорної. Висвітлений склад плодів бузини, які ростуть в двох регіонах України, а також продуктів її переробки за комплексом біохімічних, хіміко-технічних показників, інгредієнтній та кольоровій характеристиці пігментів. Науково обґрунтовано методами математичного моделювання технологічні процеси обробки бузинової сировини. Розроблено пріоритетний седиментаційно-регенераційний спосіб виділення барвних речовин. Запропоновано математичну модель осаджування пігментів з екстракту для вибору виду осаджувача та умов процесу. Обґрунтовано параметри процесу мембранного та вакуум-випарного концентрування пігментів екстракту. Розроблено технологічні та процесно-апаратурні схеми виробництва барвників. Наведено їх якісну характеристику за комплексом показників. Науково обґрунтовано терміни та умови зберігання отриманих видів харчових барвників. Підготовлено

проект нормативно-технічної документації, проведено апробацію бузинових барвників в різних галузях харчової промисловості.

Ключові слова: антоціанові пігменти, бузинові барвники, екстракція, седиментаційна технологія, осадження, концентрування, консервованій харчовий барвник.

АННОТАЦИЯ

Тюрикова И.С. Разработка технологии консервированных антоциановых красителей из ягод бузины черной. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.18.13. – технология консервированных продуктов.-Одесская государственная академия пищевых технологий, Одесса, 1999.

Диссертация посвящена разработке технологии производства стабильного порошкообразного и жидких пищевых красителей из бузины черной.

В диссертации проведена сравнительная оценка различных видов сырья с позиций накопления красителя и цветовых характеристик пигментов. Изучен состав произрастающих в двух регионах Украины плодов бузины и продуктов ее переработки по комплексу биохимических, химико-технических показателей, ингредиентной и цветовой характеристике пигментов.

Методом двумерной хроматографии изучен антоциановый комплекс бузины, который представлен четырьмя соединениями – цианидин-3-самбубиозидом, цианидин-3-глюкозидом, цианидин-3-самбубиозид-5-глюкозидом, цианидин-3,5-диглюкозидом.

Исследована термоустойчивость антоцианового комплекса и разработаны процессы предварительной обработки сырья, обеспечивающие повышение выхода красящих веществ. Исследовано влияние различных факторов на кинетику выхода фенольных соединений из плодово-ягодного сырья: температуры, химической природы и концентрации экстрагента, гидромодуля, продолжительности процесса, степени дисперсности сырья, интенсивности перемешивания.

Проведено математическое описание процесса экстракции красящих веществ: получены уравнения регрессии для концентрации красителя (С), производительности (G), удельных энергозатрат (q), а также параметры компромиссного оптимума. Научно обоснованы методами математического моделирования технологические процессы обработки бузинового сырья, обеспечивающие максимальную экстрагируемость и степень сохранности красящих веществ. На основе изучения кинетики экстракции красителя и степени равновесия диффузии, предложена схема многоступенчатой экстракции, обеспечивающая высокий выход пигментов из сырья – (94...95) %.

Разработан новый седиментационно-регенерационный способ выделения красящих веществ из экстракта бузинового сырья, отличающийся высокой степенью преципитации красящих веществ, экономичностью, низкими затратами энергии и времени. Предложена математическая

модель осаждения пигментов из экстракта для подбора вида осадителя и условий процесса. Для получения порошкообразного красителя предложено использовать антоциановый концентрат по седиментационно-регенерационной технологии на различных функциональных носителях – крахмале, сахарозе, сорбите, пектине и др.

Установлено влияние параметров процесса мембранного разделения на степень концентрирования красящих веществ бузинового экстракта. Обоснованы параметры процесса мембранного и вакуум-выпарного концентрирования пигментов экстракта.

Разработаны проект НТД, технологическая и процессно-аппаратурная схемы производства 3-х видов биологически активных пищевых красителей, которые дают возможность утилизации в Украине широко распространенного нетрадиционного дикорастущего сырья – бузины черной. Отличительными особенностями разработанных технологий являются гибкость, связанная с использованием для выделения пигментов седиментационного или мембранного процессов, либо вакуум-выпарного концентрирования красящих веществ плодов бузины черной в зависимости от технической оснащенности предприятия.

Изучен ингредиентный состав, цветопараметрические, биохимические, химико-технические, микробиологические показатели пищевых красителей из бузины. Научно обоснованы сроки и условия их хранения по комплексу показателей качества.

Определены направления использования разработанных видов красителей на основе теоретического анализа и экспериментального определения технологической характеристики красящих веществ бузины по показателю D. Эти результаты позволяют охарактеризовать пигментный комплекс бузины как сравнительно термоустойчивый, что дает возможность рекомендовать его в качестве вкусового осадителя ряда, в том числе термообрабатываемых продуктов питания.

Проведена апробация бузиновых красителей в различных отраслях пищевой промышленности. Осуществлено внедрение в промышленность разработанных технологий. Расчетный экономический эффект выработки красителя по седиментационно-регенерационной технологии в сравнении с мембранной составляет 65,6 грн на 1 туб.

Ключевые слова: антоциановые пигменты, бузиновые красители, экстракция, седиментационная технология, осаждение, концентрирование, консервированный пищевой краситель.

ANNOTATION

Tyurikova I.S. The elaboration of canned anthocyanic colorants technology from the black elderberry. – The manuscript.

Dissertation for asking the scientific degree of the Technical Science Candidate by speciality 05.18.13 – Canned foods technology. – Odessa State Academy of Food Technologies, Odessa, 1999.

The dissertation is devoted to working out of the technology and production the stable powder

and liquid food colorants of the black elderberry. There has been studied the structure of the elderberries growing in two regions of Ukraine, and the products of its over-production by the complex of biochemical, chemically-technical figures, ingrediential and color characteristic of pigments. The technologic methods and regimes of treatment of the elderberry raw material are grounded scientifically on the methods of mathematical modulation. There has been worked out the prioritet sedimentically-regeneration method of selection the coloring substances. There has been proposed the mathematical model of selection the type of the sedimenter and the conditions of pigments precipitation.

There has been grounded the parameters of the process of membranic and vacuum-steamed concentration of extract pigments. The technological and process-apparatical scheme of producing the colorants have been worked out. There has been given their qualitative characteristic by the figures complex. There have been based the terms and conditions of storing the recieved types of food colorants. The project of technical documentation has been prepared, the investigation of elderberry colorants in the different branches of food industry has been conducted.

Key words: anthocyanic pigments, elderberry colorants, extraction, the sedimentical technology, precipitation, concentration, canned food colorant.