

Научная статья

УДК 664.3:663.9(045)

DOI: 10.36718/1819-4036-2022-2-209-216

Евгений Дмитриевич Рожнов¹, Марина Николаевна Школьников²✉,
Елена Александровна Кадрицкая³, Лариса Анатольевна Кокорева⁴,
Екатерина Владимировна Крюкова⁵

¹ Бийский технологический институт – филиал Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, Бийск, Алтайский край, Россия

^{2,3,4,5} Уральский государственный экономический университет, Екатеринбург, Россия

¹ red.bti@yandex.ru

² shkolnikova.m.n@mail.ru

³ kadt73@icloud.com

⁴ lariko77@mail.ru

⁵ katepat@mail.ru

ПОДХОДЫ К ОЦЕНКЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЦВЕТА ФИТОМЕЛАНИНА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ АЛЬТЕРНАТИВЫ КАКАО-ПОРОШКА

*Работа посвящена изучению подходов к оценке цветовых характеристик используемых в производстве кондитерских полуфабрикатов темноокрашенных растительных порошков. Цель работы – сравнительное исследование цветовых характеристик какао-порошка и образцов фитомеланина для использования последнего в качестве возможной замены части какао-порошка при изготовлении кондитерских глазурей. Исследовались интенсивность и оттенок цвета этанольных растворов какао-порошка и образцов фитомеланина из лузги гречихи, хроматическая структура цвета исследуемых образцов и определение цветовых различий между образцами по методике CIE L*a*b*. Установлено, что интенсивность цвета образцов меланина превышает аналогичный показатель какао-порошка в 1,8–2,0 раза, что говорит о более высокой красящей способности меланина. Значение оттенка цвета для меланинов также выше по сравнению с образцом какао-порошка (на 16 %), таким образом, можно свидетельствовать о большей интенсивности желто-коричневых тонов в цвете меланина. Показано, что значения относительных цветовых координат и координаты цветности в системе CIE 1931 XYZ являются близкими у изучаемых образцов. В эксперименте установлено, что светостойкость образца какао-порошка оказалась практически в 2 раза ниже по сравнению с образцами меланина. Таким образом, визуальные различия между цветом какао-порошка и меланинов незначительны, поэтому потенциально меланин может рассматриваться как частичная замена какао-порошка в рецептурах кондитерских изделий. Кроме того, в составе пищевых систем меланин показывает более высокую стабильность к воздействию света. Использование спектрофотометрических методов для оценки цветовых характеристик меланина в перспективе позволит разработать оценочную шкалу для более простых и воспроизводимых методов оценки цвета меланина, например методов визуального сравнения с эталонами.*

Ключевые слова: фитомеланин, какао-порошок, цвет, интенсивность, оттенок, хроматическая структура, светостойкость

Для цитирования: Подходы к оценке характеристик цвета фитомеланина для использования в качестве альтернативы какао-порошка / Е.Д. Рожнов [и др.] // Вестник КрасГАУ. 2022. № 2. С. 209–216. DOI: 10.36718/1819-4036-2022-2-209-216.

Evgeny Dmitrievich Rozhnov¹, Marina Nikolaevna Shkolnikova^{2✉},
Elena Alexandrovna Kadritskaya³, Larisa Anatolyevna Kokoreva⁴,
Ekaterina Vladimirovna Kryukova⁵

¹ Biysk Technological Institute – a branch of the Altai State Technical University named after I.I. Polzunov, Biysk, Altai Region, Russia

^{2,3,4,5} Ural State University of Economics, Yekaterinburg, Russia

¹ red.bti@yandex.ru

² shkolnikova.m.n@mail.ru

³ kadt73@icloud.com

⁴ lariko77@mail.ru

⁵ katepat@mail.ru

APPROACHES TO THE PHYTOMELANIN COLOR CHARACTERISTICS ASSESSMENT FOR USE AS AN ALTERNATIVE TO COCOA POWDER

*The work is devoted to the study of approaches to assessing the color characteristics of dark-colored vegetable powders used in the production of semi-finished confectionery products. The purpose of the work is a comparative study of the color characteristics of cocoa powder and phytomelanin samples, for the use of the latter as a possible replacement for part of the cocoa powder in the manufacture of confectionery glazes. The intensity and shade of the color of ethanol solutions of cocoa powder and samples of phytomelanin from buckwheat husks, the chromatic structure of the color of the studied samples and the determination of color differences between the samples using the CIE L*a*b* method were studied. It has been established that the color intensity of melanin samples exceeds that of cocoa powder by 1.8–2.0 times, which indicates a higher coloring ability of melanin. The value of the color shade for melanins is also higher compared to the samples of cocoa powder (by 16 %), thus, one can indicate a greater intensity of yellow-brown tones in the color of melanin. It is shown that the values of relative color coordinates and chromaticity coordinates in the CIE 1931 XYZ system are similar for the studied samples. It was found in the experiment that the light fastness of the cocoa powder sample turned out to be almost 2 times lower compared to the melanin samples. Thus, the visual differences between the color of cocoa powder and melanins are insignificant, so melanin can potentially be considered as a partial replacement for cocoa powder in confectionery recipes. In addition, in the composition of food systems, melanin shows a higher stability to light. The use of spectrophotometric methods to assess the color characteristics of melanin in the future will allow the development of an evaluation scale for simpler and more reproducible methods for assessing the color of melanin, for example, methods of visual comparison with standards.*

Keywords: phytomelanin, cocoa powder, color, intensity, shade, chromatic structure, light fastness

For citation: Approaches to the phytomelanin color characteristics assessment for use as an alternative to cocoa powder / E.D. Rozhnov [at al.] // Bulliten KrasSAU. 2022;(2):209–216. (In Russ.). DOI: 10.36718/1819-4036-2022-2-209-216.

Введение. Какао-порошок является основным сырьем для производства шоколада и других кондитерских изделий, а также полуфабрикатов для их производства. Как показывает практика получения какао-порошка, для достижения оптимальных цветовых показателей сырье подвергают алкализации, в результате которой цвет его становится более темным и насыщенным, привычным для потребителя, и повышается значение pH. Вместе с тем имеются сведения, что при подщелачивании происходит частичное сни-

жение усвояемости и пищевой ценности (потенциальной антимуtagenной, иммуномодулирующей и антиоксидантной активности за счет разрушения/деградации полифенольных соединений, незаменимых свободных аминокислот, пирона, фуранеола и других соединений) [1] и изменение ароматических свойств конечного продукта, что является важным фактором в сохранении качества какао-порошка [2].

Кроме того, современные реалии рынка какао-порошка свидетельствуют о нестабильности

производства и колебаниях цен на этот важный ингредиент [3], таким образом, исследования, направленные на поиск новых видов сырья и изучение комплекса его свойств, позволяющего частично сократить расход какао-порошка в рецептурах, являются актуальными и значимыми.

Цель работы – сравнительное исследование цветовых характеристик какао-порошка и образцов фитомеланина для использования последнего в качестве возможной замены части какао-порошка при изготовлении кондитерских глазурей и других полуфабрикатов.

Задачи: изучение интенсивности и оттенка цвета растворов какао-порошка и образцов фитомеланина из лужги гречихи, исследование хроматической структуры цвета исследуемых образцов и определение цветовых различий между образцами по методике CIE $L^*a^*b^*$ в соответствии с рекомендациями Международной комиссии по освещению 1950 г.

Объекты и методы. Для проведения исследований были выбраны образцы: какао-порошок натуральный без сахара Natural Premium Cocoa, используемый в том числе для приготовления глазури («Lebbeke-Wieze», Belgium); контрольный образец (к) меланин – экстракт тонких структур гречихи (ООО «Русские корни», Россия); опытный образец (о) фитомеланин, полученный путем щелочного гидролиза лужги гречихи с последующим осаждением в кислой среде, промыванием и высушиванием при температуре 60 ± 5 °C [4].

Определение интенсивности и оттенка цвета образцов какао-порошка, контрольного и опытного меланина проводили в этанольных экстрактах. Этанольные экстракты получали экстракцией по следующей схеме: 1 г образца суспендировали в 100 см^3 50 %-го водного раствора этанола в конических колбах и перемешивали на орбитальном шейкере (150 об/мин) в течение 30 мин при $T=50$ °C. Полученные экстракты отфильтровывали через фильтровальную бумагу, полученные фильтраты доводили до объема 500 см^3 в мерных колбах тем же раствором, что был использован для экстракции окрашенных соединений. Оптическую плотность полученных экстрактов измеряли при 420, 520 и 620 нм с использованием сканирующего UV/VIS спектрофотометра Shimadzu UV1800 относительно экстрагента. Результаты выражали в

единицах оптической плотности (е.о.п.). Интенсивность (I) цвета образцов определяли путем сложения полученных значений оптических плотностей, оттенок цвета (T) определяли путем отношения значений оптической плотности при 420 и 520 нм [5].

Вклады желтого (420 нм), красного (520 нм) и синего (620 нм) пигмента определяли согласно методике [5, 6], позволяющей определять хроматическую структуру цвета с использованием следующих соотношений:

$$D_{420}(\%) = 100 \cdot D_{420}/I;$$

$$D_{520}(\%) = 100 \cdot D_{520}/I;$$

$$D_{620}(\%) = 100 \cdot D_{620}/I;$$

Исследование трихроматических характеристик проводили в системе CIE 1931 XYZ, вмещающей в себя все воспринимаемые человеком цвета и позволяющей получить необходимый цвет путем смешивания трех основных цветов, по методикам, изложенным в [7], с последующим определением координат цветности (x и y) по следующим формулам:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z};$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z},$$

где X , Y и Z – относительные цветовые координаты, определяемые как

$$X = 0,42 \cdot T_{625} + 0,35 \cdot T_{550} + 0,21 \cdot T_{445};$$

$$Y = 0,20 \cdot T_{625} + 0,63 \cdot T_{450} + 0,17 \cdot T_{495};$$

$$Z = 0,20 \cdot T_{495} + 0,94 \cdot T_{445}.$$

Цветовые различия (цветовую разницу ΔE) между образцами какао-порошка и меланином оценивали с использованием системы CIE $L^*a^*b^*$ [8] по формуле

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2},$$

где ΔL^* – разница между светлотой образцов; Δa^* – разница между значениями координат цвета двух образцов по зелено-красной хроматической оси; Δb^* – разница между значениями координат цвета двух образцов по желто-синей хроматической оси.

Координаты цветности для расчета значений L^* , a^* и b^* рассчитывали оптимизированным способом [9]:

$$X = 19,717 \cdot \tau_{450} + 1,884 \cdot \tau_{520} + 42,539 \cdot \tau_{570} + 32,474 \cdot \tau_{630} - 1,841,$$

$$Y = 7,950 \cdot \tau_{450} + 34,764 \cdot \tau_{520} + 42,736 \cdot \tau_{570} + 15,759 \cdot \tau_{630} - 1,180,$$

$$Z = 103,518 \cdot \tau_{450} + 4,190 \cdot \tau_{520} + 0,251 \cdot \tau_{570} - 1,831 \cdot \tau_{630} + 0,818,$$

где τ_{450} , τ_{520} , τ_{570} и τ_{630} – величина коэффициента пропускания при соответствующей длине волны.

Определение расчетных координат L^* , a^* и b^* осуществляется согласно рекомендациям, приведенным в [10].

Светостойкость растворов какао-порошка, контрольного и опытного меланина определяли путем экспозиции растворов образцов (концентрация 5 мг/мл) при естественном освещении, в темном месте и под ультрафиолетовым светом (254 нм) на расстоянии 30 см в течение 72 ч, каждые 12 ч измеряли максимальное поглоще-

ние при 220 нм на спектрофотометре Shimadzu UV1800 по [11].

Результаты и их обсуждение. Результаты определения интенсивности и оттенка цвета исследуемых образцов представлены на рисунке 1. Можно видеть, что интенсивность цвета образцов меланина превышает аналогичный показатель какао-порошка в 1,8–2,0 раза, что говорит о более высокой красящей способности меланина. Значение оттенка цвета для меланинов также выше по сравнению с образцом какао-порошка (на 16 %), таким образом, можно свидетельствовать о большей интенсивности желто-коричневых тонов в цвете меланина.

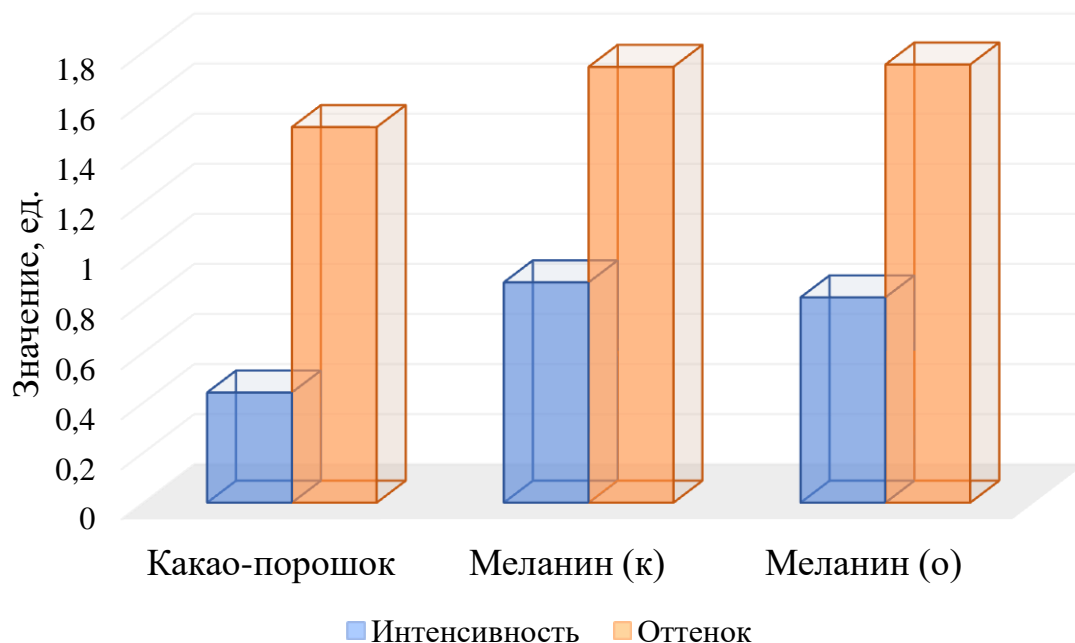


Рис. 1. Оптическая плотность образцов какао-порошка, опытного и контрольного меланина из лузги гречихи ($M, n = 3$)

При определении соотношений пигментов, формирующих цвет какао-порошка и образцов меланина, было установлено, что исследуемые

образцы имеют схожую хроматическую структуру цвета (рис. 2).

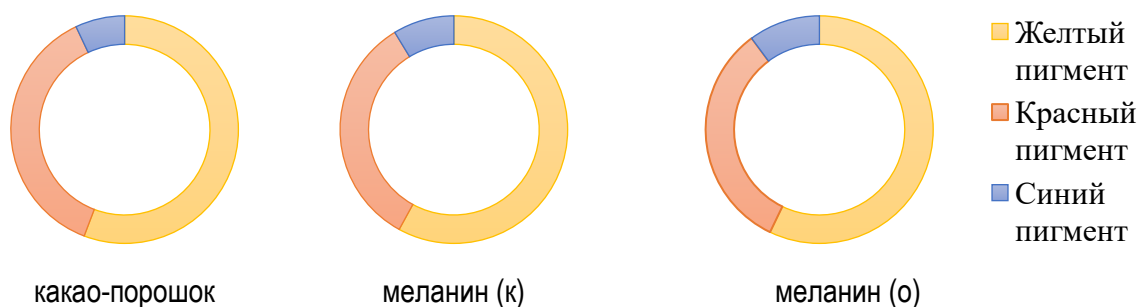


Рис. 2. Хроматическая структура цвета образцов какао-порошка, опытного и контрольного меланина из лузги гречихи ($M, n = 3$)

Свидетельством наличия коричневых оттенков в цвете может являться угловой оттенок цвета (α), рассчитываемый как тангенс разницы оптической плотности при длинах волн 520 и 420 нм [12, 13]. Значение углового оттенка цвета для образца какао-порошка составило $-7,01^\circ$, для контрольного и опытного образцов мелани-

на: $-20,27^\circ$ и $-18,19^\circ$ соответственно. Отрицательные значения указывают на коричневый оттенок цвета.

В таблице представлены значения относительных цветовых координат исследуемых образцов, а также рассчитанные координаты цветности.

Значения относительных цветовых координат и координаты цветности в системе CIE 1931 XYZ

Образец	Относительные цветовые координаты			Координаты цветности	
	X	Y	Z	x	y
Какао-порошок	21,61	15,66	8,04	0,4769	0,3456
Меланин (к)	14,51	9,79	6,22	0,4754	0,3208
Меланин (о)	13,21	10,13	6,43	0,4618	0,3292

Полученные результаты свидетельствуют о близости координат цветности изучаемых образцов, соответственно визуальные различия между цветом какао-порошка и меланинов незначительны, поэтому потенциально меланин может рассматриваться как частичная замена какао-порошка в рецептурах кондитерских изделий. На основании рассчитанных цветовых координат с использованием цветового конвертера [14] была осуществлена визуализация цвета какао-порошка, контрольного и опытного меланинов в системе цвета Adobe RGB(1998) (рис. 3).

Более достоверно и объективно цветовые различия между двумя образцами можно оценить с использованием методологии CIE $L^*a^*b^*$ 1950 г. Как показали результаты проведенных расчетов для пар «какао-порошок – контрольный образец меланина» и «какао-порошок – опытный образец меланина», цветовые различия в этих парах составляют соответственно $0,2907 \pm 0,0364$ и $0,2251 \pm 0,0213$, при этом цветовые различия второй пары менее существенны.

Результаты определения светостойкости представлены на рисунке 4.



Рис. 3. Визуализация цвета опытных образцов в системе цвета Adobe RGB (1998)

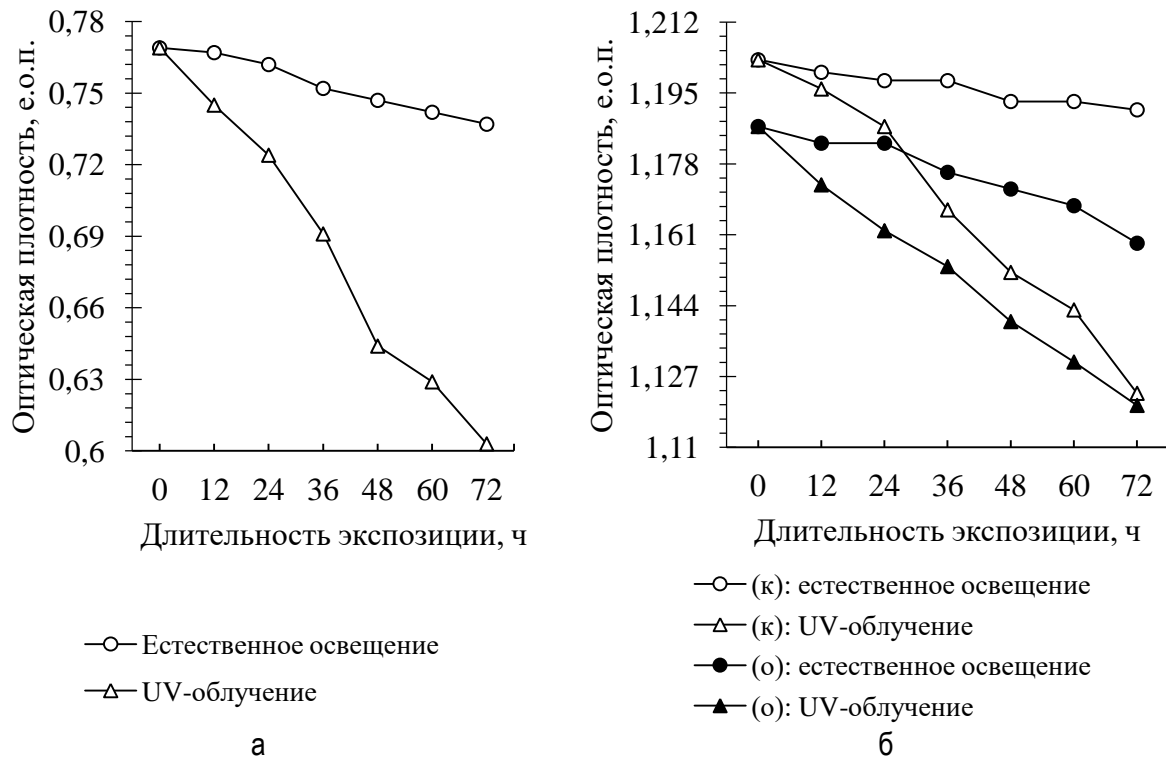


Рис. 4. Динамика светостойкости растворов какао-порошка (а), контрольного и опытного растворов меланина (б) под действием естественного освещения и ультрафиолетового облучения

Как показали полученные результаты, наибольшие изменения были отмечены для образцов, подвергнутых ультрафиолетовому облучению. При этом светостойкость образца какао-порошка оказалась практически в 2 раза ниже по сравнению образцами меланина. Таким образом, в составе пищевых систем меланин показывает более высокую стабильность к воздействию света, соответственно цвет шоколадных глазурей, полученных с добавлением меланина, будет сохраняться даже при длительной экспозиции готового продукта.

Заключение. Таким образом, показана возможность использования спектрофотометрических методов для оценки цветовых характеристик меланина, что в перспективе позволит разработать оценочную шкалу для разработки более простых и воспроизводимых методов оценки цвета меланина, например, методов визуального сравнения с эталонами. Результаты исследования показали, что применение меланина из лузги гречихи в качестве частичной замены какао-порошка в рецептурах кондитерских шоколадных глазурей весьма перспективно.

Оценка цветовых характеристик меланина и какао-порошка позволила установить, что интенсивность коричневого цвета для образцов меланина значительно выше, что позволяет использовать в шоколадных глазурях неалкализованный какао-порошок, обладающий более выраженным флэвором, а интенсивность цвета какаосодержащей глазури можно компенсировать добавлением порошка меланина из лузги гречихи в качестве натурального красителя.

Список источников

1. Bonvehí J.S. Investigation of aromatic compounds in roasted cocoa powder // *European Food Research and Technology*. 2005. V. 221. P. 19–29. DOI: 10.1007/s00217-005-1147-y.
2. Bonvehí J.S., Ventura F.C. Factors Affecting the Formation of Alkylpyrazines during Roasting Treatment in Natural and Alkalinized Cocoa Powder // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2002. V. 50 (13). P. 3743–3750.
3. Кадрицкая Е.А., Школьникова М.Н. Исследование технологических свойств меланина

- для использования в составе какао содержащих кондитерских глазурей // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. 2021. Т. 10, № 4 (56). С. 155–159. DOI: 10.46548/21vek-2021-1056-0031.
4. Школьникова М.Н., Кадрицкая Е.А. Обоснование использования лузги гречихи для получения функциональных пищевых красителей // Научный журнал НИУ ИТМО. Сер. Процессы и аппараты пищевых производств. 2020. № 4. С. 22–28. DOI: 10.17586/2310-1164-2020-10-1-22-28.
 5. Sudraud P. Interprétation des courbes d'absorption des vins rouges // Ann. Technol. Agric. 1958. V. 7. P. 203–208.
 6. Glories Y. La couleur des vins rouges // Connaissance Vigne Vin. 1984. V. 4, № 18. P. 253–271.
 7. Plotting Colors on Color Circle: Interconversion between XYZ Values and RGB Color System // Current Trends in Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2017. V. 1, № 1. P. 1–8.
 8. Горбунова Е.В., Чертов А.Н. Типовые расчеты по колориметрии источников излучения: учеб. пособие. СПб.: Университет ИТМО, 2014. 90 с.
 9. Jensen J.S. Prediction of wine color from phenolic profiles of red grapes: Industrial PhD Thesis. FOSS and DTU Chemical and Biochemical Engineering. Denmark, 2008. 71 p.
 10. ISO/CIE 11664-4:2019(F) Colorimétrie – Partie 4: Espace chromatique L*a*b* CIE 1976. 9 p.
 11. Isolation of a novel strain of *Aeromonas media* producing high levels of dopa-melanin and assessment of the photoprotective role of the melanin in bio-insecticide applications / X. Wan, H.M. Liu, Y. Liao [et al.] // Journal of Applied Microbiology. 2007, 103: 2533-2541. DOI: 10.1111/j.1365-2672.2007.03502.x.
 12. Остроухова Е.В., Пескова И.В., Луткова Н.Ю. Исследование сенсорных профилей белых столовых вин из винограда сорта Мускат белый // Магарач. Виноградарство и виноделие. 2015. № 4. С. 44–46.
 13. Poiana M.-A., Gergen I., Alexa E. Establishing of chromatic and antioxidant characteristics of some red wines from minis vineyard // Scientific study & Research. 2007. V. 8 (3). P. 319–328.
 14. Цветовой конвертер онлайн со слайдерами CIE LCh (JavaScript). URL: <https://cielab.xyz/colorconv>.

References

1. Bonvehí J.S. Investigation of aromatic compounds in roasted cocoa powder // European Food Research and Technology. 2005. V. 221. P. 19–29. DOI: 10.1007/s00217-005-1147-y.
2. Bonvehí J.S., Ventura F.C. Factors Affecting the Formation of Alkylpyrazines during Roasting Treatment in Natural and Alkalinized Cocoa Powder // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2002. V. 50 (13). P. 3743–3750.
3. Kadricksaya E.A., Shkol'nikova M.N. Issledovanie tehnologicheskikh svojstv melanina dlya ispol'zovaniya v sostave kakaosoderzhaschih konditerskih glazurej // XXI vek: itogi proshlogo i problemy nastoyaschego plyus. 2021. T. 10, № 4 (56). S. 155–159. DOI: 10.46548/21vek-2021-1056-0031.
4. Shkol'nikova M.N., Kadricksaya E.A. Obosnovanie ispol'zovaniya luzgi grechihy dlya polucheniya funkcional'nyh pischevykh krasitelej // Nauchnyj zhurnal NIU ITMO. Ser. Processy i apparaty pischevykh proizvodstv. 2020. № 4. S. 22–28. DOI: 10.17586/2310-1164-2020-10-1-22-28.
5. Sudraud P. Interprétation des courbes d'absorption des vins rouges // Ann. Technol. Agric. 1958. V. 7. P. 203–208.
6. Glories Y. La couleur des vins rouges // Connaissance Vigne Vin. 1984. V. 4, № 18. P. 253–271.
7. Plotting Colors on Color Circle: Interconversion between XYZ Values and RGB Color System // Current Trends in Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2017. V. 1, № 1. P. 1–8.
8. Gorbunova E.V., Chertov A.N. Tipovye raschety po kolorimetrii istochnikov izlucheniya: ucheb. posobie. SPb.: Universitet ITMO, 2014. 90 s.
9. Jensen J.S. Prediction of wine color from phenolic profiles of red grapes: Industrial PhD Thesis. FOSS and DTU Chemical and Biochemical Engineering. Denmark, 2008. 71 p.
10. ISO/CIE 11664-4:2019(F) Colorimétrie – Partie 4: Espace chromatique L*a*b* CIE 1976. 9 p.

11. Isolation of a novel strain of *Aeromonas media* producing high levels of dopa-melanin and assessment of the photoprotective role of the melanin in bio-insecticide applications / X. Wan, H.M. Liu, Y. Liao [et al.] // *Journal of Applied Microbiology*. 2007, 103: 2533–2541. DOI: 10.1111/j.1365-2672.2007.03502.x.
12. *Ostrouhova E.V., Peskova I.V., Lutkova N.Yu.* Issledovanie sensoryh profilej belyh stolovyh vin iz vinograda sorta Muskat belyj // *Magarach. Vinogradarstvo i vinodelie*. 2015. № 4. S. 44–46.
13. *Poiana M.-A., Gergen I., Alexa E.* Establishing of chromatic and antioxidant characteristics of some red wines from minis vineyard // *Scientific study & Research*. 2007. V. 8 (3). P. 319–328.
14. Cvetovoj konverter onlajn so slajderami CIE LCh (JavaScript). URL: <https://cielab.xyz/colorconv>.

Статья принята к публикации 21.12.2021 / The article accepted for publication 21.12.2021.

Информация об авторах:

Евгений Дмитриевич Рожнов, доцент кафедры биотехнологии, кандидат технических наук
Марина Николаевна Школьникова, профессор кафедры технологии питания, доктор технических наук, доцент
Елена Александровна Кадрицкая, аспирант кафедры технологии питания
Лариса Анатольевна Кокорева, доцент кафедры технологии питания, кандидат технических наук
Екатерина Владимировна Крюкова, доцент кафедры технологии питания, кандидат технических наук

Information about the authors:

Evgeny Dmitrievich Rozhnov, Associate Professor at the Department of Biotechnology, Candidate of Technical Sciences
Marina Nikolaevna Shkolnikova, Professor at the Department of Nutrition Technology, Doctor of Technical Sciences, Associate Professor
Elena Alexandrovna Kadritskaya, Postgraduate Student at the Department of Food Technology
Larisa Anatolyevna Kokoreva, Associate Professor at the Department of Nutrition Technology, Candidate of Technical Sciences
Ekaterina Vladimirovna Kryukova, Associate Professor at the Department of Nutrition Technology, Candidate of Technical Sciences

