

Антонина Григорьевна Чернобровина^{1✉}, Наталия Евгеньевна Куликова²,
Наталия Николаевна Роева³

^{1,2,3}Российский биотехнологический университет, Москва, Россия

¹ag_61@list.ru

²nataliyakulikova67@mail.ru

³roeva@mgupp.ru

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАТУРАЛЬНОГО КРАСИТЕЛЯ ИЗ ВТОРИЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ВИНОГРАДА И ЛЕСНЫХ ЯГОД

Цель исследования – изучение возможности получения натурального красителя из вторичных продуктов переработки винограда и лесных ягод. Задачи: провести экстракцию красящих веществ при разных условиях в присутствии разных экстрагентов: вода дистиллированная, раствор соляной кислоты – 1 %, раствор лимонной кислоты – 2 %, спирт этиловый – 50 %, 2 % раствор лимонной кислоты в 50 % этиловом спирте; изучить влияние ферментно-тепловой обработки (при разных температурах экстрагирования 20 и 40 °С) на степень извлечения красящих веществ; провести анализ и оценку полученных данных. Объекты исследования – жом, полученный из 2 сортов винограда (Каберне-Совиньон и Рубин АЗОС) и 2 видов лесных ягод (черники и брусники), а также биокатализаторы пектоллитического и целлюлазного действия «Целлюлаза», «Пектиназа», «Пектацин» и VIAZYM® EXTRACT PREMIUM. Определение красящих веществ проводили фотометрическим методом анализа при длине волны 520 нм. Пересчет на содержание красящих веществ вели по цианидин-3-глюкозид хлориду для черники и брусники, по моногликозиду мальвидина для винограда. Наибольшее количество антоциановых красителей удалось экстрагировать из выжимок винограда сорта Рубин АЗОС и жома ягод черники раствором лимонной кислоты, растворенной в 50 % спирте. Экстракция красителей из выжимок ягод черники и винограда этого же сорта 1 % раствором соляной кислоты позволяет извлечь количество антоцианов, сопоставимых с экстракцией лимонной кислотой в 50 % спирте, но применение химически чистой соляной кислоты встречает трудности в обеспечении ею предприятий и требует дополнительных предосторожностей. Наименьшее количество красителей (более чем в 2 раза) экстрагируется из выжимок винограда сорта Каберне-Совиньон в присутствии тех же экстрагентов. Применение ферментных препаратов, обладающих комплексом активностей, позволил экстрагировать красящие вещества из вторичных продуктов переработки лесных ягод и выжимок винограда сорта Рубин в количествах, сопоставимых с результатами экстракцией лимонной кислотой в 50 % спирте. Длительность обработки (экстракции) ферментными препаратами при гидромодуле 1 : 10 составляла 2,0–2,5 ч при температуре 40 °С, что позволяет значительно сократить длительность извлечения красящих веществ из вторичных продуктов переработки ягодного сырья.

Ключевые слова: красящие вещества, экстракция, термообработка, выжимки винограда, жом ягод брусники и черники, ферментные препараты

Для цитирования: Чернобровина А.Г., Куликова Н.Е., Роева Н.Н. Изучение возможности получения натурального красителя из вторичных продуктов переработки винограда и лесных ягод // Вестник КрасГАУ. 2025. № 7. С. 287–298. DOI: 10.36718/1819-4036-2025-7-287-298.

Antonina Grigorievna Chernobrovina^{1✉}, Natalia Evgenievna Kulikova², Natalia Nikolaevna Roeva³^{1,2,3}Russian Biotechnology University, Moscow, Russia¹ag_61@list.ru²nataliyakulikova67@mail.ru³roeva@mgupp.ru

STUDYING THE POSSIBILITY OF OBTAINING NATURAL DYE FROM SECONDARY PRODUCTS OF GRAPES AND FOREST BERRIES PROCESSING

The aim of the study is to investigate the possibility of obtaining a natural dye from secondary products of grape and wild berry processing. Objectives: to extract dyes under different conditions in the presence of different extractants: distilled water, 1 % hydrochloric acid solution, 2 % citric acid solution, 50 % ethyl alcohol, 2 % citric acid solution in 50 % ethyl alcohol; to study the effect of enzymatic heat treatment (at different extraction temperatures of 20 and 40 °C) on the degree of extraction of dyes. To analyze and evaluate the obtained data. The objects of the study were pulp obtained from 2 grape varieties (Cabernet Sauvignon and Rubin AZOS) and 2 types of wild berries (blueberries and lingonberries), as well as pectolytic and cellulase biocatalysts cellulase, pectinase, pectoform and VIAZYM® EXTRACT PREMIUM. The determination of coloring agents was carried out by photometric analysis at a wavelength of 520 nm. The recalculation of the content of coloring agents was carried out by cyanidin-3-glucoside chloride for blueberries and lingonberries, by malvidin monoglycoside for grapes. The greatest amount of anthocyanin dyes was extracted from the pomace of Rubin AZOS grapes and the pulp of blueberries with a solution of citric acid dissolved in 50 % alcohol. Extraction of dyes from the pomace of blueberries and grapes of the same variety with a 1 % solution of hydrochloric acid allows extracting an amount of anthocyanins comparable to extraction with citric acid in 50 % alcohol, but the use of chemically pure hydrochloric acid encounters difficulties in providing it to enterprises and requires additional precautions. The smallest amount of dyes (more than 2 times) is extracted from the pomace of Cabernet Sauvignon grapes in the presence of the same extractants. The use of enzyme preparations with a complex of activities made it possible to extract coloring substances from secondary products of processing wild berries and pomace of Rubin grapes in quantities comparable to the results of extraction with citric acid in 50 % alcohol. The duration of processing (extraction) with enzyme preparations at a water module of 1:10 was 2.0–2.5 hours at a temperature of 40 °C, which allows for a significant reduction in the duration of extraction of coloring agents from secondary products of berry raw material processing.

Keywords: coloring agents, extraction, heat treatment, grape pomace, lingonberry and blueberry pulp, enzyme preparations

For citation: Chernobrovina AG, Kulikova NE, Roeva NN. Studying the possibility of obtaining natural dye from secondary products of grapes and forest berries processing. *Bulletin of KSAU*. 2025;(7):287-298. (In Russ.). DOI: 10.36718/1819-4036-2025-7-287-298.

Введение. Пищевые красители относятся к добавкам, служащим для сохранения или улучшения внешнего вида продукта. Основным требованием, предъявляемым к пищевым красителям, является их устойчивость в процессе хранения, нетоксичность и безвредность для человека. Большинство натуральных красителей таковыми и являются, так как они созданы самой природой и имеют «природную химическую формулу». Кроме того, в ходе эволюции человек, употребляя пищу растительного и животного происхождения, постепенно адаптировался к природным компонентам этой пищи, в том числе к веществам, придающим окраску ягодам, фруктам и растениям. У него создавались креп-

кие интуитивные связи между зрительным восприятием и процессом пищеварения.

Все чаще в технологиях производства пищевых продуктов производители стремятся использовать натуральные красители для придания продукту эстетически привлекательного вида [1, 2]. Хотя известно, что возможность использования тех или иных природных красителей в пищевой промышленности определена не только природой красящих пигментов, но и ограничена минимальной стабильностью их окраски при физических и химических воздействиях: при действии кислот и щелочей, кислорода воздуха, температуры, при микробиологическом воздействии, в процессе хранения продукта [2]. Применение же синтетических красите-

лей, обладающих технологическими преимуществами и более низкой себестоимостью, получают все большие ограничения в рецептурах пищевых продуктов по сравнению с натуральными в связи с тем, что продукты питания, подкрашенные синтетическими компонентами, могут нарушать нормальные функции органов и тканей, вызывать аллергические реакции, а также способствовать развитию тяжелых хронических заболеваний, а поэтому вредны для здоровья [2–4]. В связи с этим проблема изыскания и подбора натуральных красителей для придания специфической цветовой палитры пищевым продуктам, улучшающим их органолептические и потребительские свойства, в последнее время стала актуальной для исследователей и производителей [1–7].

Красящие вещества ягод винограда и вина привлекали исследователей значительно раньше, чем пигменты многих других ягод и растительного сырья в целом [8]. Красители являются неотъемлемой частью ягод, создаются растением в процессе распада хлорофилла и появляются к началу физиологической зрелости любых ягод, в т. ч. винограда. Белые сорта винограда имеют желтые и зеленые пигменты; черные сорта накапливают красные и фиолетовые красящие вещества. Эти вещества находятся в ягодах в виде сложной смеси химических соединений, которые относятся к группе полифенолов и представлены флавонами, ксантонами и антоцианами, способными растворяться в воде и спирте или ином растворителе. Многочисленные результаты исследований доказывают, что содержание красящих веществ в ягодах зависит от разных причин – вида и сорта ягод, степени их зрелости, агротехнических приемов выращивания и т. д. [9, 10].

В настоящее время, основываясь на научных разработках, производители стремятся к увеличению выпуска экологически чистых продуктов питания, которые пользуются высоким потребительским спросом. Для производства таких продуктов широко применяется растительное сырье, дикорастущие и садовые ягоды, в т. ч. новейшие высококачественные, устойчивые к филлоксеру, серой гнили, морозу сорта винограда, которые в меньшей степени подвержены различным заболеваниям, а значит – при его выращивании практически исключена обработка ядохимикатами, которые способны накапливаться преимущественно в оболочке ягод [9, 10]. Среди таких сортов можно выделить технический сорт винограда Рубин АЗОС, с легким пасленовым ароматом и

высоким технологическим запасом красящих веществ в кожце, среднепоздним сроком созревания и морозоустойчивостью до $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$, средней силой роста.

Чаще всего разнообразное плодово-ягодное сырье и, конечно, ягоды винограда используются для производства высококачественных соков, сухих и десертных вин, а образовавшиеся в больших количествах, быстро портящиеся отходы производства отправляются на утилизацию или используются в производстве комбинированных кормов для животных. Ряд исследователей отмечают, что переработка съедобных ягод для получения природных красителей в промышленном масштабе часто лишена смысла, поскольку эти плоды могут быть напрямую использованы в питании, комплексно переработаны в джемы, варенье, компоты, кроме этого, ягоды находят свое применение в различных отраслях пищевых производств: так, они широко применяются при производстве молочных продуктов (йогурты, творожки), безалкогольных и алкогольных напитков (морсов, соков, вина), а также находят применение в кондитерской промышленности для придания сбалансированного и привлекательного цвета и аромата готового пищевого продукта [11]. Вторичные продукты переработки ягод (приблизительно около 30 % от массы перерабатываемых ягод – это нерастворимые компоненты ягод – оболочка, семена и некоторая часть мякоти), являясь отходами производства, могут вызывать повышенный технологический интерес, так как это дополнительный пищевой ресурс, который может быть использован для получения экстрактов натуральных пищевых красителей. Красители, получаемые из выжимок винограда Рубин и лесных ягод, не содержат в своем составе опасных для здоровья веществ из-за агротехнических условий выращивания ягод винограда и особенностей произрастания дикоросов в экологически чистых лесных массивах, а поэтому они безвредны. Применение таких красителей при производстве продуктов питания способствует повышению пищевой и биологической ценности этих продуктов, поскольку красители содержат в своем составе ценнейшие природные фитогенные компоненты, такие как витамины, органические кислоты, полифенольные вещества, в т. ч. антоцианы.

Использование антоциановых красителей, получаемых из отходов переработки ягод – ягодного шрота, не ограничивается только техническим применением их для окрашивания.

Антоцианы обладают физиологической и биологической активностью, благодаря чему применение таких красителей может предотвращать порчу пищевых продуктов. Также они обладают Р-витаминной активностью, благодаря чему оказывают положительное влияние на здоровье человека, способствуют увеличению упругости кровеносных сосудов, укрепляют их стенки и нормализуют нарушенную проницаемость капилляров, способствуют накоплению витамина С [9]. Получены многочисленные свидетельства противолучевого, спазмолитического, антиоксидантного, противовоспалительного, ранозаживляющего и других эффектов действия антоцианов, основанных на их свойствах гасить цепные свободнорадикальные реакции, снижать активность окислительных ферментов и уменьшать концентрацию пероксидных липидов в плазме крови [9–11].

Известно, что на выход экстрагируемых компонентов сырья значительное влияние оказывает переподготовка сырья, предшествующая самому процессу экстракции [2, 8–12]. Установлено, что дробление и гранулирование, ультразвуковая обработка сырья и воздействие электрическим током или ионизирующим излучением, вибрация и действие высоких или низких температур и другое оказывают положительный эффект на выход экстрагируемого красителя [13, 14]. Изучая факторы, влияющие на выход экстрагируемых веществ под действием различных экстрагентов и условий проведения экстракции, ряд авторов установили эффективность применения различных органических и неорганических кислот для создания определенного значения pH среды экстрагента. Кроме того, имеются исследования, свидетельствующие об эффективном применении этилового и метилового спирта при различных методах экстракции, использование которых позволило максимально сохранить и извлечь натуральные красители из растительного сырья, в т. ч. виноградных и ягодных выжимок, содержащих большое количество красителей, имеющих окраску от красного до темного синего [7, 8, 10]. Поэтому выбор природы экстрагентов и условий обработки вторичных продуктов переработки ягод винограда, дикоросов черники и брусники с целью успешного и эффективного процесса извлечения красителя, не нарушая его стабильность и деградацию, является предметом наших исследований.

Цель исследований – изучение возможности получения натурального красителя из вторичных продуктов переработки лесных ягод и выжимок винограда технического сорта Рубин АЗОС.

Задачи: провести экстракцию красящих веществ различными методами в присутствии разных экстрагентов: вода дистиллированная, раствор соляной кислоты – 1 %, раствор лимонной кислоты – 2 %, спирт этиловый – 50 %, 2 % раствор лимонной кислоты в 50 % этиловом спирте; изучить влияние ферментно-тепловой обработки и условий экстракции (при разных температурах экстрагирования 20 и 40 °С) на степень извлечения красящих веществ; провести аналитическую оценку полученных данных.

Объекты и методы. Объектами исследований был жом, полученный из 2 сортов винограда: Каберне-Совиньон и Рубин АЗОС и 2 видов лесных ягод (черники и брусники), а также биокатализаторы с комплексом ферментативных систем пектолитического и целлюлазного действия «Целлюлаза», «Пектиназа», «Пектазим» и VIAZYM® EXTRACT PREMIUM.

Антоциановые красители из окрашенных выжимок получают путем экстракции различными растворителями [2, 8, 10]. Применяли несколько способов извлечения красящих веществ из выжимок. Эти способы отличаются друг от друга применяемыми растворителями и условиями экстракции. В настоящее время для промышленного производства красителя из выжимок предусмотрены способы экстракции раствором сернистого ангидрида или 1 % раствором химически чистой соляной кислоты. Однако эти способы требуют дополнительных предосторожностей с точки зрения техники безопасности, а красители, полученные такими методами экстракции, для применения в пищевой промышленности требуют дополнительной обработки для удаления экстрагента.

Большой интерес вызывают исследования по определению возможностей получения натурального пищевого красителя с применением таких экстрагентов, которые можно использовать в пищевой промышленности без удаления. В качестве объекта исследования для проведения сравнительного анализа при получении красящих веществ из ягод винограда был получен и высушен жом в естественных условиях после прессования из 2 сортов винограда: европейского сорта Каберне-Совиньон и Рубин АЗОС и 2 видов лесных ягод (черники и брусники).

Экстракция красящих веществ из выжимки проводится следующими реактивами:

- вода дистиллированная;
- раствор соляной кислоты – 1 %;
- раствор лимонной кислоты – 2 %;
- спирт этиловый – 50 %;
- 2 % раствор лимонной кислоты в 50 % этиловом спирте.

Экстракцию красящих веществ проводили двумя методами:

– *Метод многократной экстракции.* Взвешенные на аналитических весах навески исследуемых объектов заливали 50 мл вышеперечисленными растворами экстрагентов и оставляли в закрытых колбах в холодильнике на 2–3 сут. По истечении времени образцы отфильтровывали на складчатом фильтре. В полученных ягодных экстрактах красителя определяли количество красящих веществ при эффективной длине волны, выбранной экспериментально. Оставшееся растительное сырье повторно заливали 50 мл раствора реактивов для повторной экстракции, оставляли в закрытых колбах в холодильнике на 2–3 сут. При необходимости (если сырье не обесцветилось) проводили третью и четвертую экстракции.

– *Ускоренная методика по количественному извлечению антоцианов методом растирания растительного сырья.* Взвешенные на аналитических весах навески исследуемого ягодного сырья растирали в ступке под слоем приготовленных растворов, которыми проводили экстракцию красителей, затем постепенно собирали окрашенный экстракт и фильтровали его через бумажный фильтр в мерную колбу. Растирание продолжали до тех пор, пока раствор не обесцветится. Полученный экстракт фильтровали через складчатый фильтр, доливали объем в мерной колбе до метки необходимым количеством раствора, в котором проводили экстракцию красящих веществ. Затем определяли количество экстрагируемых красителей. В работе исследования проводились в 2–3 повторностях. Суммарное содержание красящих веществ оп-

ределяли спектрофотометрическим методом [1]. Метод основан на специфическом для антоциановых красителей изменении поглощения в зависимости от значений pH раствора. Преобладающее содержание красящих веществ для ягод черники и брусники приходится на моносахарид глюкозы: цианидин 3-глюкозид и мальвидин-3-глюкозид для ягод винограда. Учитывая незначительное различие в величинах молярной адсорбции индивидуальных антоцианов, суммарную концентрацию антоциановых пигментов определяли относительно одного из них, цианидин-3-глюкозида ($\epsilon = 26900$).

Кроме метода многократной экстракции и ускоренной методики извлечения красящих веществ из жомов лесных ягод и винограда сорта Рубин АЗОС изучали степень извлечения красящих веществ при обработке вторичных продуктов переработки некоторыми ферментными препаратами с набором ферментативных систем пектолитического и целлюлазного действия. Для экстракции применяли следующие ферментные препараты: «Целлюлаза» – фермент комплексного целлюлолитического действия, катализирует гидролиз бета(1,4)-гликозидных связей в целлюлозе, расщепляет молекулу целлюлозы на моносахариды (простые сахара), такие как бета-глюкоза, или более короткие полисахариды и олигосахариды; «Пектиназа» – содержит комплекс пектолитических ферментов (эндо- α 1,4-полигалактуроназу, экзо- α 1,4-полигалактуроназу), катализирует гидролиз внутренних 1-4-связанных α -D-галактуронозидных связей в основной цепи полигалактуронатов и пектиновых субстратов, оба препарата разработаны концерном «Микробиопром» (Россия); «Пектазим» – ферментный препарат на основе пектиназы, полученной ферментацией штамма микроорганизмов *Aspergillus niger* для гидролиза пектина клеточных стенок во фруктах, плодах, ягодах и другом растительном сырье (производитель ООО «Фермент» и Viazym® extract premium); препарат разработан фирмой компании MARTIN VIALATTE, Франция.

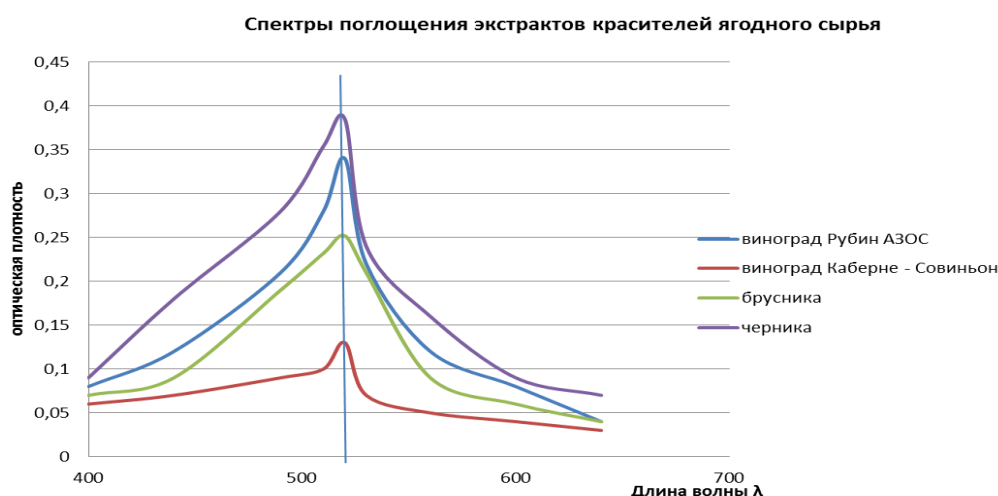
Таблица 1

Характеристика ферментных препаратов Characteristics of enzyme preparations

Ферментный препарат	Пектиназная активность, ед /мл	Целлюлазная активность, ед /мл
Пектиназа	50600	4252
Пектазим	50000	10000
Целлюлаза	4400	20000
Viazym® extract premium	40600	90000

Результаты и их обсуждение. Известными способами извлечения натуральных красящих веществ из различного растительного сырья и вторичных продуктов переработки является экстракция различными экстрагентами [2, 8]. При этом получаемый краситель может содержать различные примеси, такие как минеральные вещества, углеводы, танины. Специфического экстрагента для извлечения красящих веществ из всех видов сырья не существует, но, согласно литературным данным, наилучшими растворителями антоциановых красителей являются растворы метанола, содержащие органические кислоты [2, 10, 11]. Однако в условиях пищевых производств использование такого ядовитого растворителя, как метанол, невозможно. Поэтому в практике получили широкое распространение вода и этиловый спирт в сочетании с добавками кислот для регулирования кислотности среды. Известно, что на выход красящих веществ значительное влияние оказывает и ряд факторов, таких как степень измельчения сырья, применяемый растворитель, температура экстракции и время экстрагирования, поэтому на начальном этапе проводили изучение влияния природы растворителя на экстракцию красящих веществ из измельченных выжимок винограда Рубин АЗОС, Каберне-Совиньон и брусничного и черничного жома, которые являются отходами при производстве различных напитков, а также при получении сухого виноматериала. Измельченный жом 2 сортов винограда и дикорастущих ягод экстрагировали при одних и тех же условиях в присутствии разных раство-

рителей двумя методами – методом многократной экстракции и методом растирания растительного сырья. Полученные растворы красителей из каждого вида сырья при экстракции разными методами и разными экстрагентами отличались интенсивностью окраски. Известно, что экстракты, выделенные из садовых и дикорастущих ягод, а также продуктов переработки растительного сырья, даже одного и того же вида, но разной степени зрелости и разного сорта, представляют собой смесь антоцианов с различным строением флавилиевых основ, а следовательно, и с возможными различиями положения максимумов абсорбции. Поэтому в работе снимали спектры поглощения экстрактов красителей, выделенных из жома культивированных сортов винограда и дикорастущего доступного ягодного сырья, черники и брусники. Для этого визуальным методом среди полученных образцов определили наиболее окрашенные в характерный для каждого вида ягод цвет красители. Таковыми оказались образцы красителей, которые были получены экстракцией лимонной кислотой в 50 % спирте. Затем, изменяя длину волны в видимой области спектра (400–700 нм), измеряли оптическую плотность красителей всех видов ягод и опытным путем выбирали эффективные длины волн для их количественного определения. На основании полученных данных были построены графические зависимости – спектры поглощения антоцианов для каждого вида красителя, которые представлены на рисунке.



Спектры поглощения экстрактов красителей винограда Рубин (1),
Каберне-Совиньон (2), брусники (3), черники (4)

Absorption spectra of extracts of dyes of grapes Rubин (1), Sauvignon (2), lingonberries (3), blueberries (4)

Из представленных данных видно, что независимо от сорта винограда и ягодного сырья максимум поглощения наблюдается при одной и той же длине волны (520 нм), поэтому определение содержания красителей в исследуемых объектах проводили при данной длине волны.

Наибольшим значением оптической плотности обладает экстракт антоцианов, выделенных из жомы черники. Данные исследований по влиянию экстрагентов и методов экстракции на количество извлекаемых красителей представлены в таблице 2.

Таблица 2

Влияние экстрагента и метода экстракции на количество извлекаемых красящих веществ из сухой выжимки

The effect of the extractant and extraction method on the amount of extracted coloring substances from dry pomace

Экстрагент	Количество красящих веществ, извлекаемых из 1 г сухой выжимки, мг/г							
	Рубин АЗОС		Каберне-Совиньон		Брусника		Черника	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Вода дистиллированная	9,5	8,2	4,3	3,0	6,3	4,8	12,1	10,6
Кислота соляная 1 %	32,5	30,1	13,5	12,1	23,4	20,4	41,7	37,8
Кислота лимонная 2 %	23,2	20,1	9,5	6,8	15,4	11,8	30,6	25,8
Спирт этиловый 50 %	33,9	30,4	14,2	10,8	25,6	21,8	39,9	35,1
Раствор лимонной кислоты в 50 % спирте	35,0	32,1	14,8	11,2	26,2	22,2	41,1	36,9

Примечание: 1 – метод многократной экстракции; 2 – метод растирания растительного сырья.

Как видно из данных таблицы 2, эффективность экстрагирования во многом зависит от способа экстрагирования, так, методом многократной экстракции получено большее количество извлекаемых красящих веществ из сухого жома всех видов ягод (более 10 %), чем методом растирания растительного сырья. Вид сырья, безусловно, сказывается на количестве извлекаемых красителей: выжимка сорта Рубин АЗОС содержит красящих веществ на 40–45 % больше, чем выжимка другого сорта – винограда Каберне-Совиньон, а количество извлекаемых красящих веществ из жома ягод черники в 2 раза больше, чем из ягод брусники, даже при экстрагировании водой. Полученные результаты исследований доказывают целесообразность использования жома ягод черники и брусники, а также виноградной выжимки сорта Рубин АЗОС с высоким содержанием красящих веществ в коже для получения натурального пищевого красителя. Действительно, данные, полученные в результате исследований, подтверждают, что наибольшее количество антоциановых красителей удалось экстрагировать раствором лимонной кислоты, растворенной в 50 % спирте. Известно, что при экстракции антоцианов для исключения их потерь необходимо использовать кислую среду, способствующую переводу всех

форм антоцианов в самую устойчивую флавиловую форму. Из водных растворов кислот наилучший результат был получен при суточной экстракции выжимки 1 % раствором соляной кислоты. Это всего на 9 % меньше, чем при экстракции раствором лимонной кислоты в спирте. Такой метод экстракции может быть рекомендован для производства, так как позволяет извлечь достаточно большое количество антоцианов, но применение химически чистой соляной кислоты встречает трудности в обеспечении ею предприятий и требует дополнительных предосторожностей с точки зрения техники безопасности. При суточной экстракции красящих веществ водным раствором 2 % лимонной кислоты красящих веществ удалось извлечь на 37 % меньше, чем при экстракции спиртовым раствором 2 % лимонной кислоты, и на 30 % меньше, чем при экстракции водным раствором 1 % соляной кислоты. Однако этот метод дешевле спиртовой экстракции и более приемлемый с точки зрения техники безопасности. Также к положительным качествам такого экстрагента можно отнести то, что лимонная кислота является пищевой, и поэтому полученные красители могут быть использованы в рецептурах пищевых продуктов без дополнительной его обработки, которая является обязательной для

удаления экстрагента. К недостаткам такой экстракции можно отнести несколько меньшее количество красящих веществ в экстракте. При экстракции виноградной выжимки дистиллированной водой в раствор переходит красящих веществ на 50–60 % меньше, чем при использовании вышеуказанных экстрагентов. Для производства красителей такой метод экстракции не эффективен, а значит, не пригоден.

Среди современных технологий экстракции антоциановых красителей из растительного сырья особое внимание уделяют ферментативному биокатализу, который имеет целый ряд преимуществ по сравнению с традиционными методами экстракции, таких как увеличение степени извлечения экстрагируемых компонентов из обрабатываемого сырья и уменьшение длительности процесса экстрагирования. Кроме этого, ферментативная обработка растительного сырья не подразумевает применение химических реагентов, а поэтому получаемые натуральные экстракты красителей экологичны и характеризуются высокими качественными показателями за счет более глубокого расщепления клеточной ткани при ферментативном гидролизе, а поэтому способствует более высокому выходу природных компонентов, в т. ч. антоциановых красителей.

Поскольку антоцианы отличаются высокой степенью деградации при изменении многих факторов, таких как pH и температура, действие света и окислителей, солей металлов и осаждающих агентов, можно отметить многогранный вклад исследователей, направленный прежде всего на усовершенствование технологий выделения антоцианов из растительного сырья и их максимальное сохранение, дальнейшее использование которых позволит создать безопасные пищевые продукты, обладающие функциональными свойствами. Каждый технологический процесс требует изучения влияния критического фактора и его оптимизации для эффективного выделения природного красителя. Применение ферментных препаратов при получении красителей не является исключением, а требует изучения и подбора оптимальных параметров, которые влияют на эффективность процесса в целом.

Имеются исследования, свидетельствующие об эффективном использовании ферментных препаратов (при оптимальных, выбранных экс-

периментально, условиях) для увеличения экстракции красящих веществ, увеличения выхода витаминов, органических кислот и биологически активных веществ за счет биodeградации структурных компонентов клеточной стенки. Установлено увеличение выхода антоцианов – красящих веществ ягодного жома при действии ферментных препаратов на мезгу ягод, поскольку уменьшается количество и прочность связей пигмента с полимерным комплексом покровной ткани, тем самым обеспечивается доступ к нему экстрагента, поэтому антоциановые вещества легко переходят в ферментативный гидролизат красителя [1, 8, 10]. Доказана эффективность предварительной ферментации дикорастущих и садовых ягод для получения антоцианового красителя: выход антоцианов при обработке увеличивался на 25 %, а качество и стойкость соответствовали высоким показателям, что позволило рекомендовать концентраты красителей в качестве ингредиента-полуфабриката при производстве продуктов питания [1, 11].

Поэтому следующим этапом наших исследований было изучение влияния ферментных препаратов на извлечение красящих веществ из измельченного жома ягод черники, брусники и выжимок винограда сорта Рубин АЗОС. Концентрацию ферментных препаратов выбирали, основываясь на рекомендациях фирм-производителей по применению ферментных препаратов и на практически полученных результатах анализа при обработке плодово-ягодного сырья [1–3, 7] – 0,01 % к массе перерабатываемого сырья при гидромодуле 1 : 10. С учетом установленного исследователями фактического влияния высокой температуры на изменение состояния процианидинового комплекса выжимок винограда [11, 12] проводили экстракцию измельченного ягодного сырья при разных температурных режимах. После внесения ферментных препаратов смесь термостатировали при температурах 20 и 40 °С, периодически перемешивая. Длительность обработки составляла 1,5–2,0 ч. После гидролиза вторичных продуктов переработки винограда и дикоросов брусники и черники определяли содержание красителей в полученном экстракте. Данные по содержанию красящих веществ в ферментативном гидролизате из жома каждого вида ягод представлены в таблице 3.

Содержание красящих веществ, извлекаемых под действием ферментных препаратов из выжимок винограда Рубин АЗОС и жома лесных ягод
The content of coloring substances extracted under the action of enzyme preparations from grape pomace Ruby AZOS and pulp of wild berries

Экстрагент	Количество красящих веществ, извлекаемых из 1 г сухой выжимки, мг/г					
	винограда Рубин АЗОС		черники		брусники	
	при t 20 °C	при t 40 °C	при t 20 °C	при t 40 °C	при t 20 °C	при t 40 °C
Пектиназа	8,4	24,5	11,2	28,2	7,7	24,1
Viazym® extract premium	8,9	28,5	11,9	39,2	8,1	25,2
Целлюлаза	6,8	22,0	7,2	27,8	5,2	21,8
Пектазим	18,7	30,5	17,4	36,6	7,8	22,8

Анализ проведенных исследований показывает, что применение ферментных препаратов для экстракции красителя из водных растворов шрота лесных ягод и выжимок винограда действительно увеличивает выход красящих веществ в получаемый продукт-полуфабрикат по сравнению с их экстракцией водой. Кроме того, температура оказывает значительное влияние на активность ферментных препаратов, которая выражается в увеличении количества экстрагируемых веществ. Так, увеличение температуры экстракции с 20 до 40 °C увеличило выход красящих веществ в 2,5–4,0 раза при обработке всеми применяемыми биокатализаторами. Применение ферментно-тепловой обработки позволяет получить из жома лесных ягод и винограда красящие вещества в количествах, сопоставимых с экстракцией кислотами. В среднем показатель содержания красящих веществ чуть меньше, чем при экстракции при прочих равных условиях: 1 % раствором соляной кислоты и 2 % раствором лимонной кислоты. Кроме этого следует отметить сокращение длительности обработки (экстракции) до 2,5 ч при ферментно-тепловой обработке (при температуре 40 °C). Краситель, полученный из вторичных продуктов переработки лесных ягод и выжимок винограда методом ферментативного гидролиза, отличался высоким содержанием антоциановых пигментов и не требовал предварительного удаления экстрагента. Поскольку ферментные препараты добавляются в минимальных количествах и их инактивируют при краткосрочном нагревании экстрактов красителя до температуры 80 °C, краситель безопасен и сохраняет в своем составе ценные природные ингредиенты каждого вида ягодного сырья, следовательно, ему свойственны мощные антиокси-

дантные и противовоспалительные свойства, и поэтому каждый краситель может быть рекомендован для применения в рецептурах продуктов питания функционального назначения.

Заключение. Методом спектрофотометрического анализа установлено, что максимум поглощения каждого исследуемого красителя наблюдался при одной и той же длине волны (520 нм) независимо от сорта винограда и ягодного сырья, объясняется это наличием однотипных антоциановых красителей, поэтому определение содержания красителей в исследуемых объектах проводили при установленной экспериментально эффективной длине волны 520 нм. Наибольшим значением оптической плотности обладал экстракт антоцианов, выделенных из жома черники, минимальным – из жома винограда сорта Каберне-Совиньон.

Применение метода многократной экстракции сухого жома ягодного сырья позволило получить большее количество извлекаемых красящих веществ в экстракты красителей всех видов ягод (более 10 %), чем при применении метода растирания растительного сырья, поэтому он является более эффективным и менее трудоемким, хотя более длительным.

Продукты вторичной переработки лесных ягод брусники, черники и винограда сорта Рубин АЗОС являются перспективным сырьем для производства натурального пищевого красителя благодаря высокому технологическому запасу красящих веществ в оболочке этих ягод.

Применение раствора лимонной кислоты, растворенной в 50 % спирте, для обработки продуктов вторичной переработки ягодного сырья позволило экстрагировать наибольшее ко-

личество красителей из жома ягод черники, брусники и винограда.

Применение ферментных препаратов при производстве красителя из жома исследуемых ягод наиболее эффективно, так как их использование позволяет извлекать из вторичных про-

дуктов переработки лесных ягод и виноградной выжимки красящие вещества в количествах, сопоставимых с кислотной экстракцией, при этом позволяет сократить длительность экстракции в 10–12 раз, а также избежать коррозии оборудования.

Список источников

1. Чернобровина А.Г., Куликова Н.Е., Роева Н.Н., и др. Содержание, состав и термостабильность антоцианового красителя, полученного из ягодного сырья // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. 2022. № 2 (222). С. 72–85. DOI: 10.37102/0869-7698_2022_222_02_6. EDN: FJCMRI.
2. Панасюк А.Л., Кузьмина Е.И., Егорова О.С. Производство и применение натуральных антоциановых пищевых красителей (обзор) // Пищевая промышленность. 2021. № 10. С. 13–19. DOI: 10.52653/PPI.2021.10.10.017. EDN: FQLNGD.
3. Teixeira N., Mateus N., Freitas V., et al. Wine industry by-product: Full polyphenolic characterization of grape stalks // Food Chemistry. 2018. Vol. 268. P. 110–117. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.06.070.
4. Freitas L.C., Barbosa J.R., Costa A.L., et al. From waste to sustainable industry: How can agro-industrial wastes help in the development of new products // Resources, Conservation and Recycling. 2021. Vol. 169. P. 105466. DOI: 10.1016/j.resconrec.2021.105466.
5. Kalli E., Lappa I., Bouchagier P., et al. Novel application and industrial exploitation of winery by-products // Bioresources and Bioprocessing. 2018. Vol. 5, № 1. P. 1–21. DOI: 10.1186/s40643-018-0232.
6. Sinrod A.J., Bhattacharya M., Paviani B., et al. A second life for wine grapes: Discovering potentially bioactive oligosaccharides and phenolics in chardonnay marc and its processing fractions // LWT. 2021. Vol. 144. P. 111–192. DOI: 10.1016/j.lwt.2021.111192.
7. Rivera O.M., Leos M.D., Solis V.E., et al. Recent trends on the valorization of winemaking industry wastes // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 2021. Vol. 27. P. 100415. DOI: 10.1016/j.cogsc.2020.100415.
8. Ероховец В.А. Выделение пищевых красителей из виноградных выжимок красных сортов. В сб.: Всероссийская студенческая научно-практическая конференция «Научное обеспечение сельского хозяйства горных и предгорных территорий». Владикавказ, 2020. С. 349–351. EDN: HWNQGY.
9. Юдина Р.С., Гордеева Е.И., Шоева О.Ю., и др. Антоцианы как компоненты функционального питания // Вавиловский журнал генетики и селекции. 2021. Т. 25, № 2. С. 178–189. DOI: 10.18699/VJ21.022.
10. Гугучкина Т.И., Лепешкина С.В., Попов В.П. Технологические аспекты получения и применения натуральных красителей // Плодоводство и виноградарство Юга России. 2021. № 71. С. 266–277. DOI: 10.30679/2219-5335-2021-5-71-266-277. EDN: ROZZZR.
11. Дрофичева Н.В. Использование вторичного сырья переработки винограда в технологии производства функциональных продуктов питания // Плодоводство и виноградарство Юга России. 2021. № 69. С. 326–336. DOI: 10.30679/2219-5335-2021-3-69-326-336. EDN: QRYHSZ.
12. Тарова, З.Н., Дубровский, М.А., Дворецкий, Д.С., и др. Клоновые подвои яблони как сырье для получения пищевых антоциановых красителей // Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности АПК – продукты здорового питания. 2022. № 2. С. 171–178. DOI: 10.24412/2311-6447-2022-2-171-178. EDN: WALSYG.
13. Калинина И.В., Фаткуллин Р.И. Применение эффектов ультразвукового кавитационного воздействия как фактора интенсификации извлечения функциональных ингредиентов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Пищевые и биотехнологии». 2016. Т. 4, № 1. С. 64–70. DOI: 10.14529/food160108. EDN: VOWHQJ.

14. Подолина Е.А., Ханина М.А., Рудаков О.Б. и др. Ультразвуковая экстракция и УФ-спектрофотометрическое определение суммы флавоноидов и дубильных веществ в надземной части василька синего // Вестник ВГУ. Серия «Химия. Биология. Фармация». 2018. № 2. С. 28–35. DOI: 10.14529/food160108. EDN: XUWIGT.

References

1. Chernobrovina AG, Kulikova NE, Roeva NN, et al. Content, composition and thermal stability of anthocyanin dye obtained from berry raw materials. *Vestnik Dal'nevostochnogo otdeleniya Rossijskoj akademii nauk*. 2022;2:72-85. (In Russ.). DOI: 10.37102/0869-7698/2022.222.02.06. EDN: FJCMRI.
2. Panasyuk AL, Kuz'mina EI, Yegorova OS. Production and use of natural anthocyanin food colors (review). *Pishchevaya promyshlennost'*. 2021;(10):13-19. (In Russ.). DOI: 10.52653/PPI.2021.10.10.017. EDN: FQLNGD.
3. Teixeira N, Mateus N, Freitas V, et al. Wine industry by-product: Full polyphenolic characterization of grape stalks. *Food Chemistry*. 2018; 268:110-117. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.06.070.
4. Freitas LC, Barbosa JR, Costa AL, et al. From waste to sustainable industry: How can agro-industrial wastes help in the development of new products. *Resources, Conservation and Recycling*. 2021; 169:105466. DOI: 10.1016/j.resconrec.2021.105466.
5. Kalli E, Lappa I, Bouchagier P, et al. Novel application and industrial exploitation of winery by-products. *Bioresources and Bioprocessing*. 2018;5(1):1-21. DOI: 10.1186/s40643-018-0232.
6. Sinrod AJ, Bhattacharya M, Paviani B, et al. A second life for wine grapes: Discovering potentially bioactive oligosaccharides and phenolics in chardonnay marc and its processing fractions. *LWT*. 2021;144:111-192. DOI: 10.1016/j.lwt.2021.111192.
7. Rivera OM, Leos MD, Solis VE, et al. Recent trends on the valorization of winemaking industry wastes. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2021;27:100415. DOI: 10.1016/j.cogsc.2020.100415.
8. Erohovec VA. Vydelenie pishchevyh krasitelej iz vinogradnyh vyzhimok krasnyh sortov. In: *Vserossijskaya studencheskaya nauchno-prakticheskaya konferenciya «Nauchnoe obespechenie sel'skogo hozyajstva gornyh i predgornyh territorij» 2020*. Vladikavkaz, 2020. P. 349–351. EDN: HWNQGY9.
9. Yudina RS, Gordeeva EI, Shoeva OYu et al. Anthocyanins as components of functional nutrition // *Vavilov Journal of Genetics and Breeding*. 2021; 25(2):178-189. DOI: 10.18699/VJ21.022.
10. Guguchkina TI, Lepeshkina SV, Popov VP, et al. Technological aspects of obtaining and using natural dyes. *Plodovodstvo i vinogradarstvo Yuga Rossii*. 2021;(71):266-277. (In Russ.). DOI 10.30679/2219-5335-2021-5-71-266-277.
11. Droficheva NV. Ispol'zovaniye vtorichnogo syr'ya pererabotki vinograda v tekhnologii proizvodstva funktsional'nykh produktov pitaniya. *Plodovodstvo i vinogradarstvo Yuga Rossii*. 2021;69:326-336. (In Russ.). DOI: 10.30679/2219-5335-2021-3-69-326-336. EDN: QRYHSZ.
12. Tarova ZN, Dubrovskij MA, Dvoreckij DS, et al. Clonal apple rootstocks as raw materials for obtaining anthocyanin dyes. *Plodovodstvo, semenovodstvo, introduktsiya drevesnykh rasteniy. Tekhnologii pishchevoj i pererabatyvayushchej promyshlennosti APK – produkty zdorovogo pitaniya*. 2021;24:143-146. (In Russ.). DOI: 10.52653/PPI.2021.10.10.017. EDN: WALSYG.
13. Kalinina IV, Fatkullin RI. Application of ultrasonic cavitation effects as a factor in intensifying the extraction of functional ingredients. *Tekhnologii pishchevoj i pererabatyvayushchej promyshlennosti APK–produkty zdorovogo pitaniya*. 2016;4(1):64-70. (In Russ.). DOI: 10.14529/food160108. EDN: VOWHQJ.
14. Podolina EA, Khanina MA, Rudakov OB, et al. Ultrasonic extraction and UV spectrophotometric determination of the amount of flavonoids and tanning agents in the above-ground part of bluebottle. *Vestnik VGU. Seriya «Himiya. Biologiya. Farmaciya»*. 2018;(2):28-35. (In Russ.). DOI: 10.14529/food160108. EDN: XUWIGT.

Информация об авторах:

Антонина Григорьевна Чернобровина¹, доцент кафедры химии и экотоксикологии, кандидат технических наук

Наталия Евгеньевна Куликова², доцент кафедры химии и экотоксикологии, кандидат технических наук, доцент

Наталия Николаевна Роева³, заведующая кафедрой химии и экотоксикологии, доктор химических наук, профессор

Information about the authors:

Antonina Grigorievna Chernobrovina¹, Associate Professor at the Department of Chemistry and Ecotoxicology, Candidate of Technical Sciences

Natalia Evgenievna Kulikova², Associate Professor at the Department of Chemistry and Ecotoxicology, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Natalia Nikolaevna Roeva³, Head of the Department of Chemistry and Ecotoxicology, Doctor of Chemical Sciences, Professor

