

УДК [633.86 : 635.076] : 637.52

**Л.В. Молоканова**, канд. техн. наук

**А.А. Квасніков**, канд. техн. наук

Донецький національний університет економіки і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського,  
м. Донецьк, Україна

### **ХАРАКТЕРИСТИКА НАТУРАЛЬНИХ БАРВНИКІВ З КИЗИЛУ І ТЕРНУ ДЛЯ КОВБАСНОГО ВИРОБНИЦТВА**

**Л.В. Молоканова**, канд. техн. наук

**А.А. Квасніков**, канд. техн. наук

Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского,  
г. Донецк, Украина

### **ХАРАКТЕРИСТИКА НАТУРАЛЬНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ КИЗИЛА И ТЁРНА ДЛЯ КОЛБАСНОГО ПРОИЗВОДСТВА**

**Liliia Molokanova**, PhD in Technical Sciences

**Andrii Kvasnikov**, PhD in Technical Sciences

Donetsk National University of Economics and Trade named after Mykhayilo Tugan-Baranovsky, Donetsk, Ukraine

### **CHARACTERISTICS OF NATURAL DYES FROM DOGWOOD AND BLACKTHORN FOR SAUSAGE MANUFACTURING**

*Наведено результати досліджень щодо технологічних характеристик натуральних барвників з кизилу і терну як рецептурних і функціональних інгредієнтів, що формують типовий рожевий колір варених ковбас. Визначено вплив на колір барвників рН середовища та способу оброблення сировини (сушка, заморожування ягід). Встановлено фракційний склад екстрактів барвників з кизилу і терну та ступінь відновлюваності сухих барвників. Наведено рекомендації стосовно розчинників для вилучення барвних речовин з ягід та умов введення сухих барвників у ковбасний фарш.*

**Ключові слова:** барвник, кизил, терен, рН середовища, спектр, фракційний склад, відновлюваність.

*Приведены результаты исследований технологических характеристик натуральных красителей из кизила и тёрна как рецептурных и функциональных ингредиентов, формирующих типичный розовый цвет варёных колбас. Исследовано влияние на цвет красителей рН среды и способа обработки сырья (сушка, замораживание ягод). Установлен фракционный состав экстрактов красителей из кизила и тёрна и степень восстанавливаемости сухих*

красителей. Даны рекомендации касательно растворителей для извлечения красящих веществ из ягод и условий введения сухих красителей в колбасный фарш.

**Ключевые слова:** краситель, кизил, тёрн, рН среда, спектр, фракционный состав, восстанавливаемость.

*The results of studies of technological characteristics of natural dyes of dogwood and blackthorn as prescription and functional ingredients, forming the typical pink color of cooked sausages. The effect on the color of dyes by pH and a method for processing raw (drying, freezing berries). The fractional composition of the dye's extracts from dogwood and blackthorn and the degree of recoverability of dry dyes are installed. Recommendations concerning solvents for extraction of colorants from berries, the conditions of the introduction of dyes in sausage meat are submitted.*

**Key words:** dye, dogwood, blackthorn, pH environment spectrum, fractional composition, recoverability.

**Постановка проблеми.** Формування кольору варених ковбас на сьогодні ще й досі вирішується використанням нітриту натрію, який разом із властивістю утворювати нітрозопігменти, що саме і формує типовий рожевий колір ковбас, є токсичною речовиною [1].

Вилучення з рецептури ковбасних виробів нітриту натрію приводить до необхідності застосування барвників червоної і червоно-фіолетової гами. На практиці ця проблема і вирішується таким способом, але застосовувані барвники є синтетичними і згідно з нормативними документами не можуть використовуватися у ковбасному виробництві [2]. У зв'язку з цим постає необхідність застосування натуральних барвників, які повністю виключають токсикологічне навантаження на готовий продукт і при цьому характеризуються певними технологічними властивостями стосовно ковбасного виробництва.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Найбільш розповсюдженими в Україні натуральними барвниками є аннато (E 160 в), куркумін (туркмерік) (E 100), екстракт паприки (E 160с), кармін (E 120), бетанін (E 162), карамельний колір (E 150), ферментований рис. Ферментований рис на сьогодні є єдиним, дозволеним для використання у ковбасному виробництві. Він позитивно впливає на формування та стабілізацію кольору ковбас, стійкий до високих температур, окислення, рН [3; 4].

Останнім часом з'явилось багато досліджень щодо можливості використання нетрадиційної сировини для створення натуральних барвників для м'ясної промисловості. Відомо використання Sandalwood (екстракт сандалового дерева), Malt (барвник з ячмінного солоду), бузини, шовковиці, штокрози, горобини, трави комбуча, фруктів ацери тощо [5–7].

Інтенсивні дослідження проводяться і у напрямку виробництва антоціанового барвника з гречки, який, за даними дослідників, має значну стійкість до впливу високих температур та тривалий термін зберігання. Досліджена можливість виробництва і використання барвника з аронії чорноплідної, що є досить дешевою і врожайною антоціанвмісною культурою на північному заході Росії. Російськими вченими для м'ясної промисловості отримано барвник з лаконоса американського, який адаптований до вирощування на Кавказі [8–9].

Нині розроблено новітні методи отримання натуральних барвників із відходів переробки бураяка, чорноплідної горобини, цитрусових і кропиви [10].

**Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми.** Перевагами натуральних барвників є не лише їх здібність формувати типовий рожевий колір ковбас, а й харчова безпечність, позитивний вплив на смак і аромат продукту, біологічна активність, привабливість для споживача. Проблематичним, з технологічного погляду, є їх чутливість до дії кислот, лугів (проблема вибору розчинника для вилучення з антоціанової сировини), температури (можливість виготовлення у сухому вигляді), зміни рН середовища (можуть змінювати колір у готовому продукті).

**Мета статті.** Головною метою цієї роботи є дослідження властивостей натуральних барвників, отриманих з кизилу і терну дикорослих, а саме їх фракційного складу, реагування їх кольору на зміну рН середовища, вплив способу температурного оброблення ягід на колір барвників, розчинність сухих (порошкоподібних) барвників.

**Виклад основного матеріалу.** У межах дослідження отримано натуральні барвники для ковбасного виробництва з калини, кизилу та терну дикорослого, чорного винограду, перцю ратунда. Екстракти із зазначеної сировини характеризувалися таким кольором: калина – рожево-жовтий, кизил – інтенсивний червоний, терен – інтенсивний червоно-фіолетовий, чорний виноград – темно-рожевий з фіолетовим відтінком, перець ратунда – темно-жовтий.

Розкладання кольору екстрактів та математичне оброблення колірної гами у цифровому просторі моделей RGB та HSV показали, що переважаючим в усіх барвниках є значення параметра R (червоний). Але визначення щодо здатності отриманих барвників червоно-фіолетовою гами формувати колір, типовий для варених ковбас, та його стійкість на денатурованому яєчному білку й шпику дозволили відібрати для подальших досліджень лише барвники з кизилу і терну.

Барвники з антоціанової сировини реагують на зміну рН середовища зміною кольору. Навіть аналіз специфікацій промислово вироблених імпортованих барвників показує, що їхня «сила» оцінюється при рН = 4,5, тобто у слабокислому середовищі. Це є важливим також для вибору розчинника, яким здійснюється екстракція барвних речовин (антоціанів) з сировини, в нашому випадку – ягід кизилу і терну.

Реагування екстрактів барвників з кизилу і терну на зміну рН середовища визначали методом спектрометричного аналізу на спектрофотометрі «SCINCO-SUV 2120» за адаптованою нами методикою його здійснення у кварцових кюветах із товщиною робочого шару 10 мм в інтервалі довжини хвилі 200–700 нм (УФ і видимий діапазон). Кінцеві результати наведено в табл. 1.

Таблиця 1

*Характеристика оптичних показників барвників із терну і кизилу*

Барвник	Довжина хвилі, $\lambda$ , нм	Оптична густина, од	Коефіцієнт екстинції, $\epsilon$	Поглинання
Кисле середовище (0,1 М соляної кислоти відносно 0, 1М соляної кислоти)				
Терен	515	1,155	0,069	Максимум на 14–516 нм
Кизил		3,000	0,170	Широка смуга у діапазоні 469–534 нм
Нейтральне середовище (деонізована вода)				
Терен	505	0,711	незначний	Слабовиражений максимум
Кизил		1,067	0,064	Не реєструється
Лужне середовище (0,1 М гідроокису натрію відносно 0,1 М гідроокису натрію із двократним розведенням)				
Терен	590	0,542	незначний	Слабовиражений максимум
Кизил		2,084	0,063	Не реєструється

У нейтральному середовищі колір екстракту барвника з кизилу – насичений червоний, з терну – насичений червоний з фіолетовим відтінком (рис. 1, а).

У слабокислому середовищі зміни кольору незначні – в екстракті барвника з терну дещо слабшає фіолетовий відтінок, тобто його колір стає інтенсивно червоним, а барвник з кизилу, навпаки, набуває темно-помаранчевого відтінку (рис. 1, б).

У лужному середовищі (рис. 1, в) екстракт терну стає темно-коричневим, а екстракт кизилу – інтенсивно фіолетовим, тобто спостерігається суттєва зміна кольору.

У результаті проведених досліджень встановлено, що колір екстрактів терну і кизилу змінюється із зміною розчинника (вода, кислота, луг) і рН середовища (нейтральне, кисле, лужне), що здатне привести до втрати готовими барвниками тих властивостей, які необхідні під час їх застосування у виробництві варених ковбас, а саме червоний і червоно-фіолетовий колір. Тому виділення барвних речовин з кизилу і терну необхідно здійснювати нейтральними розчинниками, а застосування готових барвників

у виробництві варених ковбас потребує дотримання умов нейтрального чи слабкокисло-го рН середовища ковбасних фаршів.

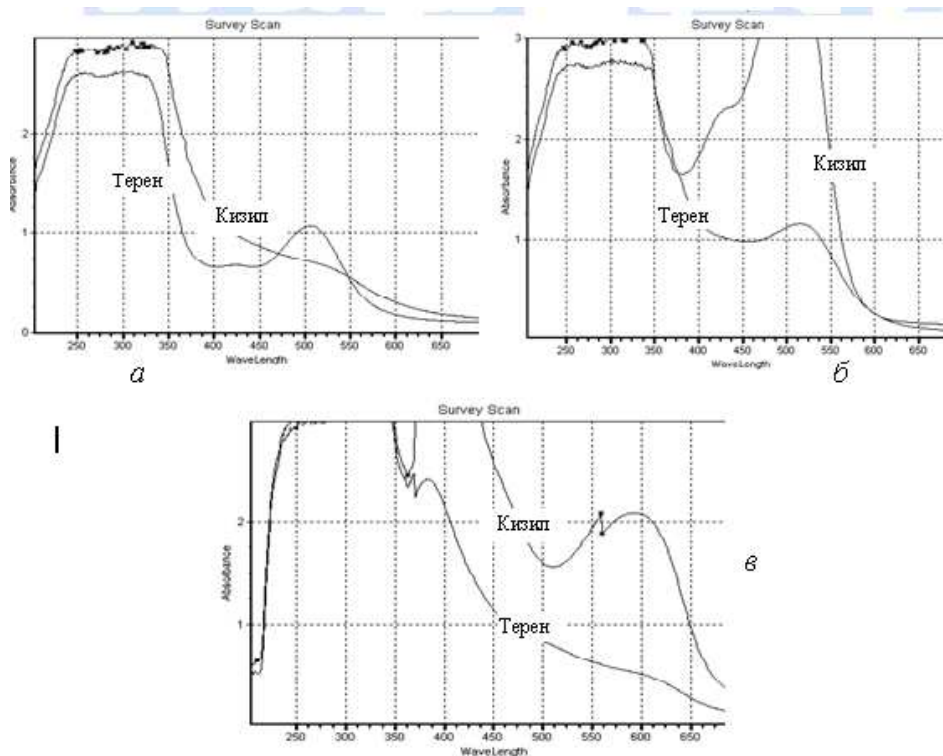


Рис. 1. Спектри барвників з кизилу і терну: а – у нейтральному середовищі; б – у кислому середовищі; в – у лужному середовищі

Виходячи з того, що ковбасне виробництво має бути забезпеченим натуральними барвниками протягом усього року, то сировина (ягоди) повинна певним чином перероблятися. З цієї причини нами досліджено можливість виготовлення барвників із сухих і заморожених ягід кизилу і терну. З цією метою ягоди кизилу і терну висушували в сушарках при температурі 60 °С до остаточного вмісту вологи не більше 14 % та заморожували у швидкоморозильних камерах при температурі –23 °С (умови сушіння та заморожування максимально наближені до промислових).

Під час використання висушених ягід (суха сировина) термін екстракції барвних речовин збільшився майже удвічі, що економічно не вигідно. У разі заміни екстрагенту (чиста вода) на водно-спиртовий розчин, час екстракції вдалося значно зменшити навіть у порівнянні із запатентованою методикою [11–12]. Між тим колір отриманих барвників суттєво змінився таким чином, що зробив неможливим їх застосування у ковбасному виробництві: барвника з кизилу – з інтенсивного червоного на темно-жовтий, барвника з терну – з червоного з фіолетовим відтінком на жовтогарячий.

На спектрограмі видно, що основні смуги спектрів водно-спиртових екстрактів барвників з кизилу і терну знаходиться у видимій області до 470 нм (поглинання у синій області спектра), що відповідає жовтому кольору барвників (рис. 2). У цьому випадку має місце сольватохромний ефект.

З метою встановлення речовин, що забезпечують колір отриманих барвників з кизилу і терну дикорослих, нами здійснено аналіз їх фракційного складу методом ВЕРХ. Дослідження здійснено на хроматографі Simadzu LC (колонка 2 × 80 мм), сорбент – Сіласорб С<sub>18</sub> (розмір часточок 7 мкм); рухома фаза – ацетонітрил (марка «для ВЕРХ») + вода (бідистильована) – оцтова кислота Льодяна (марка х.ч. 2 : 8 : 0,05). Перед початком дослідження рухома фаза протягом 10 хвилин деаерували гелієм. Витрати елюента 80 мкл/хв. Оптична довжина хвилі  $\lambda = 280$  нм;

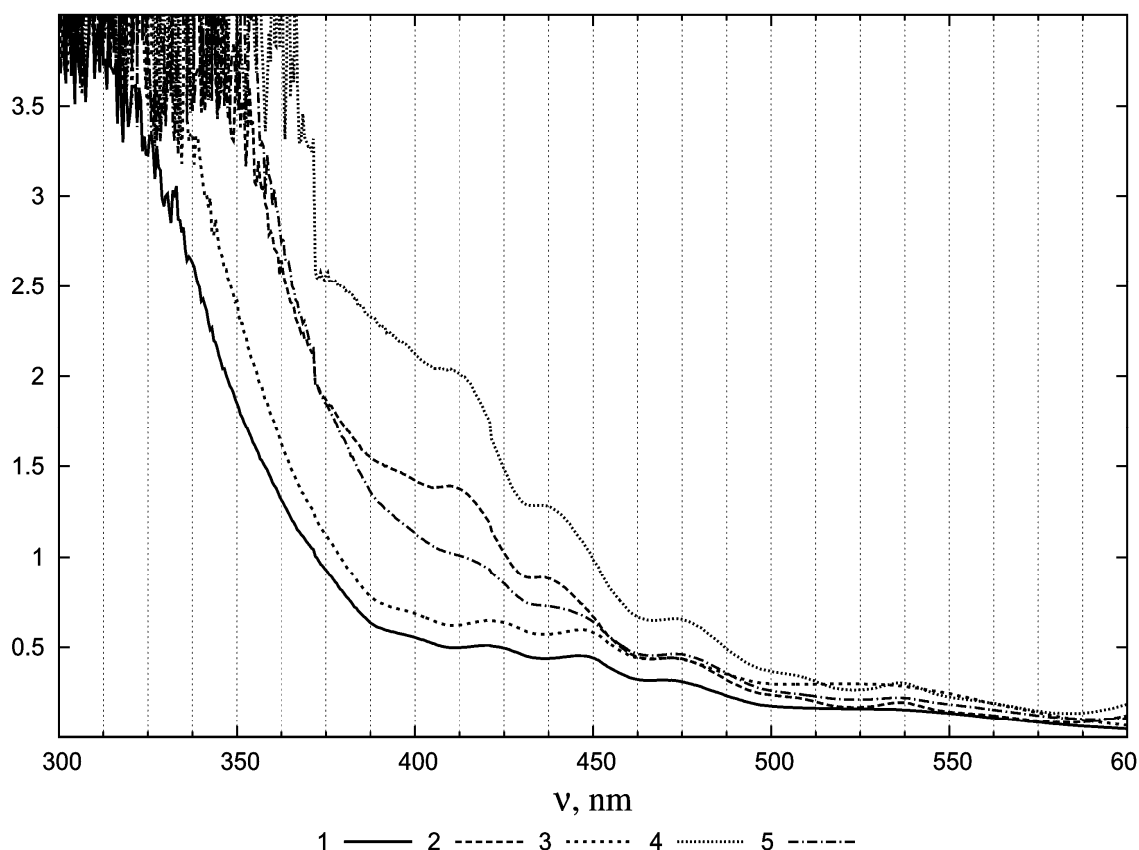


Рис. 2. Спектри водно-спиртових екстрактів барвників з кизилу і терну: 1, 2 – кизил, 4-5 – терен

Результати хроматографічних випробувань (за встановленими піками) щодо ідентифікації виду і кількісного вмісту складових барвників представлені в табл. 2. При цьому частина антоціанів залишилася не ідентифікованою, оскільки деякі піки характеризують суміш компонентів із близькими полярними властивостями.

Таблиця 2

Фракційний склад барвників з кизилу і терну (за даними ВЕРХ)

№ піка	Барвник з кизилу			Барвник з терну		
	T <sub>R</sub> , хв	Речовина	Вміст, %	T <sub>R</sub> , хв	Речовина	Вміст, %
1	2,924	Ціанідин-3,5діглюкозид	3	5,382	Дельфінідин-3діглюкозид	11
2	4,845	Ціанідин-3глюкозид	64	6,550	Ціанідин-3 рутинозид	37
3	5,123	Ціанідин-3галактозид		7,004	Дельфінідин-3 рутинозид	
4	5,762	Ціанідин-3арабінозид		7,928	Дельфінідин-3 глюкозид	16
5	6,945	Ціанідин-3ксілозид		8,564	Ціанідин-3 глюкозид	
6	7,621	Ціанідин	16	9,301	Не ідентифіковано	–
7	8,521	Гесперидин	2	10,845	Дельфінідин	10
8	11,0	Не ідентифіковано	–	14,804	Петунідин	9
9	11,769			15,692	Не ідентифіковано	–
10-11	12,4-12,7					
12	13,024	Пеларгонідин	6			
13	13,8	5-метілціанідин	4			

Як показали дослідження, основною барвною речовиною в кизилловому барвнику є різні хімічні форми ціанідину (червоний). Цим пояснюється той факт, що барвник з кизилу має червоний колір. До складу барвника також входять пеларгонідин та геспери-

дин. Пеларгонідин характеризується пурпуровим кольором, а гесперидин, що має помаранчевий колір, знаходиться в невеликих кількостях і суттєвого впливу не становить.

Основною речовиною в тереновому барвнику є різні хімічні форми дельфінідину (червоно-синій). Терновий барвник характеризується інтенсивним червоним кольором з фіолетовим відтінком, у ньому ідентифікується суміш дельфінідинів з ціанідинами та петунідин (червоно-фіолетовий). У цілому ж превалювання ціанідів у барвнику з кизилу та дельфінідинів у барвнику з терну є безсумнівним.

Введення сухих барвників з кизилу і терну в ковбасний фарш передбачено на етапі куттерування, тому необхідно враховувати, що в куттер вноситься лускуватий лід. Лід, який переходить у воду, розчиняє барвники, тобто відбувається їх відновлення.

Нами розроблено метод оцінювання відновлюваності сухих барвників у разі їх використання у ковбасному виробництві на основі закону Бугера-Ламберта-Беєра.

Виходячи із цього закону, основною характеристикою, яка здатна охарактеризувати відновлюваність сухих барвників, є оптична густина. За умови постійності показників коефіцієнта спектральних характеристик барви і товщини шару, зміна оптичної густини прямопропорційна зміні концентрації барви. В умовах наших досліджень барвник не змінюється, метод визначення (шар) також залишається постійним, тобто про концентрацію барвника у відновленому розчині може свідчити оптична густина.

Визначивши оптичну густина відновленого барвника та пермеату, розраховано коефіцієнт відновлюваності сухого барвника як відношення першого показника до другого. Результати експерименту і математичних розрахунків дозволили визначити, що барвник з кизилу відновлюється на 96,99 %, а барвник із терну – на 97,01 %.

**Висновки і пропозиції.** Застосування натуральних барвників є одним із шляхів вирішення проблеми формування кольору варених ковбас. Визначення характеристик кольору (фракційного складу), стійкості зафарбовування, реагування на зміну рН середовища, відновлюваності показали можливість і доцільність використання барвників з кизилу і терну для формування типового кольору варених ковбас.

#### Список використаних джерел

1. *Баймишев Р. Х.* Влияние нитрита натрия на качество и безопасность вареных колбас / Р. Х. Баймишев, М. В. Трифонов // Мясные технологи. – 2004. – № 6 (18). – С. 8–9.
2. *ДСТУ 4436 : 2005.* Ковбаси варені, сосиски, сардельки, м'ясні хліби. Загальні технічні умови. – Введ. 2007–01–01. – К. : Держспоживстандарт, 2007. – 46 с.
3. *Оносова И.* Красители для мяса – кодексы, регламенты, нормативы реальность / И. Оносова, С. Суйков // Мясной бизнес. – 2011. – № 3. – С. 34–40.
4. *Пасічний В. М.* Стабілізація технологічних властивостей ферментованого рису для виробництва м'ясопродуктів / В. М. Пасічний, І. В. Крешна // Наукові праці НУХТ. – 2004. – Вип. 15. – С. 49–50.
5. *Алешкевич Ю. С.* Натуральные пищевые красители и их применение в мясном производстве / Ю. С. Алешкевич. – Краснодар : Знамя. – 2005. – 164 с.
6. *Отакулов М. К.* Красители из штокродзы / М. К. Отакулов, А. С. Салихов, Т. Т. Сандова // Пищевая промышленность. – 2009. – № 9. – С. 43–44.
7. *Соакян Э. Л.* Применение растительных пигментов для окраски мясопродуктов / Э. Л. Соакян, Е. И. Грушина, С. С. Симаворян // Известия аграр. науки. – 2003. – № 2. – С. 82–84.
8. *Красникова Е. В.* Пищевой краситель из аронии черноплодной / Е. В. Красникова // Всё о пищевой промышленности России. – 2009. – С. 48.
9. *Дадян Н. К.* Исследования и практическая реализация технологических свойств красителя из лаконоса американского при производстве вареных колбас : дис. ... канд. техн. наук / Н. К. Дадян. – Ставрополь, 2009. – 207 с.
10. *Груздь А. Ю.* Натуральні барвники для м'ясного виробництва: теоретичний і практичний аспекти / А. Ю. Груздь // М'ясні технології. – 2012. – № 14 (52). – С. 28–32.

11. *Пат.* на корисну модель UA № 59833 U МПК C09B 61/00. Спосіб отримання натурального барвника з кизилу дикорослого / А. А. Квасніков, Л. В. Молоканова. – u 2011 02475 ; заявл. 02.03.2011 ; опубл. 25.05.2011, Бюл. № 10.

12. *Пат.* на корисну модель UA № 59834 U МПК C09B 61/00. Спосіб отримання натурального барвника з терену дикорослого / Л. В. Молоканова, А. А. Квасніков. – u 2011 02476 ; заявл. 02.03.2011 ; опубл. 25.05.2011, Бюл. № 10.