

УДК 547.979.8:759.4
DOI 10.47367/0021-3497_2021_5_143

**ПОДБОР АНТИОКСИДАНТОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ
НАТУРАЛЬНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ОТНОСИТЕЛЬНО ДЕЙСТВИЯ
УФ-ОБЛУЧЕНИЯ И ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ**

**SELECTION OF ANTIOXIDANTS TO INCREASE THE STABILITY
OF NATURAL DYES AGAINST UV-RADIATION AND HIGH TEMPERATURE**

А.А. ГУДОК, Ф.М. НИКУЛЬНИКОВ, К. И. КОБРАКОВ, А.Г. РУЧКИНА

A.A. GUDOK, F.M. NIKULNIKOV, K.I. KOBRAKOV, A.G. RUCHKINA

(Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство))

(Russian State University named after A.N. Kosygin (Technologies. Design. Art))

E-mail: antongooodok@gmail.com, 70929@stud.rguk.ru, kobrakovk@mail.ru, ruchag@mail.ru)

Цель работы – поиск актуальных антиоксидантов, которые смогли бы защитить натуральные красители биотехнологического происхождения от окисления или распада, в зависимости от химической природы красителя, под воздействием различных факторов: бета-каротин (E160a), относительно действия УФ-излучения и красный свекольный (E162), относительно действия повышенной температуры. В работе решены следующие задачи: проанализирована актуальность использования природных красителей в областях промышленности: текстильная, легкая, полиграфическая, парфюмерно-косметическая, пищевая и другие, исследованы факторы, влияющие на окисление или распад натуральных красителей, проведен скрининг антиокислителей по таким признакам, как натуральность, безопасность, экономическая целесообразность; подобраны технологические условия, необходимые концентрации и механизмы проверки результатов. В ходе исследования выявлено, что наилучшими свойствами по защите каротиноидов от распада под воздействием УФ-излучения среди натуральных антиокислителей обладают экстракты розмарина различной концентрации и смеси токоферолов. Подобраны эффективные сочетания и концентрации. Отно-

сительно красного свекольного красителя (E162) составлен обширный список антиокислителей, которые потенциально могли бы стать эффективным средством защиты от окисления красителя под воздействием высокой температуры. По итогам исследования выбраны наиболее оптимальные антиокислители и их концентрации, а также технологические режимы. Приведены методы спектрофотометрического анализа эффективности антиокислителей, а также предложены эффективные соединения и композиции, значительно повышающие устойчивость исследованных красителей.

The purpose of the work is to search for relevant antioxidants that could protect natural dyes of biotechnological origin from oxidation or decay, depending on the chemical nature of the dye, under the influence of various factors: beta-carotene (E160a), relative to the action of UV radiation and red beetroot (E162), in relation to the action of elevated temperature. The work solved the following tasks: the relevance of the use of natural dyes in the fields of industry was analyzed: textile, light, printing, perfumery and cosmetic, food and others, factors influencing the oxidation or decomposition of natural dyes were investigated, antioxidants were screened for such features as: naturalness, safety, economic feasibility; selected technological conditions, necessary concentrations and mechanisms for checking the results. The investigation revealed that among natural antioxidants, rosemary extracts of various concentrations and a mixture of tocopherols have the best properties for protecting carotenoids from decay under the influence of UV radiation. The effective combinations and concentrations were selected. Regarding to red beetroot dye (E162), an extensive list of antioxidants has been compiled that could potentially become an effective means of protecting against oxidation of the dye under the influence of high temperatures. Based on the results of the investigation, the most optimal antioxidants and their concentrations, as well as technological modes, were selected. Methods of spectrophotometric analysis of the effectiveness of antioxidants are presented, and effective compounds and compositions are proposed that significantly increase the stability of the studied dyes.

Ключевые слова: бета-каротин, красный свекольный краситель, стабилизация, антиокислители, спектрофотометрические методы анализа, биотехнологические красители.

Keywords: beta-carotene, red beet dye, stabilization, antioxidants, natural colorants, spectrophotometric methods of analysis, biotechnological dyes.

Введение

Натуральные красители – это красители, извлекаемые из природных возобновляемых источников, таких как растения, животные и микроорганизмы. В течение последних нескольких лет экологические проблемы, связанные с применением многих синтетических красителей, поставили перед химиками задачу исследования вопроса о возможной замене синтетических красителей на натуральные аналоги. В результате такой замены уменьшится количество отходов от выпуска синтетичес-

ких красителей, снизится экологическая нагрузка, связанная с биоразложением синтетических красителей, а также будут разрабатываться новые методы использования натуральных красителей в пищевой и косметической промышленности [1].

Хорошо известно, что практика использования натуральных природных красителей охватывает различные области промышленности: текстильная, легкая, полиграфическая, парфюмерно-косметическая, пищевая и другие, заметно отличающиеся по требованиям к объемам, ассортименту,

свойствам используемых красителей. Согласно данным аналитического агентства по исследованию рынка "Research and Markets" ожидается, что к 2024 г. мировой рынок натуральных красителей принесет доход примерно в 5 миллиардов долларов. Растущая осведомленность об истощении природных ресурсов, загрязнителях, приводящих к нарушению баланса окружающей среды из-за чрезмерного использования опасных химикатов и, в частности, синтетических красителей, стимулирует поставщиков выпускать на рынок более устойчивую и безопасную альтернативу. Таким образом возобновившийся интерес к натуральным красителям побуждает к дальнейшим исследованиям в этой области с целью достижения более эффективных и экологичных перспектив и новых процессов [2], [3]. Однако технологическое использование натуральных красителей связано с проблемой нестабильности цвета при воздействии различных физико-химических факторов, при которых происходит окисление и, как следствие, уменьшение красящей способности: солнечный свет, водородный показатель рН и температура [4].

Наряду с химиками-исследователями и химиками-технологами, работающими над вышеуказанными проблемами, ряд специалистов придерживается точки зрения, что возвращение в XVIII и XIX века, с точки зрения применения технологии колорирования натуральными красителями, например, продукции текстильной или легкой промышленности, невозможно по технологическим и экономическим причинам. Логика таких заключений основана на ряде факторов: природные красители это, как правило, экстракты из различных растительных или животных источников, представляющие собой мультикомпонентные смеси органических соединений, зачастую различной химической структуры, что делает процесс выделения "чистого" красителя экономически невыгодным, а процесс колорирования специфическим и сложным. Также многие натуральные красители выделяются из пищевого растительного сырья, что противоречит принципам "Устойчивого развития общества" (УРО). Такие пигменты

для закрепления на окрашиваемом объекте требуют, как правило, применения солей тяжелых металлов, что ставит под вопрос экологичность процесса. Важный факт – низкая устойчивость самих красителей (а не их комплексов с металлами) к действию различных внешних факторов: УФ-облучение, повышение температуры, рН среды и других, что связано с особенностями их химического строения [5].

В настоящей публикации не обсуждаются отмеченные выше полемические вопросы и альтернативные варианты. Хотя отметим следующее, что иногда производство природных красителей может быть нерационально. Например, использование в качестве источника пищевых красителей растительного сырья не всегда оправдано, так как его можно использовать непосредственно для питания населения, чтобы не противоречить принципам УРО. Решением сложившейся ситуации является расширение производственных процессов получения натуральных красителей при помощи биотехнологии, то есть методами и приемами получения полезных для человека продуктов с помощью живых организмов. На сегодняшний день с помощью микроорганизмов в промышленных масштабах уже производят природные красители, такие как каротиноиды и антоцианы. Основным преимуществом микробных пищевых красителей являются: производственное масштабирование при относительно низких затратах, использование возобновляемых ресурсов, а также отсутствие влияния природных сезонных колебаний.

Однако и для красителей-аналогов, получаемых биотехнологическим путем, проблемы устойчивости относительно действия различных или комплексных факторов остаются принципиально важными с точки зрения их технологического применения.

Методы

Для исследования эффективности перспективных стабилизаторов натуральных красителей на данном этапе нами были выбраны два красителя, полученных биотехнологическим путем и обладающих различной химической структурой: бета-каротин E160a и красный свекольный E162.

Для выбора актуальных антиокислителей, способных защитить от разрушения бета-каротин, были использованы результаты работы [6]. Для красителя красный свекольный E162 взят широкий спектр наиболее доступных, безопасных и экономически целесообразных антиоксидантов. Процентный состав введения антиокислителей по отношению к массе красителей обусловлен экономической целесообразностью, а также гранью отличия показателей оптической плотности для образцов, которые не подвергались внешним факторам (введение антиокислителей более 10% к массе красителя априори снижает цветовые показатели и не позволяет объективно сравнивать образцы).

Исследования эффективности различных потенциальных антиоксидантов в случае бета-каротина проводились по следующей схеме. Смесь 0,1 мг красителя и 0,005 мг антиокислителя или смесь антиокислителей по 0,005 мг (табл. 1, строки 6,7) помещали в колбу емкостью 100 мл и добавляли при перемешивании дистиллированную воду до метки. Далее 1 мл полученной смеси перенесли в колбу, куда добавили ацетон до объема 50 мл. Полученные образцы держали на солнечном свете в течение 70 ч (светового дня, ночные часы не учитывались) при комнатной температуре. После чего проводилось исследование абсорбции на спектрофотометре Unicо 2800 на пике максимума 450 нм, против ацетона. Сравнение проводилось относительно образцов, не содержащих стабилизатора (контроль – подвергся УФ-излучению; эталон – излучению не подвергался) и содержащих стабилизатор. Принятые обозначения для исследованных

образцов с красителем бета-каротин E160a приведены в табл. 1. Результаты проведенных экспериментов приведены на рис.1 и в табл. 2 (определение оптической плотности и содержания бета-каротина при $\lambda=450$ нм в присутствии стабилизатора) в разделе "Результаты и обсуждения".

В случае красителя красный свекольный E162 исследования проводились по следующей схеме. Краситель массой 1 г и антиоксидант 0,05 (5%) г или 0,1 (10%) г помещали в колбу, добавляли дистиллированную воду до 100 мл. Полученный раствор (5 мл) перенесли в колбу на 50 мл и к нему добавили дистиллированную воду до метки 50 мл. После перемешивания образцы выдерживали в темном месте в течение 5 мин и проводили первое измерение. Затем образцы прогревались в термостате при температуре 76°C (температура пастеризации) в течение 60 мин и проводили вторые измерения. Измерения проводились на спектрофотометре Unicо 2800 при длине волны 535 нм, против дистиллированной воды. Результаты представлены в табл. 3 (определение красящей способности красного свекольного красителя E162 после 60 мин при температуре 76°C) и на рис. 2 (абсорбция красного свекольного красителя E162 до и после термообработки в присутствии стабилизаторов) в разделе "Результаты и обсуждения".

Результаты и обсуждения

На рис. 1 показаны результаты спектрофотометрического анализа абсорбции бета-каротина на 1-й и 7-й день в присутствии и без стабилизаторов, заданная длина волны 450 нм. Чем меньше высота пика – тем больше обесцвелся краситель.

Т а б л и ц а 1

№	Наименование образца	Описание
1	Эталон	Образец, не проходивший обработку светом
2	Контроль	Образец без добавления стабилизаторов
3	ОР5%	Добавление олеорезина розмарина 5% от массы красителя
4	ЭР5%	Добавление экстракта розмарина 5% от массы красителя
5	Т5%	Добавление смеси токоферолов 5% от массы красителя
6	ОРТ5%	Добавление олеорезина розмарина и смеси токоферолов по 5% от массы красителя
7	ЭРТ5%	Добавление экстракта розмарина и смеси токоферолов по 5% от массы красителя

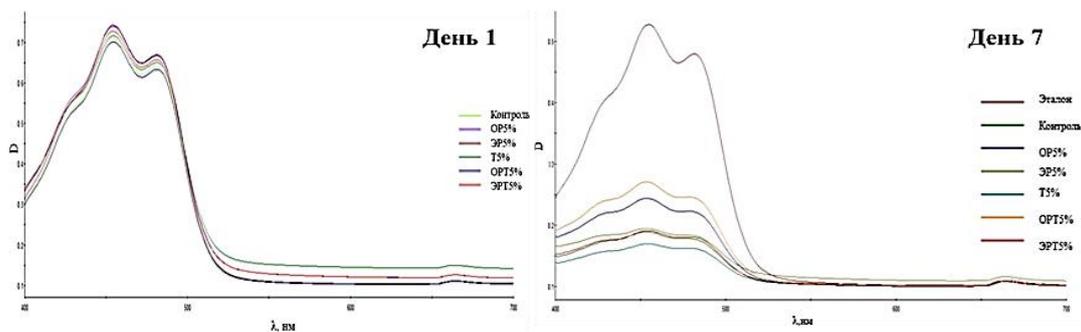


Рис. 1

Таблица 2

№	Наименование образца	Масса образца, г		OD День 1	Содержание бета-каротина (%)* День 1	OD День 7	Содержание бета-каротина (%)* День 7
		краситель W	стабилизатор				
1	Эталон	0,1013	0			0,5142	0,0992
2	Контроль	0,1003	0	0,6934	0,1351	0,1895	0,0369
3	ОР5%	0,1004	0,0301	0,7234	0,1408	0,2419	0,0471
4	ЭР5%	0,1005	0,0303	0,7255	0,1410	0,1939	0,0377
5	Т5%	0,1003	0,0302	0,7013	0,1366	0,1684	0,0328
6	ОРТ5%	0,1004	0,0303/0,0305	0,6853	0,1334	0,2682	0,0522
7	ЭРТ5%	0,1004	0,0302/0,0303	0,7121	0,1386	0,1883	0,0366

Примечание. * Расчет проводили по формуле: %БК = $\frac{OD_{\text{макс.пик}} \times D}{W \times 2559}$, где OD – поглощение разведения при 450 нм (макс. пик); D – фактор разведения, принимаем за 50; W – масса образца, г; 2559 – коэффициент поглощения для β-каротина в ацетоне.

Таким образом, было выявлено, что во всех водных растворах бета-каротина в течение недели под действием солнечного света происходит разрушение красителя, что приводит к снижению содержания основного вещества. Однако добавление олеорезина розмарина с содержанием карнозиновой кислоты 20% и его комбинация со смесью токоферолов существенно замедляет данный процесс более чем на 40%.

Анализ красящей способности свекольного красителя был произведен спектрофотометрическим методом при длине

волны 535 нм. В качестве стабилизаторов были выбраны: аскорбиновая кислота, эриторбат (изоаскорбат) натрия, пирофосфат натрия кислый, аскорбат натрия, молочная кислота (60%) и комбинация аскорбиновой кислоты и пирофосфата натрия кислого. В соответствии с известными литературными данными каждый антиокислитель был добавлен в количестве 5% и 10% к массе красящего вещества. Результаты спектрофотометрического анализа показаны на рис. 2. Чем меньше высота пика – тем больше обесцветился краситель.

Таблица 3

№	Описание образца	Краситель W	AU (535,00nm) 5 мин	AU (535,00nm) 60 мин	Красящая способность** После 60 мин (E)
1	Образец, не проходивший термообработку (эталон)	1,0015		0,4055	4,0489
2	Контроль (контроль)	1,0012	0,4116	0,3168	3,1642
3	Добавление аскорбиновой кислоты 5% к массе красителя (A5%)	1,0009	0,4129	0,3561	3,5578

4	Добавление аскорбиновой кислоты 10% к массе красителя (А10%)	1,0011	0,4066	0,3494	3,4901
5	Добавление эриторбата натрия 5% к массе красителя (Э5%)	1,0007	0,4135	0,3686	3,6834
6	Добавление эриторбата натрия 10% к массе красителя (Э10%)	1,0007	0,4114	0,3626	3,6235
7	Добавление пирофосфата натрия кислого 5% к массе красителя (Ф5%)	1,0009	0,4121	0,3682	3,6787
8	Добавление пирофосфата натрия кислого 10% к массе красителя (Ф10%)	1,0019	0,4127	0,3642	3,6351
9	Добавление аскорбата натрия 5% к массе красителя (АН5%)	1,0007	0,4084	0,3696	3,6933
10	Добавление аскорбата натрия 10% к массе красителя (АН10%)	1,0010	0,4094	0,3652	3,6483
11	Добавление молочной кислоты 5% к массе красителя (М5%)	1,0011	0,4111	0,3486	3,4822
12	Добавление молочной кислоты 10% к массе красителя (М10%)	1,0003	0,3986	0,3343	3,3419
13	Добавление аскорбиновой кислоты 5% и пирофосфата натрия кислого 2% к массе красителя (АФ5%)	1,0005	0,4102	0,351	3,5082
14	Добавление аскорбиновой кислоты 10% и пирофосфата натрия кислого 5% к массе красителя (АФ10%)	1,0010	0,4086	0,3517	3,5135

Примечание. ** Расчет красящей способности проводили по формуле: $E = \frac{OD \times 100 \times 10}{W \times 100}$, где OD – абсорбция второго раствора при $\lambda = 535$ нм (AU); W – масса свекольного концентрата, г.

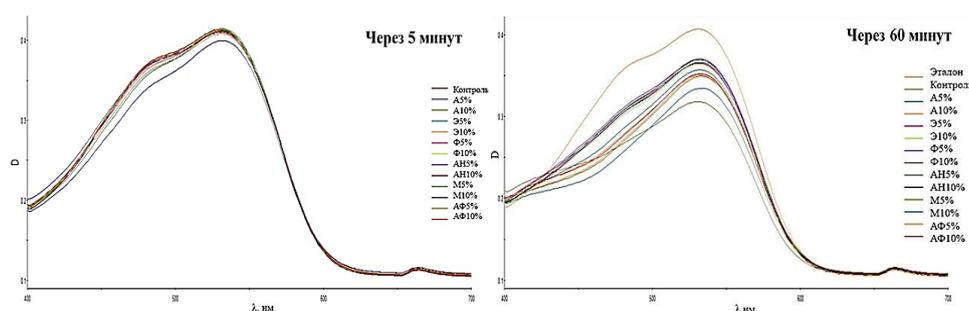


Рис. 2

ВЫВОДЫ

1. Анализ результатов, приведенных в табл. 2 и 3, а также на рис. 1 и 2, позволяет заключить, что наибольшей эффективностью в случае бета-каротина (Е160а) среди исследованных соединений обладает олеорезин розмарина с содержанием карно-

зиновой кислоты 20% или его комбинация со смесью токоферолов, использования которых позволяет замедлить процесс разрушения красителя почти в два раза.

2. В случае красителя красный свекольный Е162 его стабильность относительно действия высокой температуры лучше всего повышает добавление 5% к массе краси-

теля эриторбата натрия или аскорбата натрия.

3. Полученные в работе результаты позволяют наметить направления применения и поиска более эффективных антиоксидантов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yusuf M., Shabbir M., Mohammad F. Natural Colorants: Historical, Processing and Sustainable Prospects // Natural Products and Bioprospecting. – V. 7, 2017. P. 123...145.

2. Капустина, И.В., Сангалова Е.Д. Перспективы развития российских компаний на мировом рынке натуральных пищевых красителей // Сб. тр. Всерос. научн. и учебн.-практ. конф. – В 3-х ч. – Санкт-Петербург, 2020. С. 125...129.

3. Аналитическое агентство по исследованию рынка "Research and Markets" // <https://www.businesswire.com/news/home/20190224005075/en/Global-Market-Natural-Dyes-2019-2024>

4. Sharma R. Strategies for stabilization of natural colorants. Mysore: University of Mysore. – 2005. P.3...4.

5. Болотов В.М., Нечаев А.П., Сарафанова Л.А. Пищевые красители: классификация, свойства, анализ, применение. – СПб., 2008.

6. Никульников Ф.М., Гудок А.А. Стабилизация натуральных красителей экстракта паприки и красного свекольного методами введения антиоксидантов // Всерос. научн. конф. молодых исследователей с международным участием: Инновационное развитие техники и технологий в промышленности (Интекс-2021). – М., 2021. С. 227...229.

REFERENCES

1. Yusuf M., Shabbir M., Mohammad F. Natural Colorants: Historical, Processing and Sustainable Prospects // Natural Products and Bioprospecting. – V.7, 2017. P. 123...145.

2. Kapustina, I.V., Sangalova E.D. Perspektivy razvitiya rossiyskikh kompaniy na mirovom rynke natural'nykh pishchevykh krasiteley // Sb. tr. Vseros. nauchn. i uchebn.-prakt. konf. – V 3-kh ch. – Sankt-Peterburg, 2020. S. 125...129.

3. Analiticheskoe agentstvo po issledovaniyu rynka "Research and Markets" // <https://www.businesswire.com/news/home/20190224005075/en/Global-Market-Natural-Dyes-2019-2024>

4. Sharma R. Strategies for stabilization of natural colorants. Mysore: University of Mysore. – 2005. P.3...4.

5. Bolotov V.M., Nechaev A.P., Sarafanova L.A. Pishchevye krasiteli: klassifikatsiya, svoystva, analiz, primeneniye. – SPb., 2008.

6. Nikul'nikov F.M., Gudok A.A. Stabilizatsiya natural'nykh krasiteley ekstrakta papriki i krasnogo svekol'nogo metodami vvedeniya anti-okisliteley // Vseros. nauchn. konf. molodykh is-sledovateley s mezh-dunarodnym uchastiem: Innovatsionnoye razvitiye tekhniki i tekhnologiy v promyshlennosti (Inteks-2021). – M., 2021. S. 227...229.

Статья опубликована по материалам Косыгинского форума. Поступила 29.09.21.