

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
(Н И У « Б е л Г У »)

ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ХИМИИ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КУЛИНАРНОЙ ПРОДУКЦИИ
С ДОБАВЛЕНИЕМ НАТУРАЛЬНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ**

Магистерская диссертация
обучающегося по направлению подготовки 04.04.01 Химия
очной формы обучения, группы 07001640
Коноваловой Анастасии Сергеевны

Научный руководитель:
к. х. н., доцент
Дейнека Л.А.

Рецензент:
заведующий кафедрой техноло-
гии продуктов питания, к.т.н.,
доцент
Мячикова Н.И.

БЕЛГОРОД 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	6
1.1 Общая характеристика антоцианов.....	6
1.1.1 Строение антоцианов.....	7
1.1.2 Влияние рН на окраску антоциановых комплексов	8
1.1.3 Качественный и количественный состав антоцианов	10
1.1.4 Биосинтез антоцианов в растениях	12
1.1.5 Антиоксидантная активность антоцианов.....	14
1.1.6 Методы извлечения и определения антоцианов	15
1.2 Биологическая роль антоцианов для человека.....	18
1.3 Функциональные продукты питания	19
1.4 Применение антоциановых красителей в пищевой промышленности	21
1.4.1 Антоцианы в сахарных сиропах	22
1.4.2 Применение красителей в отделочных полуфабрикатах	24
1.4.3 Антоциановые красители в жевательном зефире (маршмеллоу)	25
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	27
2.1 Сахарные сиропы на основе антоцианов из растительного сырья	27
2.1.1 Методика получения и очистки антоциановых экстрактов.....	27
2.1.2 Методика количественного определения антоцианов в растительном сырье.....	28
2.1.3 Методика приготовления сиропа на основе антоцианового сырья	29
2.1.4 Методика определения суммарного содержания антоцианов в сахарных сиропах	30
2.1.5 Методика определения антиоксидантной активности антоциановых сиропов	31
2.1.6 Методика определения сохранности антоциановых сиропов	32
2.1.7 Разработка и сравнение способов получения сахарных антоциановых сиропов из красных лепестков роз	32

2.2 Мастики и глазури с добавлением сухих форм натуральных антоциановых красителей	33
2.2.1 Методика приготовления глазурей и мастики	33
2.2.2 Методика определения цвета мастики и глазури в онлайн-программе Sanstv	34
2.3 Установление фальсификации сахарных сиропов и мармеладов, приобретенных в магазинах г. Белгорода.....	34
2.3.1 Методика определения содержания антоцианов при двух значениях pH	35
2.4 Жевательный зефир (маршмелоу) с добавлением сухих форм натуральных антоциановых красителей	36
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ	38
3.1 Получение антоциановых сиропов и изучение их свойств	38
3.1.1 Определения содержания антоцианов в растительном сырье	38
3.1.2 Определение содержания антоцианов в сахарных сиропах на основе антоциановых экстрактов.....	39
3.1.2 Оценка показателей качества сахарных сиропов	45
3.1.3 Определение антиоксидантной активности антоциановых сиропов.....	47
3.1.4 Результаты определения сохранности антоциановых сиропов.....	48
3.1.5 Результаты сравнения способов получения сахарных антоциановых сиропов из красных лепестков роз	49
3.2 Получение мастики и глазури с добавлением антоциановых красителей и изучение их свойств.....	52
3.3 Установление фальсификации сиропов и мармеладов	56
3.4 Получение жевательного зефира с антоциановыми красителями	60
3.4.1 Определение содержания антоцианов в маршмелоу	60
3.4.2 Определение антиоксидантной активности жевательного зефира.....	60
ВЫВОДЫ.....	62
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	64

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальным является целенаправленное создание цивилизованного рынка продуктов высокого качества, пользующихся спросом у потенциальных потребителей. Потребители все больше внимания уделяют пищевым продуктам, полезным для здоровья, не содержащим холестерина и другие нежелательные компоненты, с пониженной калорийностью. Современный потребитель считает, что пища должна оказывать на организм очищающее и лечебное действие, помогать бороться со стрессами, неблагоприятным состоянием окружающей среды и предупреждать избыточное накопление массы тела. В этой связи возрастает интерес к натуральным пищевым красителям, поскольку в них содержатся биологически активные, вкусовые и ароматические вещества, которые придают готовым продуктам не только привлекательный вид, но и естественный аромат, вкус и дополнительную пищевую ценность.

Среди натуральных растительных красящих веществ в природе известны антоцианы, каротиноиды, бетацианины и некоторые другие классы соединений. Наиболее привлекательными из них для использования в пищевой промышленности являются антоцианы благодаря широкой распространенности в природе, растворимости в воде, широкой гамме цветов, а также высокой антиоксидантной активности.

Целью работы является разработка продукции с добавлением натуральных антоциановых красителей и определение ее физико-химических показателей. Антоцианы – растительные окрашенные соединения, которые содержатся в красных овощах и фруктах, в таких как: голубика, черника, клюква, ежевика, чёрная смородина и др., обладают широким спектром биологической активности. Добавление их в продукты питания значительно обогатит состав антиоксидантами, и, таким образом, данные продукты приобретут новый статус – «функциональные продукты питания».

Для осуществления цели необходимо решение следующих задач:

- выбор сырья, содержащего антоцианы;

- приготовление экстрактов из антоциансодержащего сырья и определение суммарного содержания антоцианов в них;
- разработка рецептур и получение продуктов с добавлением натуральных колорантов;
- определение содержания антоцианов в готовой продукции;
- оценка антиоксидантной активности;
- определение сохранности продуктов в течение их срока годности.

В ходе работы использовали следующие методы: экстракцию и спектрофотометрический метод.

Объектами исследования выступили:

- экстракты из растительного антоциансодержащего сырья;
- сиропы на основе антоциановых экстрактов;
- кондитерская глазурь с добавлением сухих форм красителя;
- мастика с содержанием сухой формы антоцианового красителя;
- жевательный зефир (маршмеллоу).

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Общая характеристика антоцианов

Пищевые красители и вещества, способствующие сохранению окраски, являются основной группой веществ, определяющих внешний вид продуктов питания. Потребитель пищевых продуктов давно привык к их определенному цвету, связывая с ним качество и готовность продуктов к употреблению. Цвет продуктов питания, их внешняя привлекательность – важный фактор в оценке пищевых продуктов, их конкурентной способности на рынке.

По объему применения и технологическим характеристикам синтетические красители часто превосходят натуральные. Однако в последние годы интерес к натуральным колорантам возрастает. Это связано как с появлением в печати сведений о небезопасности синтетических красителей, так и с повышением внимания к натуральным пищевым добавкам в целом. Исследования спроса на природные красители в Европе за последнее десятилетие показали, что их потребление постоянно растет. Лидирующее положение в объемах продаж занимают красные красители (около половины объема), затем желтые, оранжевые и зеленые.

Наибольшее распространение получили антоцианы, поскольку они обладают множеством полезных свойств. Только за период с 1992 года в растительных объектах было обнаружено 277 новых антоцианов [1]. Название антоцианы произошло от греческих слов «антос» (цветок) и «цианос» (лазоре-вый, голубой). Их называют растительными хамелеонами, так как в зависимости от кислотности среды (рН) антоцианы могут изменять окраску от красной до желтой. При рН ниже 2 антоцианы преимущественно находятся в форме красного или красно-желтого флавилиевого катиона (В). При росте рН до 3 и выше антоцианы переходят в форму бесцветного псевдооснования (С), присоединяя гидроксид-ион.

1.1.1 Структура антоцианов

Строение антоцианов было установлено в 1913 году немецким биохимиком Рихардом Вильштеттером (1872 - 1942). Особенностью их строения является наличие в гетероциклическом кольце трехвалентного кислорода (оксония), благодаря чему они легко образуют соли [2].

Антоцианы являются окрашенными растительными гликозидами, содержащими в качестве основы агликон (антоцианидин) в виде флавилиум-иона, группы сахаров или чаще группы сахаров, ацелированных органическими кислотами (рис.1.1) [3]. Углеводная часть связана с агликоном обычно в положении 3, у некоторых антоцианов – в положениях 3 и 5. Общая структура антоцианов представлена на рис. 1.2.

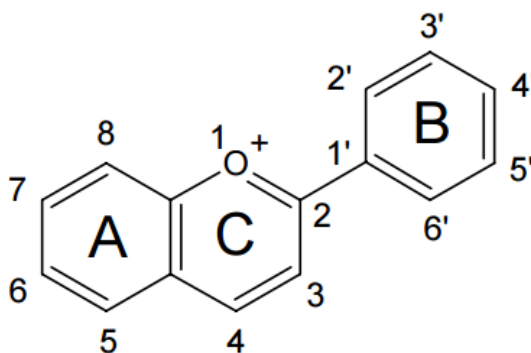


Рис. 1.1. Общая структура флавилиевого иона

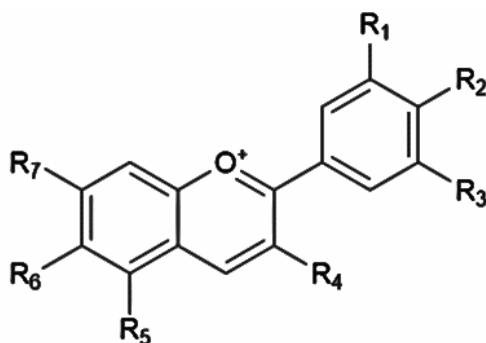
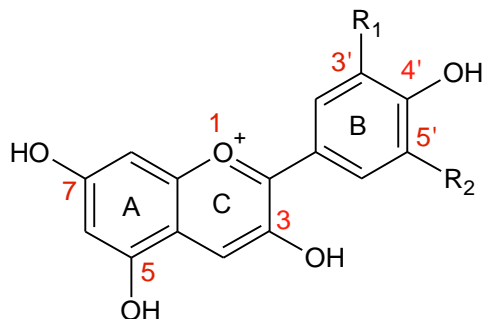


Рис. 1.2. Общая структура антоцианов

Будучи пирилиевыми солями, антоцианы легко растворимы в воде и полярных растворителях, малорастворимы в спирте и нерастворимы в неполярных растворителях.

В природе идентифицированы 35 мономерных антоцианидинов, при этом более 90% представленных антоцианов соответствуют шести ангlikонам: дельфинидин [Dp], цианидин [Cy], петунидин [Pt], пеонидин [Pn] и мальвидин [Mv] (рис.1.3) [4].



Антоцианидины	R ₁	R ₂	M, г/моль
Пеларгонидин [Pg]	H	H	271
Цианидин [Cy]	OH	H	287
Дельфинидин [Dp]	OH	OH	303
Пеонидин [Pn]	OCH ₃	H	301
Петунидин [Pt]	OCH ₃	OH	317
Мальвидин [Mv]	OCH ₃	OCH ₃	331

Рис.1.3. Структурные формулы основных антоцианидинов

Названия антоцианидинов соответствуют названиям растений, из которых они были получены в кристаллическом виде. Например, синий пигмент лепестков василька – цианидин обязан своим названием этому растению (василек по латыни – «*Centaurea cyanus*»). Ало-красные цветки пеларгонии (по латыни – «*Pelargonium*»), фиолетово-голубые - дельфиниума (по латыни - *Delphinium*) и петунии (по латыни *Petunia*) дали соответственно названия пеларгонидину, дельфинидину, петунидину.

1.1.2 Влияние pH на окраску антоциановых комплексов

Разнообразие окрасок и оттенков антоцианидинов, становится возможным благодаря присоединению к их структуре разных типов гликозидных заместителей – D-сахара в глюкопиранозной форме. По степени распространения в природе они занимают следующий ряд: глюкоза [Glu]>рамноза [Ram]>ксилоза [Xyl]> галактоза [Gal]>арабиноза [Ara] >фруктоза [Fru].

Более 66% всех антоцианов являются ацилированными одной или несколькими группами. В качестве ацилирующего компонента выступают следующие органические кислоты: кумаровая, кофейная, феруловая, паракумаровая, бензойная, синаповая, молонавая, уксусная, янтарная, яблочная, щавелевая и др. Ацилирование происходит на углеводном остатке преиму-

щественно в положении 6". Например, в перуанской кукурузе (*Zea mays* L.) основной антоциан – Су3-O-Glu ацилирован одной и двумя молекулами малоновой кислоты [5].

Антоцианы, относясь к классу флавоноидов, отличаются от остальных представителей класса существованием в водных растворах большого числа рН-зависимых форм [6]. Это свойство вместе со склонностью к нескольким типам копигментации и комплексообразования [7,8] позволяют получать множество окрасок, обнаруживаемых в природных объектах (в плодах, цветках и листьях), содержащих антоцианы, и в красителях, приготовленных на их основе [9, 10]. Исследованию равновесия и взаимных переходов между формами антоцианов посвящено значительное число опубликованных работ. При этом большое разнообразие природных видов антоцианов по химическому строению является причиной различий в их поведении в растворах при изменении рН. В целом, в кислой среде (до рН 1 и ниже) антоцианы существуют в окрашенной в красные цвета с оттенками, зависящими от строения, флавилиевой форме, I, рис.1.4. При повышении рН они подвергаются двум типам превращений. Первое из них – гидратация, - начинающаяся с нуклеофильной атаки молекулой воды и заканчивающаяся образованием бесцветного псевдооснования, - циклического полукетала, II, рис.1. Продукт II быстро и обратимо раскрывается, образуя слабо окрашенную (в желто-зеленые тона) *цис*-халконную форму, IIIа, которая медленно [11, 12] превращается в *транс*-халконную форму, IIIб. С данным направлением конкурирует быстрое элиминирование протона с образованием также интенсивно окрашенных (в более «синие» тона) хиноидных (quinonoidal bases) форм, IVа и IVб, количество которых зависит от числа заместителей в структуре. Наконец, при дальнейшем повышении рН могут образоваться также интенсивно окрашенные с bathochromным сдвигом максимумов абсорбции заряженные хиноидные структуры, V, число которых также зависит от строения антоциана. Для ряда видов антоцианов возможно образование даже дианионных (на базе хиноидных) структур [12].

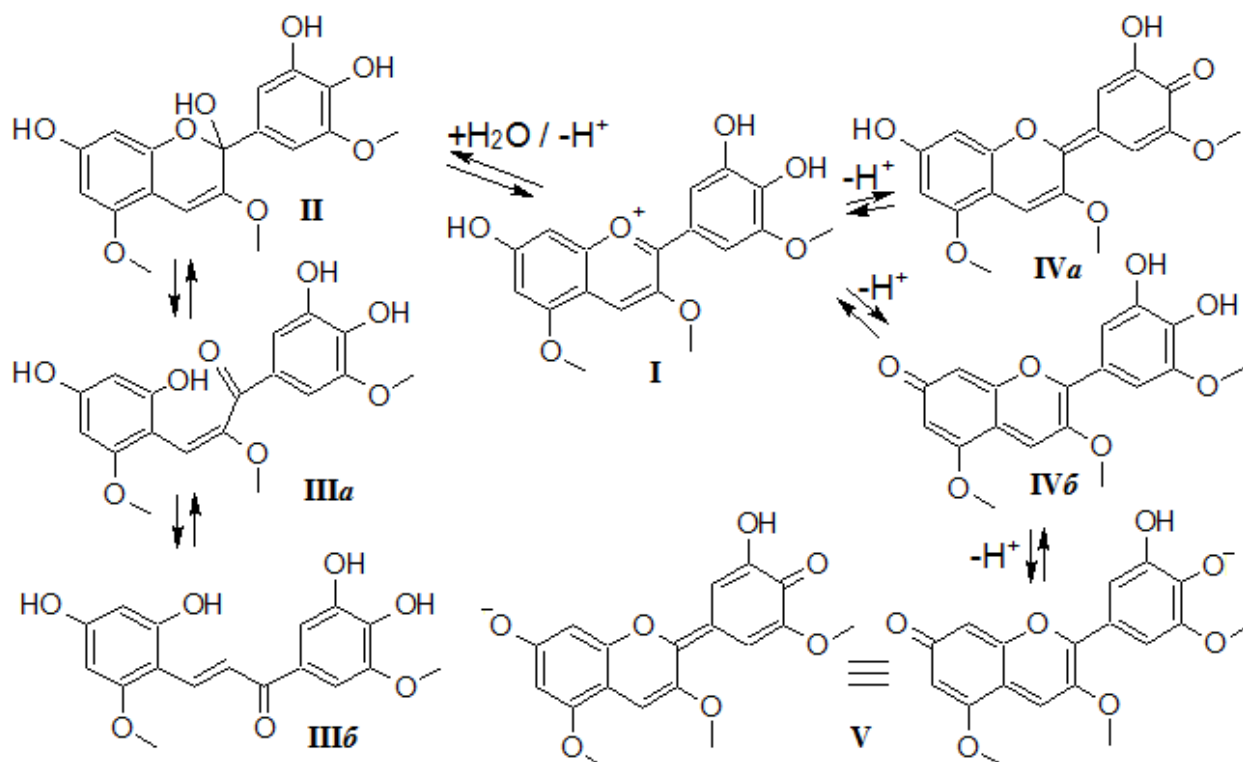


Рис.1.4. Схема превращений антоцианов в водных растворах при изменении рН

1.1.3 Качественный и количественный состав антоцианов

В качестве сырья для выделения антоцианов используют различные части растений, например, кожуру окрашенных сортов винограда, клубни некоторых видов картофеля, плоды черноплодной рябины и др.

Богаты разными антоцианами такие растения, как голубика, черника, клюква, ежевика, чёрная смородина, каркаде, вишня, баклажаны, малина, чёрный рис, красная капуста и др. Особенно важно, что для получения этих красителей можно использовать непищевое сырье: стебли и обертки красной кукурузы, листья краснолистных деревьев, лепестки цветов и др.

В растительном сырье практически не присутствуют индивидуальные антоцианы, а присутствуют антоциановые комплексы, содержащие несколько антоцианов. Даже количество основных антоцианов меняется от двух – трех до десятков.

Накапливаться антоцианы начинают в кожице плодов с момента появления бурой окраски. Самыми распространенными антоцианами в плодах и

ягодах являются гликозиды цианидина. Качественный состав антоциановых комплексов для некоторых растений приведен в таблице 1.1.

Таблица 1.1.

Качественный состав антоциановых комплексов

Сырье	Антоциановый состав
Черноплодная рябина	цианидин-3-галактозид, цианидин-3-арабинозид, цианидин-3-ксилозид, цианидин-3-глюкозид , цианидин-3,5-диглюкозид
Черная смородина	цианидин-3-глюкозид , дельфинидин-3-глюкозид, цианидин-3-рутинозид, дельфинидин-3-рутинозид
Каркадэ	3-О-самбубиозид цианидина, 3-О-самбубиозид дельфинидина, дельфинидин-3-глюкозид, цианидин-3-глюкозид
Арония	цианидин-3-галактозид, цианидин-3-арабинозид, цианидин-3-глюкозид
Слива	цианидин-3-рутинозид, цианидин-3-глюкозид , пеонидин-3-рутинозид, пеонидин-3-глюкозид
Бузина	цианидин-3-самбубиозид цианидин-3-глюкозид

Растительное сырье (овощи и фрукты) сильно отличается и по содержанию антоцианов. Богаты антоцианами: бузина, арония черноплодная, черника, черная смородина, черная малина, ежевика, вишня, игра, виноград черных сортов, гранаты, баклажаны, черная слива, базилик, краснокочанная капуста, фиолетовый картофель, фиолетовая кукуруза [13].

В таблице 1.2. приведены данные по содержанию антоцианов в плодах растений, выращенных в Белгородской области.

Суммарное содержание антоцианов в плодах растений, выращенных в
Белгородской области

№	Плоды растения	α^* , мг/100 г
1	Ирга круглолистная (<i>Amelanchier ovalia</i>)	150-200
2	Арония черноплодная (<i>Aronia melanocarpa</i>)	500-600
3	Барбарис обыкновенный (<i>Berberis vulgaris</i>)	20-30
5	Черешня (<i>Cerasus avium</i>)	200-250
6	Земляника ананасная (<i>Fragaria ananassa</i>)	20-25
7	Жимолость голубая (<i>Lonicera caerulea</i> (суш.))	750-950
8	Магония падуболистная (<i>Mahonia aquifolia</i>)	160-400
10	Моруа alba (черноплодн.)	120-150
11	Слива домашняя (<i>Prunus domestica</i> (кожура))	600-800
12	Смородина черная (<i>Ribes nigrum</i>)	150-300
13	Смородина черная (<i>R. nigrum</i> (суш. кожура))	900-1600
14	Смородина американская (<i>R. americanum</i>)	280-600
15	Смородина американская (<i>R. americanum</i> (суш. кожура))	3500-5500
16	Смородина красная (<i>R. rubrum</i> (разл. гибриды))	20-280
18	Малина (<i>Rubus idaeus</i>)	20-30
19	Куманика (<i>R. nessensis</i>)	80-100
20	Бузина черная (<i>Sambucus nigrum</i>)	620-840
21	Бузина канадская (<i>S. Canadensis</i>)	750-860
22	Паслен черный (<i>Solanum nigrum</i>)	200-300
23	Калина обыкновенная (<i>Viburnum opulus</i>)	22-29

1.1.4 Биосинтез антоцианов в растениях

Благодаря методам биохимии и молекулярной генетики все стадии биосинтеза антоцианов и осуществляющие их ферменты на сегодняшний день известны и исследованы (рис. 1.5.), в том числе из многих видов

растений выделены структурные и регуляторные гены биосинтеза антоцианов [14]. Знание особенностей биосинтеза антоциановых пигментов у конкретного вида растения позволяет проводить манипуляции с его окраской на генетическом уровне, создавая растения с необычной пигментацией, которые будут передавать новые признаки окраски из поколения в поколение.

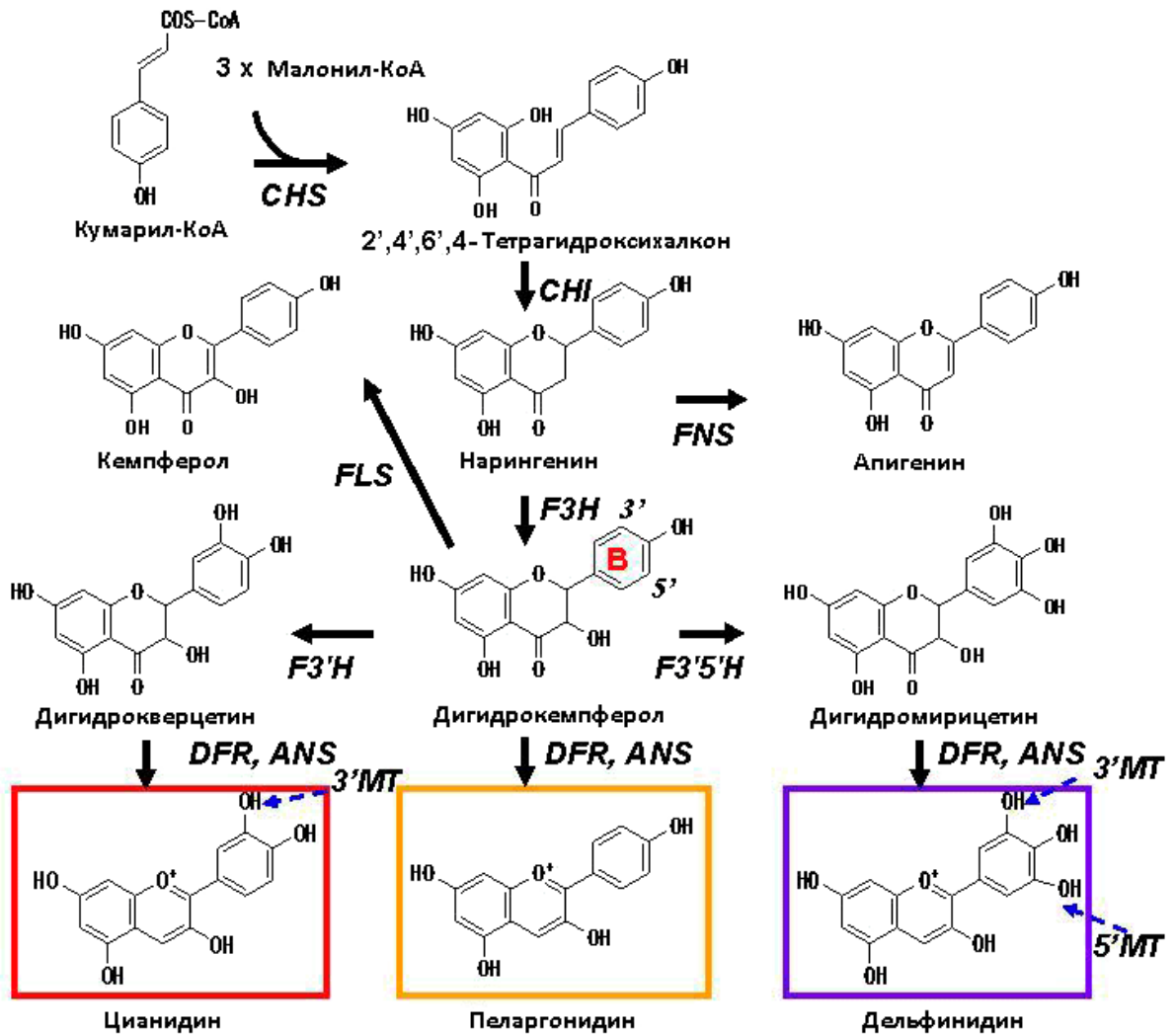


Рис. 1.5. Биосинтез антоцианидинов: цианидина, пеларгонидина, дельфинидина

Полученные антоцианидины далее подвергаются реакциям модификации (гликозилрованию, ацилированию, метилированию), которые осуществляются гликозилтрансферазами (GT), ацилтрансферазами (AT) и метилтрансферазами (MT). Типичная окраска, которую имеют антоцианы, образующиеся из приведенных антоцианидинов, представлена на рисунке, но она зависит от многих факторов: pH, копигментации с бесцветными

флавоноидами, комплексами с ионами тяжелых металлов. Метилированию В-кольца (синие прерывистые стрелки) подвергаются антоцианы, а не антоцианидины. Аббревиатуры: халконсинтаза (CHS); халконфлаванонизомераза (CHI); дигидрофлавонол 4-редуктаза (DFR); флаванон-3-гидроксилаза (F3H); флавоноид-3'-гидроксилаза (F3'H); флавоноид-3',5'-гидроксилаза (F3'5'H); антоцианидинсинтаза (ANS); флавоноидсинтаза (FNS); флавоноидсинтаза (FLS) [15].

1.1.5 Антиоксидантная активность антоцианов

Антиоксиданты (антиокислители) - ингибиторы окисления, природные или синтетические вещества, способные тормозить окисление (рассматриваются преимущественно в контексте окисления органических соединений). Антиоксидант (АО) – вещество, в малых концентрациях тормозящее процессы окисления органических веществ кислородом по различным механизмам.

Антиоксидантная защита делится на систему первичной и вторичной защиты. Антиоксиданты действуют так, чтобы прекратился процесс неуправляемых цепных реакций образования свободных радикалов, процесс окисления липидов мембран клеток.

Механизм действия наиболее распространенных антиоксидантов (ароматические амины, фенолы, нафтолы и др.) состоит в обрыве реакционных цепей: молекулы антиоксиданта взаимодействуют с активными радикалами с образованием малоактивных радикалов.

В последние годы предложено большое количество методов определения отдельных антиоксидантов и антиоксидантной активности. Но и на сегодняшний день нет метода, который позволил бы надежно определять суммарное содержание антиоксидантов в сложной смеси растительного происхождения. Одной из главных проблем методов определения антиоксидантной активности является слабая корреляция между ними и, как следствие, невозможность сопоставления данных.

Наиболее универсальными методами являются следующие:

1. Метод с использованием дифенилпикрилгидразида [16].
2. Железовосстанавливающая антиоксидантная активность [17].
3. Антиоксидантная активность по Фолину-Чокальтеу. Этот метод выбран для исследования антиоксидантной активности наших растительных объектов.

Авторами в работе [18] определена антиоксидантная активность (стандарт – кверцетин) для ряда овощей и фруктов, табл. 1.3. Разброс значений связан с разными сортами.

Таблица 1.3.

Содержание антиоксидантов в пищевых продуктах

Продукт	Содержание антиоксидантов (мг/100г)
Свекла	100-200
Капуста	35-70
Морковь	10-12
Редис	30-60
Помидоры	60-120
Перец	90-180
Огурцы	44-88
Укроп	140
Зеленый лук	100
Яблоки	40
Апельсины	50
Груши	30

1.1.6 Методы извлечения и определения антоцианов

В современной литературе присутствует множество способов извлечения антоцианов из растительного сырья. В качестве экстрагентов используют одноатомные спирты (этиловый, метиловый), ацетон, растворы органических и неорганических кислот в воде и органических растворителях (муравьиная, соляная). Так же известно положительное влияние глицерина (как хаотропного растворителя, облегчающего диффузию через биологические мембраны) на скорость экстракции антоцианов растворами соляной кислоты [19]. В данной работе в качестве экстрагента использовали 0,1 М раствор соляной кис-

лоты без нагревания, так как он является практически безопасным в использовании, не летуч и нетоксичен.

Первоначально для выделения индивидуальных антоцианов применялась препаративная бумажная хроматография (БХ), впоследствии стали использовать тонкослойную хроматографию (ТСХ) или препаративную колоночную хроматографию на силикагеле или полиамиде.

В качестве экстрагентов антоцианов из литературных данных известно использование этилового спирта [20; 21], метанола [22], диэтилового эфира [23].

Основными методами идентификации антоцианов являются спектрофотометрические и хроматографические. Для качественной идентификации антоцианов в работе [24] приводятся длины волн максимумов абсорбции некоторых антоцианов в кислых водных и метанольных растворах, табл. 1.4.

Как видно из представленных данных (табл.1.4), антоцианы по максимумам светопоглощения разделились на три группы: производные пеларгонидина, группа цианидина (производные цианидина и пеонидина) и группа дельфинидина (производные дельфинидина, петунидина, и мальвидина). В этом ряду максимумы абсорбции батохромно смещаются по мере добавления OH- или OCH₃- групп в положения 3' и 5' кольца В, причем внутри групп дифференциация соединений по электронным спектрам практически не используется.

Таблица 1.4.

Спектральные максимумы антоцианов в видимой области

Агликоны	Название соединений	λ_{\max} , нм
Пеларгонидин	пеларгонидин	504*
Цианидин и пеонидин	цианидин	510
	пеонидин	511*

Агликоны	Название соединений	λ_{\max} , нм
Дельфинидин, петунидин и Мальвидин	дельфинидин	522
	петунидин	536*
	мальвидин	520*

* - 0,1% раствор HCl в метаноле; ° - растворитель 0,1М раствор соляной кислоты

Суммарное количественное содержание антоцианов рассчитывают по литературным коэффициентам молярного погашения [25], табл. 1.5.

Таблица 1.5.

Значения коэффициентов экстинкции

Антоцианы	Коэффициент поглощения
цианидин-3-арабинозид	44400*
цианидин-3-галактозид	34300*
цианидин-3-глюкозид	26900°
цианидин-3-рутинозид	28840°
пеларгонидин-3-глюкозид	27330°
дельфинидин-3-глюкозид	29000*
петунидин-3-глюкозид	12900*
пеонидин-3-арабинозид	46100*
пеонидин-3-галактозид	48400*
пеонидин-3-глюкозид	14100*

* - растворитель раствор 0,1% соляной кислоты в метаноле;

° - растворитель 0,1М раствор соляной кислоты

Антоциановый состав принято пересчитывать на условное содержание некоторого соединения, например, на наиболее часто встречающийся в природе цианидин-3-глюкозид (хлорид) - по абсорбции раствора смеси антоцианов. Поэтому в качестве величины коэффициента молярного погашения принято значение $\epsilon = 26900 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Это позволяет сопоставить природные источники по условному уровню накопления антоцианов в растениях.

1.2 Биологическая роль антоцианов для человека

Полезные свойства антоцианов известны с древних времен. Например, в империи инков готовили напиток чича морада из фиолетовой (перуанской кукурузы) с высоким содержанием антоцианов [26]. Жители Девнего Китая активно использовали фиолетово-черный и красный рис в медицинских целях [27].

Антоцианы – природные биологически активные вещества. Ценность антоцианов связана с открытием их выраженной антиоксидантной способности. Это весьма мощные антиоксиданты, обладающие большей эффективностью, чем витамины С и Е. Для поддержания здоровья, взрослому человеку нужно принимать 15 миллиграмм данных веществ в сутки, а в период болезни – 30 миллиграмм.

Потребность в природных пигментах возрастает при:

- генетической предрасположенности к злокачественным новообразованиям;
- проживании в регионах с продолжительным летом;
- регулярном контакте с ионизирующим излучением или высокочастотными токами [28].

Антоцианы не накапливаются в организме, быстро выводятся, поэтому нужно следить за количеством и регулярностью их приема. По биологическим эффектам они похожи на витамин Р: оказывают противоотечное, бактерицидное действие, укрепляют стенки капилляров, восстанавливают отток внутриглазной жидкости, улучшают строение соединительной ткани (волокон и клеток).

Поступая в организм человека с фруктами и овощами, антоцианы поддерживают нормальное состояние кровяного давления и сосудов, предупреждая внутренние кровоизлияния. Образуя комплексы с радиоактивными элементами, антоцианы способствуют быстрому выведению их из организма.

Кроме того, эти пигменты способны улучшать зрение. Кроме того, они характеризуются противовоспалительными, антимикробными, гепатопротекторными свойствами [29,30].

В эпидемиологических исследованиях показано, что умеренное потребление продукции с высоким содержанием антоцианов связано со снижением риска заболеваний [31]. Комитетом экспертов ВОЗ по пищевым добавкам (JECFA) рассчитана приемлемая суточная доза антоцианов (ADI) для человека в количестве 2,5 мг/кг массы тела [32]. Согласно рекомендациям российских ученых, необходимый уровень потребления антоцианов должен составлять 50–150 мг в сутки [33]. Среднее потребление антоцианов, по данным исследований, проведенных в США, оценивается в 12,5 мг на человека в день [34].

Доля антоцианинов на рынке натуральных красителей около 7% [35]. На мировом рынке лидером, экспортирующим антоцианы в сухом виде и в виде концентратов, является Северная Америка, на втором месте – Европа. Среди отечественных предприятий лидером является компания Эвалар («Черника форте»). Рост рынка натуральных пищевых красителей связан с увеличением потребления функциональных продуктов питания, как в развитых, так и развивающихся странах [36].

1.3 Функциональные продукты питания

Мировые тенденции в области питания связаны с созданием ассортимента продуктов, способствующих улучшению здоровья при ежедневном потреблении в составе рациона функциональных продуктов. Ежегодно объемы производства функциональных продуктов питания увеличиваются на 15-29% [18].

Функциональный пищевой продукт – специальный пищевой продукт, предназначенный для систематического употребления в составе пищевых рационов всеми возрастными группами здорового населения, обладающий научно обоснованными и подтвержденными свойствами, снижающий риск

заболеваний, связанных с питанием, предотвращающий дефицит питательных веществ, сохраняющий и улучшающий здоровье за счет наличия в его составе функциональных пищевых ингредиентов [38]. ГОСТ Р 54059-2010 «Продукты пищевые функциональные. Ингредиенты пищевые функциональные. Классификация и общие требования» устанавливает основные требования на функциональные пищевые продукты в части функциональных пищевых ингредиентов и устанавливает классификацию и требования к их обозначению [39].

К основным медико-биологическим требованиям относятся: безвредность – отсутствие прямого вредного влияния, побочного вредного влияния, аллергического действия: потенцированное действие компонентов друг на друга; не превышение допустимых концентраций; органолептические; общегигиенические; технологические.

К функциональным относят продукты из сырья растительного и животного происхождения, систематическое употребление которых регулирует обмен веществ. Такие продукты должны содержать сбалансированном количестве белки, жиры, углеводы, минеральные вещества, витамины и другие биологически активные вещества.

К функциональным продуктам принадлежат: обогащенные продукты, к которым добавлены витамины, микроэлементы, пищевые волокна и биологически активные вещества. К таковым можно и отнести продукты с содержанием натуральных антоциановых красителей, обладающих полезными антиоксидантными свойствами. Антоцианы разрешается использовать для изготовления всех пищевых продуктов без особого количественного ограничения, за исключением тех, подкрашивание которых не допускается в соответствии с требованиями СанПиН, и в которые могут быть добавлены только определенные красители [40].

Как функциональные пищевые ингредиенты антоцианы могут добавляться в состав безалкогольных напитков, молочных продуктов, кондитерских изделий. В некоторых случаях применение натуральных красителей бе-

альтернативно. Это, прежде всего, касается окрашивания кисломолочных продуктов. Молочнокислые бактерии разлагают синтетические азокрасители в течение нескольких часов (анаэробная деградация азокрасителей лежит даже в основе технологий, связанных с понижением уровня загрязняющих веществ в экосистемах) [41]. Поэтому для окрашивания таких продуктов желательно применение натуральных пигментов, являющихся в такой среде достаточно стойкими. Одним из самых технологичных продуктов для создания новых видов функционального питания являются напитки, поскольку введение в них новых ингредиентов не представляет большой сложности.

Таким образом, функциональное питание позволяет не только сохранить здоровье, но и в определенной мере заменить лекарственные препараты. Функциональные продукты питания обладают большим потенциалом развития, однако рост их производства возможен, с одной стороны, при условии широкой поддержки со стороны производителей, а с другой, – при наличии необходимых ингредиентов.

1.4 Применение антоциановых красителей в пищевой промышленности

Антоцианы обуславливают окраску натуральных соков, вин, сиропов, наливок, фруктового мармелада, варенья, ликеров и других изделий, приготовленных из плодово-ягодного сырья.

Натуральный антоциановый краситель может найти широкое применение в следующих направлениях:

- реализация в розничной торговой сети в качестве натурального красителя в разных формах (жидкой, порошкообразной);
- при производстве безалкогольных напитков;
- при производстве широкого спектра кондитерской продукции (мармелад, суфле и другая желейная продукция);
- при производстве мучных кондитерских изделий (торты, пирожные, печенье и др.).

Следовательно, его потребителями будут соответствующие предприятия пищевой промышленности.

Кондитерская промышленность – самый крупный потребитель пищевых добавок: ароматизаторов, красителей, гелеобразователей, антиоксидантов и др. Необходимость их использования, а также максимальная эффективность производств именно в этой отрасли тесно связаны с особенностями сырья, технологией производства кондитерских изделий, оборудования, способами использования пищевых ингредиентов.

На сегодняшний день перед многими кондитерами стоит задача повысить качество продукции, обогатив ее полезными для организма человека веществами без добавления синтетических компонентов.

В данной работе была исследована возможность применения натуральных антоциановых красителей в таких продуктах, как:

- сахарные сиропы;
- кондитерские отделочные полуфабрикаты: глазурь и мастика;
- жевательный зефир (маршмеллоу).

Существует много ограничений применения из-за лабильности антоцианов во время обработки и хранения. На стабильность антоцианов оказывают влияние следующие факторы: нативная химическая структура, pH среды, температура, свет, кислорода, ферментов, ионов металлов, аскорбиновой кислоты, флавоноидов, сахаров. Аскорбиновая кислота оказывает негативное воздействие на стабильность антоцианов из-за взаимной деградации аскорбиновой кислоты и антоцианов. Взаимодействует с четвертым атомом углерода молекулы антоциана, что способствует ускоренному окислению обоих веществ [42].

1.4.1 Антоцианы в сахарных сиропах

Сироп – концентрированный продукт, изготовленный из пищевых ингредиентов с массовой долей сухих веществ не менее 50,0%. По внешнему виду сиропы подразделяют на прозрачные и непрозрачные [43]. Сиропы в за-

висимости от используемого сырья, его содержания в готовом продукте, технологии производства и назначения подразделяют на:

- сиропы с соком;
- сиропы на растительном сырье;
- сиропы на ароматизаторах;
- сиропы специального назначения.

Сиропы на растительном сырье – это сиропы, изготовленные с преобладающим использованием экстрактов, концентратов, настоев или концентрированных основ, в состав которых входят эти продукты.

Сиропы должны быть изготовлены в соответствии с требованиями стандарта ГОСТ 28499-2014 по рецептурам и технологическим инструкциям с соблюдением требований [43].

По органолептическим показателям сиропы должны соответствовать следующим требованиям (табл.1.6.):

Таблица 1.6.

Органолептические показатели сиропов

Показатель	Характеристика сиропов	
	прозрачных	непрозрачных
Внешний вид	Прозрачная вязкая жидкость без осадка и посторонних включений	Непрозрачная вязкая жидкость. Допускается наличие осадка и взвесей, обусловленных особенностями используемого сырья, без включений, не свойственных продукту
Цвет, вкус, аромат	В соответствии с рецептурами	В соответствии с рецептурами

Физико-химические показатели сиропов должны соответствовать требованиям, указанным в табл. 1.7.

Таблица 1.7.

Физико-химические требования, предъявляемые к сиропам

Наименование показателя	Значение показателя
Массовая доля сухих веществ, %, не менее	50
Кислотность, см ³ раствора гидроксида натрия концентрацией 1,0 моль/дм ³ на 100 см ³ , или pH	В соответствии с рецептурами

Сахарные сиропы используют в кондитерской промышленности. В европейской кухне сахарный сироп стали использовать при приготовлении глазури, бисквитов, для консервирования джемов, также он находит свое применение при приготовлении спиртных напитков [44]. В кондитерском производстве работают с высококонцентрированными сиропами, концентрация которых составляет не менее 70%, так как сахара при такой концентрации выступает в роли консерванта.

Из области техники известны состав и способ приготовления купажных сиропов, который является полуфабрикатом, используемым для приготовления газированных безалкогольных напитков. В зависимости от ассортимента напитков в него входят сахарный сироп, натуральные плодово-ягодные соки или их экстракты, концентрированные соки, кислоты, виноградные вина, краситель и ароматические вещества. Приготовление купажных сиропов заключается в механическом смешивании компонентов, входящих в напиток того или иного наименования, за исключением газированной воды. Полученный таким образом сироп не сохраняет запах при хранении и имеет очень ограниченный срок хранения, так как получен без очистки купажного материала от сопутствующих веществ [45].

1.4.2 Применение красителей в отделочных полуфабрикатах

Отделочные полуфабрикаты, являясь второй основной составной частью изделий, придают им особый вкус, аромат и красивый внешний вид.

Пользуясь специальными технологическими приемами, а также приспособлениями, из отделочных полуфабрикатов делают разнообразные декоративные украшения изделий.

Большое разнообразие отделочных полуфабрикатов может быть сведено к следующим основным видам: кремы; сахаристые, фруктово-ягодные, шоколадные полуфабрикаты; марципан и посыпки.

Мастику используют для изготовления методом лепки или формования цветов, фигурок, деталей украшения тортов, карточек для поздравительных

надписей к тортам и т.п. Изделия из мастики можно отделать и разрисовать кремом или глазурью. Сама мастика может быть подкрашена в разные цвета. Если покрыть цветы, фигурки из мастики пищевым лаком, то они станут похожими на фарфоровые.

Кондитерская глазурь является сладким полуфабрикатом, который предназначен для покрытия различных кондитерских изделий. Данный продукт добавляет десертам более привлекательный внешний вид и улучшает их вкусовые характеристики. Даже самое обычное пирожное после покрытия глазурью приобретает особенный вкус и аромат. Зачастую кондитерской глазурью покрывают рулеты, торты, конфеты, вафли, а также мороженое, зефир и сладкие сырки. Кондитерская глазурь является очень вкусным полуфабрикатом и незаменимым продуктом в приготовлении множества десертов.

1.4.3 Антоциановые красители в жевательном зефире (маршмеллоу)

Сегодня под названием «Маршмеллоу» выпускают жевательные конфеты, которые по своей структуре и вкусу напоминают зефир и пастилу. Их иногда так и называют мини-зефир. Правда, в отличие от пастилы в них отсутствуют яйца. Зефир же обязательно содержит яблочное пюре и яичный белок, которых нет в маршмеллоу. Поэтому, несмотря на их сходство, это совершенно разные продукты.

Маршмеллоу состоят из сахара (или кукурузного сиропа), желатина и воды. Желатин, входящий в состав маршмеллоу, выполняет функцию восстановления хрящей и защиты суставов. Благодаря высокому содержанию коллагена, он улучшает состояние волос и ногтей; приводит в норму работу центральной нервной системы и головного мозга; содействует хорошему обмену веществ; укрепляет сердечную мышцу.

Воздушная лёгкость маршмеллоу обманчива, поэтому не стоит есть их в больших количествах. Этот продукт содержит довольно много сахара, что значительно повышает его калорийность и отрицательно отражается на фигуре.

Этот вариант жевательного зефира можно кушать просто так, а также украсить им различные десерты, кондитерские изделия (из них делают мастику). Их добавляют в салаты и мороженое.

В Америке маршмеллоу кушают довольно необычным образом, их жарят на костре, насадив на палочку. В процессе они становятся больше, поджариваются до коричневого цвета, а внутри приобретают воздушность и тянутся. Не менее традиционным способом их употребления является добавление их в чашку с горячим шоколадом, кофе, какао и т.п. [46].

Зефир на желатине или маршмеллоу изделие мелкопористой пенообразной структуры. Данный продукт является популярным и широко востребованным кондитерским изделием среди населения, особенно у детей и школьников. Актуальным является разработка способов получения мини-зефира функционального назначения в условиях отечественного производства с использованием натурального функционального ингредиента антоцианового красителя, являющегося источником антиоксидантов.

Технология мини-зефира на желатине состоит из следующих стадий производства: приготовление желатинового раствора, сахаро-паточно-инвертного сиропа, сбивной студнеобразной массы плотностью 400-600 кг/м³; формование массы отсадкой или выпрессовыванием с последующим охлаждением и резкой; выстойка и обсыпка крахмало-сахарной смесью корпусов мини-зефира [47].

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Сахарные сиропы на основе антоцианов из растительного сырья

2.1.1 Методика получения и очистки антоциановых экстрактов

Для приготовления сахарных сиропов сначала получали экстракты антоцианов из растительного сырья. В качестве растительного сырья были выбраны следующие объекты: лепестки роз, измельченные в порошок початки красной перуанской кукурузы, листья базилика, плоды аронии черноплодной и паслена.

Для приготовления экстрактов из лепестков роз, порошка початков кукурузы, листьев базилика, плодов аронии и паслена растительное сырье помещали в стакан на 500 мл и заливали его 0,1 М раствором HCl, перемешивали, оставляли на сутки для полной экстракции антоцианов и фильтровали через бумажный фильтр. При необходимости экстракты очищали от сопутствующих экстрактивных посторонних веществ методом твердофазной экстракции на колонке, заполненной сорбентом SEPABEADS SP 825/L.). Для этого пропускали солянокислый экстракт через колонку, используя перистальтический насос LS 301 LOIP (рис. 2.1.).

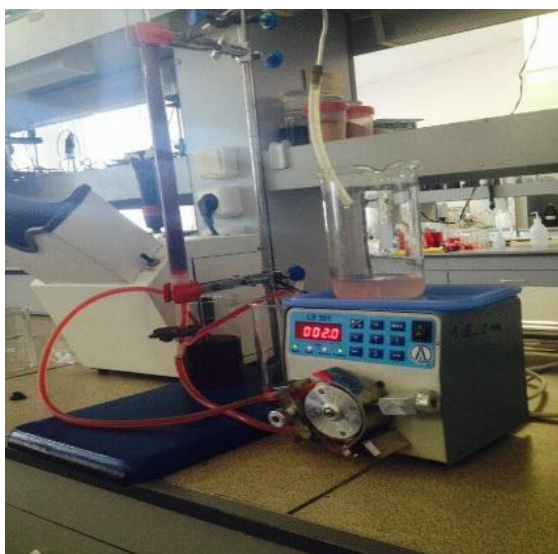


Рис. 2.1. Колонка, заполненная сорбентом SEPABEADS SP 825/L и перистальтический насос LS 301 LOIP

Антоцианы сорбировались на колонке. Затем антоцианы десорбировали (или реэкстрагировали) с колонки, заполненной сорбентом. Для этого через колонку пропускали раствор состава этанол : 0,1 М соляная кислота в соотношении 9:1, после чего промывали колонку 0,1 М водным раствором соляной кислоты [48].

После десорбции из спиртового экстракта отгоняли на ротационном испарителе спирт и получали концентрат антоцианов (рис. 2.2.).



Рис. 2.2. Ротационный испаритель N-1200 (EYELA, Япония)

2.1.2 Методика количественного определения антоцианов в растительном сырье

На аналитических весах взвешивали навеску растительного сырья (1,0 г), заливали 100 мл 0,1 М HCl, перемешивали и помещали в ультразвуковую баню на 10 мин. Отфильтровывали на воронке Бюхнера. Полученный фильтрат доводили до метки (100 мл) в мерной колбе 0,1 М HCl. Оставшееся растительное сырье снова заливали 100 мл 0,1 М HCl, перемешивали, помещали в ультразвуковую баню на 10 мин. Отфильтровывали на воронке Бюхнера. Полученный фильтрат снова доводили 0,1 М HCl, до метки в мерной колбе на 100 мл. Третью экстракцию проводили аналогично второй. Полученные экстракты объединяли и определяли содержание антоцианов по формуле, исходя из закона Бугера-Ламберта-Бера:

$$C = \frac{D}{\varepsilon \times l} \times n \times \frac{M}{m} \times V \times 100, \quad (2.1)$$

где D – оптическая плотность раствора;

ε – коэффициент экстинкции;

l – толщина кюветы, см;

n – разбавление.

M – молярная масса антоциана (цианидин-3-глюкозида);

m – масса навески;

V – объем колбы.

2.1.3 Методика приготовления сиропа на основе антоцианового сырья

Нами была разработана рецептура сахарного сиропа на основе антоцианового сырья, в состав которого входили биологически-активные вещества антоцианы – натуральные природные красители, обладающие мощной антиоксидантной активностью. Объектом исследования является технология получения сахарных сиропов с использованием антоциановых экстрактов лепестков роз, красной перуанской кукурузы, базилика, черноплодной аронии и паслена. Нами были получены экстракты растительного сырья, разработаны рецептура и технология приготовления сахарных сиропов с использованием этих экстрактов и определено содержание антоцианов в готовом продукте. Сравнение контрольного образца сиропа, изготовленного по ГОСТу, и разрабатываемых образцов проводили по органолептическим и физико-химическим показателям [2]. Массовую долю сухих веществ определяем рефрактометрическим методом [1], а содержание антоцианов по оптической плотности – спектрофотометрическим методом.

Проект рецептуры сахарного сиропа представлен в табл. 2.1.

Проект рецептуры «Сахарный сироп на основе антоцианового экстракта»

Наименование сырья	Количество сырья, г				
	Сироп из лепестков роз	Сироп из початков красной кукурузы	Сироп из листьев базилика	Сироп из плодов ароники	Сироп из плодов паслена
Вода	150	150	150	75	75
Сахар-песок	200	200	200	100	100
Лимонная кислота	1	1	1	0,5	0,5
Антоциансодержащее сырье	5	5	8	8	8
Выход сиропа	185	185	190	95	95

Основу для сахарного сиропа готовили из сахара и воды в соотношении 2:1, перемешивали, доводили до кипения и снимали пену, варили сироп при температуре 95-98°C 5-8 мин, в конце варки добавляли рецептурное количество лимонной кислоты. Полученный экстракт вводили в сироп, при непрерывном помешивании, доводили до кипения, охлаждали.

2.1.4 Методика определения суммарного содержания антоцианов в сахарных сиропах

Отбирали аликвоту (5 мл сиропа) в мерную колбу на 25 мл, добавляли 0,1 М раствор HCl до метки, перемешивали и снимали спектр полученного раствора на основе антоцианового экстракта на спектрофотометре СПЕКС ССП-705-4 (рис. 2.3.).



Рис. 2.3. Спектрофотометр СПЕКС ССП-705-4

По максимуму оптической плотности определяли содержание антоцианов непосредственно в сахарном сиропе по формуле, исходя из закона Бугера-Ламберта-Бера:

$$C = \frac{D}{\varepsilon \times l} \times n \times V \times 100, \quad (2.2)$$

где D – оптическая плотность раствора;

ε – коэффициент экстинкции;

l – толщина кюветы, см;

n – разбавление;

V – объем колбы.

2.1.5 Методика определения антиоксидантной активности антоциановых сиропов

Антиоксидантную активность (АОА) определяли спектрофотометрическим методом с помощью реактива Фолина-Чокальтеу, способного образовывать темно-синие комплексы с фенольными соединениями. В качестве вещества сравнения использовали кофейную кислоту. Для построения градуировочного графика готовили серию растворов в колбах на 5 мл, содержащих 1 мл 10% раствора соды, аликвотный объем раствора кофейной кислоты (50, 100, 150, 200 мкл) и 200 мкл реактива Фолина-Чокальтеу.

Для определения АОА в колбы вместимостью 5 мл вносили 1 мл 10% раствора соды, 200 мкл образца сахарного сиропа и 200 мкл реактива Фолина-Чокальтеу. Смеси перемешивали встряхиванием и выдерживали в течение 30 мин при комнатной температуре. Доводили дистиллированной водой до метки, перемешивали и измеряли оптическую плотность при 760 нм на спектрофотометре СПЕКС в кюветах с длиной оптического пути 1 см. По градуировочному графику, полученному с использованием растворов кофейной кислоты, определяли концентрацию фенольных соединений, выражая результат в кофейных эквивалентах.

2.1.6 Методика определения сохранности антоциановых сиропов

После охлаждения сиропов и определения количественного содержания в них антоцианов оставляли сиропы на хранение в лаборатории при комнатных условиях.

Сохранность определяли спектрофотометрическим методом по содержанию антоцианов и делали вывод о сохранности по изменению концентрации антоцианов.

В соответствии с ГОСТ 28499-2014 «Сиропы. Общие технические условия» срок хранения сахарных сиропов в закрытом виде – 18 месяцев, после вскрытия тары – 21 сутки. Поэтому необходимо исследовать сохранность антоциановых сиропов, не прошедших стерилизацию и укупорку в течение 21 суток.

2.1.7 Разработка и сравнение способов получения сахарных антоциановых сиропов из красных лепестков роз

В ходе исследования были разработаны два способа получения сиропов с антоцианосодержащим сырьем – лепестками роз (навеска 15,5 г). Первый способ заключался в приготовлении сахарного сиропа, путем опускания лепестков роз в марле непосредственно в сироп, доведении его до кипения. Второй способ отличался от первого тем, что сырье опускали в предварительно подкисленную лимонной кислотой горячую воду, затем окрашенный раствор переливали в уже готовый сироп.

Готовые охлажденные антоциановые сиропы исследовали на суммарное содержание красителя при двух значениях рН (методика приведена в п. 2.1.4) и антиоксидантную активность (п. 2.1.5). Параллельно с этим проводили измерения аналогичных показателей купленного смородинового сиропа «Ратибор». Так как срок хранения откупоренных сиропов составляет 18 суток, через 2 недели был проведен повторный анализ показателей.

2.2 Мастики и глазури с добавлением сухих форм натуральных антоциановых красителей

Нами были разработаны рецептуры глазури и мастики для кондитерских изделий с добавлением сухих форм натуральных природных красителей, полученных в лаборатории аналитической химии БАВ.

2.2.1 Методика приготовления глазурей и мастики

Для приготовления глазурей использовали сухой порошок глазури с ванильным и лимонным вкусом (рис. 2.4.). Состав: картофельный крахмал, ванилин, сахарная пудра (производитель: ООО «Профагротехника», Россия, Московская обл., г. Пушкино, Московский пр-т, 55).

Сначала отделяли белки от желтков и взбивали белки в устойчивую пену, добавляли все содержимое пакетика глазури и перемешивали до однородной консистенции. К определенным навескам глазури добавляли взвешенные навески сухих форм натуральных антоциановых красителей, тщательно перемешивали и разливали в формочки.



Рис. 2.4. Лимонная и ванильная глазурь

Для приготовления мастики использовали готовую мастику сахарную ванильную (помадку) «Парфе декор» (производитель: ООО «Топ Продукт», Россия, Московская обл., Орехово-Зуевский р-он, п. Пригородный, 16а) и к определенной навеске добавляли определенное количество готовой формы

антоцианового красителя, тщательно перемешивали и разливали в формы (рис. 2.5.).



Рис. 2.5. Мастика сахарная ванильная (помадка) «Парфе декор»

2.2.2 Методика определения цвета мастики и глазури в онлайн-программе Sanstv

После того, как данные отделочные полуфабрикаты застыли, определяли цвет пикселя по картинке в онлайн-программе Sanstv. Нами сделаны их фотографии, по которым были определены цвета пикселей. Для определения сохранности цвета повторяли измерения спустя время для определения изменения интенсивности окраски.

2.3 Установление фальсификации сахарных сиропов и мармеладов, приобретенных в магазинах г. Белгорода

В целях уменьшения затрат на производство пищевой продукции производители нередко прибегают к фальсификации ее различными методами: добавлением пищевых добавок, заменой натуральных компонентов синтетическими, введением более дешевого и менее качественного сырья.

Нами была исследована фальсификация использования пищевых добавок, а именно синтетических красителей химической природы в составе са-

харных сиропов, купленных в магазине «Заря» и мармеладов, приобретенных в магазине экопродуктов «Мята».

Образцы купленных сиропов:

1. Сироп малиновый «Пиканта» (производитель ООО «Вкусный продукт»). В составе заявлен краситель антоцианин.
2. Сироп земляничный Абрико (ООО «Пищехимпродукт»). Краситель натуральный кармин.
3. Сироп вишневый «Ратибор» (производитель ООО «ПК «Ратибор»). Краситель E131, E124, E122.

Образцы мармеладов:

1. Мармелад «Земляника»;
2. Мармелад «Малина»;
3. Мармелад «Смородина».

Во всех 3-х образцах в составе заявлен натуральный сок соответствующих ягод.

Для выявления фальсификации указанной продукции необходимо определить содержание натуральных антоциановых красителей при двух значениях рН (1,0 и 4,5).

2.3.1 Методика определения содержания антоцианов при двух значениях рН

Для сиропов брали аликвоту 2 мл и переносили в мерную колбу на 25 мл, доводили до метки 0,1 М раствором HCl, тщательно перемешивали. В кювету толщиной 1 см наливали определенное количество раствора и ставили в кюветное отделение спектрофотометра для измерения его оптической плотности при рН=1. Для определения оптической плотности при рН=4,5 объем в колбе доводили до метки буферным раствором с рН=4,5. Количество антоцианов в сиропах определяли по формуле (2.1).

Для мармеладов навески образцов заливали 0,1 н HCl, тщательно измельчаем и перемешиваем содержимое до полного перехода красителя из

мармелада. Затем отфильтровывали и измеряли оптическую плотность растворов при $pH=1$. Для определения оптической плотности при $pH=4,5$ объем в колбе доводили до метки буферным раствором с $pH=4,5$. По изменению значения концентрации при разных значениях pH определяли природу красителя в составе продукта. Содержание антоцианов определяли по максимуму оптической плотности непосредственно по формуле (2.1).

2.4 Жевательный зефир (маршмеллоу) с добавлением сухих форм натуральных антоциановых красителей

Методика приготовления маршмеллоу

Для приготовления маршмеллоу необходимо сначала приготовить инвертный сироп. Для этого смешивали сахар, лимонную кислоту и воду, доводили до кипения и варили на медленном огне 45 минут. Затем смесь охлаждали, добавляли соду и наблюдали образование пены, которая спадала в течение 4-5 минут.

Желатин замачивали в воде и оставляли для набухания. Все остальные ингредиенты (сироп, оставшийся сахар, воду) смешивали и доводили смесь до кипения. После того, как желатин набух, подогревали его до растворения (не до кипения) и взбивали миксером на большой скорости до загустения, вливая тоненькой струйкой сироп. Масса постепенно поднималась и белела, после этого добавили ванилин. Пока масса не застыла, добавили навеску сухой формы красителя «Капуста красная, фиолетовый» (1,5 г), перемешали и переложили массу в кондитерский мешок. Разлили смесь из мешка на поверхность, усыпанную сахарной пудрой, и после застывания нарезали на квадратики и обваляли в сахарной пудре с крахмалом в соотношении 1:1 (рис. 2.6.).



Рис. 2.6. Жевательный зефир с добавлением сухой формы красителя «Капуста красная, фиолетовый»

Перечень и количество составляющих ингредиентов приведен в табл. 2.2.

Таблица 2.2.

Рецептура кондитерского изделия «Жевательный зефир (маршмеллоу)»

Наименование сырья	Количество ингредиента, г
Для инвертного сиропа:	
- сахар	85
- лимонная кислота	0,5
- сода	0,3
Желатин	13
Сахар	80
Ванилин	0,1

В готовом изделии определяли суммарное содержание антоцианов по методике, приведенной в пункте 2.1.4, количество БАВ рассчитывали по формуле (2.2).

Антиоксидантную активность определяли спектрофотометрическим методом с реактивом Фолина-Чокальтеу по методике, описанной в п. 2.1.5.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

3.1 Получение антоциановых сиропов и изучение их свойств

3.1.1 Определения содержания антоцианов в растительном сырье

В качестве сырья для выделения антоцианов были использованы различные части растений: плоды аронии и паслена, лепестки роз, листья базилика, порошок из початков красной кукурузы.

Содержание антоцианов в сиропе рассчитывали по формуле (2.1), исходя из закона Бера.

На рис. 3.1. представлен спектр поглощения экстрактов 5-ти представленных образцов растительного сырья (при pH=1).

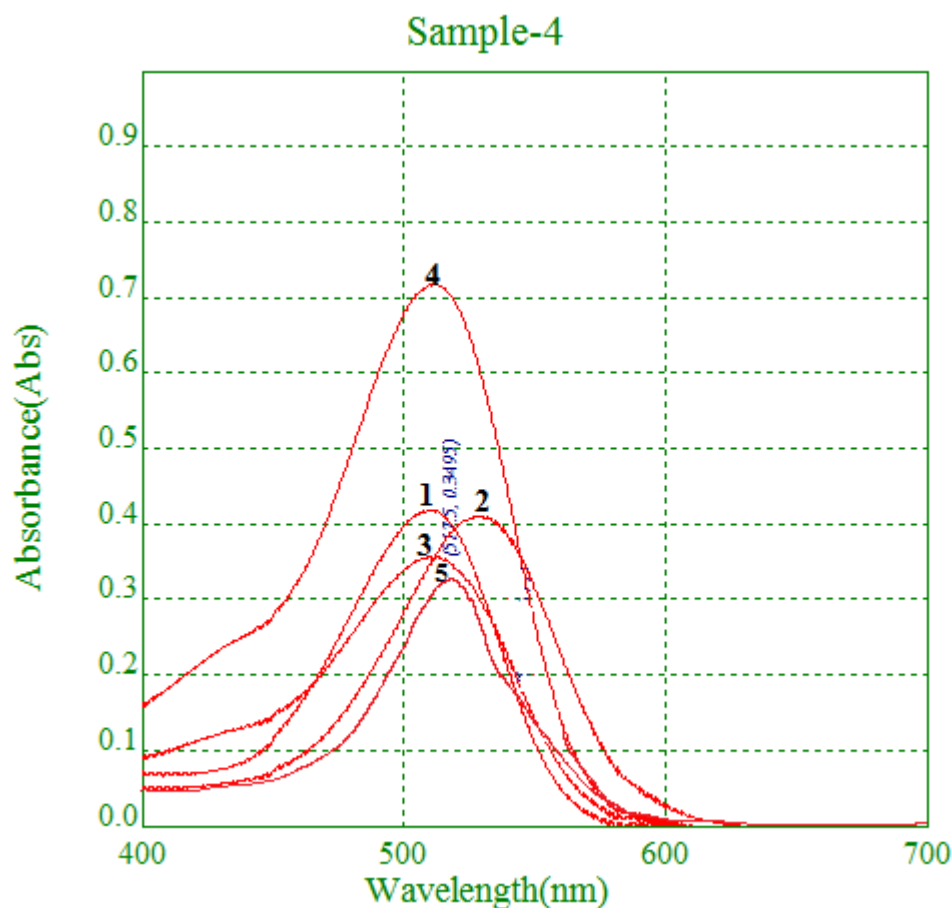


Рис. 3.1. 1- экстракт из лепестков роз; 2 – экстракт плодов паслена; 3 – экстракт порошка початков кукурузы; 4 – экстракт плодов аронии черноплодной; 5 – экстракт листьев базилика

Результаты измерения содержания антоцианов в растительном сырье представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1.

Содержание антоцианов в растительном сырье

Наименование сырья, из которого получен экстракт	$m_{\text{сырья}}$, г	Разбавление, n	Объем мерной колбы, V, л	Оптическая плотность, D_{max}	Концентрация антоцианов, г/100г
Лепестки роз	1	5,0	0,1	0,4125	0,37
Плоды паслена	2,8	12,5	0,1	0,4120	0,33
Порошок из початков кукурузы	1	12,5	0,25	0,3495	1,97
Плоды аронии черноплодной	2	12,5	0,1	0,7141	0,80
Листья базилика	1	2,5	0,25	0,3203	0,36

Таким образом, наибольшее содержание антоцианов наблюдается в экстракте из порошка початков кукурузы.

3.1.2 Определение содержания антоцианов в сахарных сиропах на основе антоциановых экстрактов

Сахарный сироп из высушенных лепестков роз был приготовлен по рецептуре, представленной в таблице 2.1. Для определения количественного содержания антоцианов в сахарном сиропе отбирали аликвотную часть сиропа, переносили в мерную колбу и доводили объем в колбе до метки 0.1 М раствором соляной кислоты.

Содержание антоцианов в сиропе рассчитывали по формуле (2.2), исходя из закона Бера.

На рис. 3.2. представлен спектр поглощения сиропа с экстрактом лепестков розы (при pH=1).

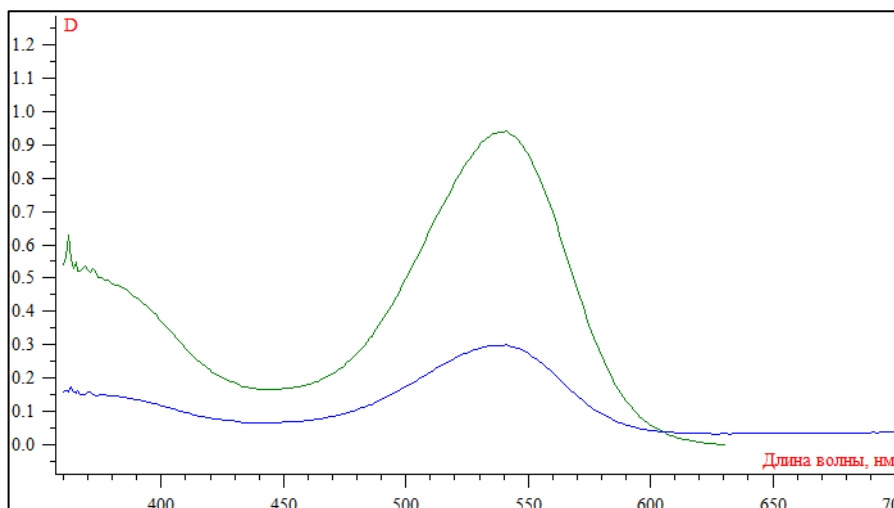


Рис. 3.2. Спектр поглощения сахарного сиропа с антоцианами из лепестков роз

Данные эксперимента по получению сахарного сиропа из лепестков роз:

$$V_{\text{экстракта}} = 80 \text{ мл}; V_{\text{сиропа}} = 220 \text{ мл}; \tau_{\text{варки}} = 9 \text{ мин}$$

Данные эксперимента по определению содержания антоцианов в данном сиропе:

$$V_{\text{к}} = 25 \text{ мл}; V_{\text{а}} = 2 \text{ мл}; n = 12,5; M_{\text{хлорид цианидин-3-гликозида}} = 484,7 \text{ мг/ммоль}$$

Содержание антоцианов в сиропе:

$$C = \frac{0,9403}{26900 \times 1} \times 12,5 \times 484,7 \times 1000 = 211,8 \text{ мг/л}$$

Массовая доля сухих веществ в сиропе составляет 60%.

Сахарный сироп с экстрактом антоцианов из краснокочанной капусты был приготовлен по рецептуре, представленной в таблице 2.1. Для определения количественного содержания антоцианов в сахарном сиропе отбирали аликвотную часть сиропа, переносили в мерную колбу и доводили объем в колбе до метки 0.1 М раствором соляной кислоты.

Содержание антоцианов в сиропе рассчитывали по формуле (2.2), исходя из закона Бера.

На рис. 3.3. представлен спектр поглощения сиропа с экстрактом красной кукурузы (при pH=1).

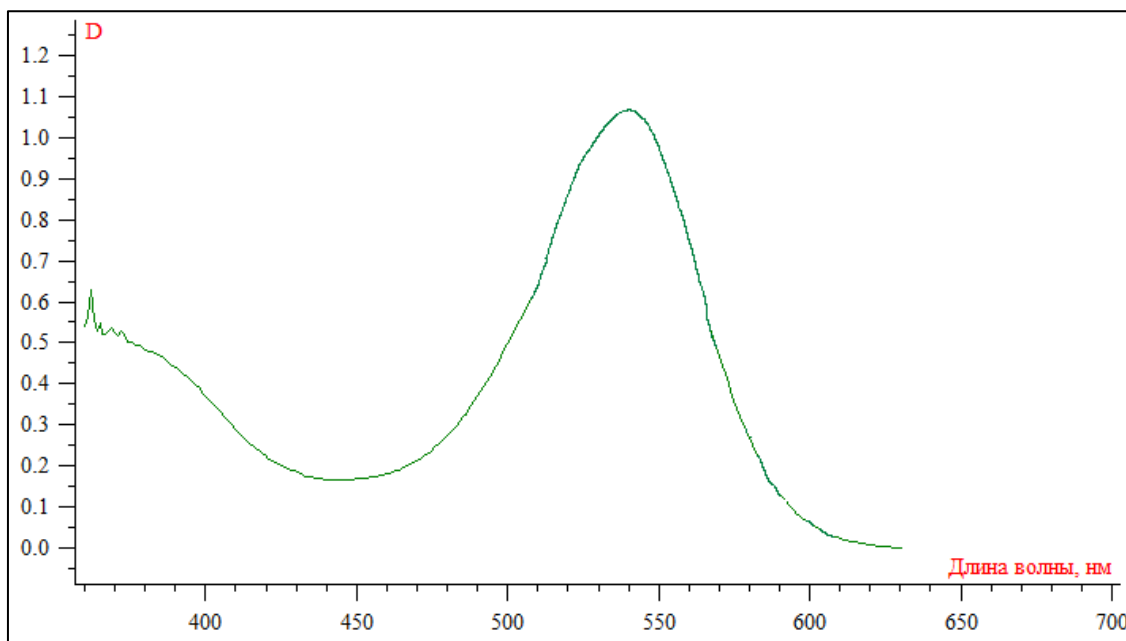


Рис. 3.3. Спектр поглощения сахарного сиропа с антоцианами из красной капусты

Данные эксперимента по получению сахарного сиропа с добавлением экстракта краснокачанной капусты:

$$V_{\text{экстракта}} = 75 \text{ мл}; V_{\text{сиропа}} = 495 \text{ мл}; \tau_{\text{варки}} = 8 \text{ мин}$$

Данные эксперимента по определению содержания антоцианов в данном сиропе:

$$V_{\text{к}} = 25 \text{ мл}, V_{\text{а}} = 2 \text{ мл}; n = 12,5; M_{\text{хлорид цианидин-3-гликозида}} = 484,7 \text{ мг/ммоль}$$

Содержание антоцианов в сиропе равно:

$$C = \frac{1,114}{26900 \times 1} \times 12,5 \times 484,7 \times 1000 = 250,9 \text{ мг/л}$$

Массовая доля сухих веществ в сиропе составляет 68%.

Сахарный сироп с экстрактом антоцианов из листьев базилика был приготовлен по рецептуре, представленной в таблице 2.1. Для определения количественного содержания антоцианов в сахарном сиропе отбирали аликвотную часть сиропа, переносили в мерную колбу и доводили объем в колбе до метки 0.1 М раствором соляной кислоты.

Содержание антоцианов в сиропе рассчитывали по формуле (2.2), исходя из закона Бера.

На рис. 3.4. представлен спектр поглощения сиропа с экстрактом из листьев базилика (при pH=1).

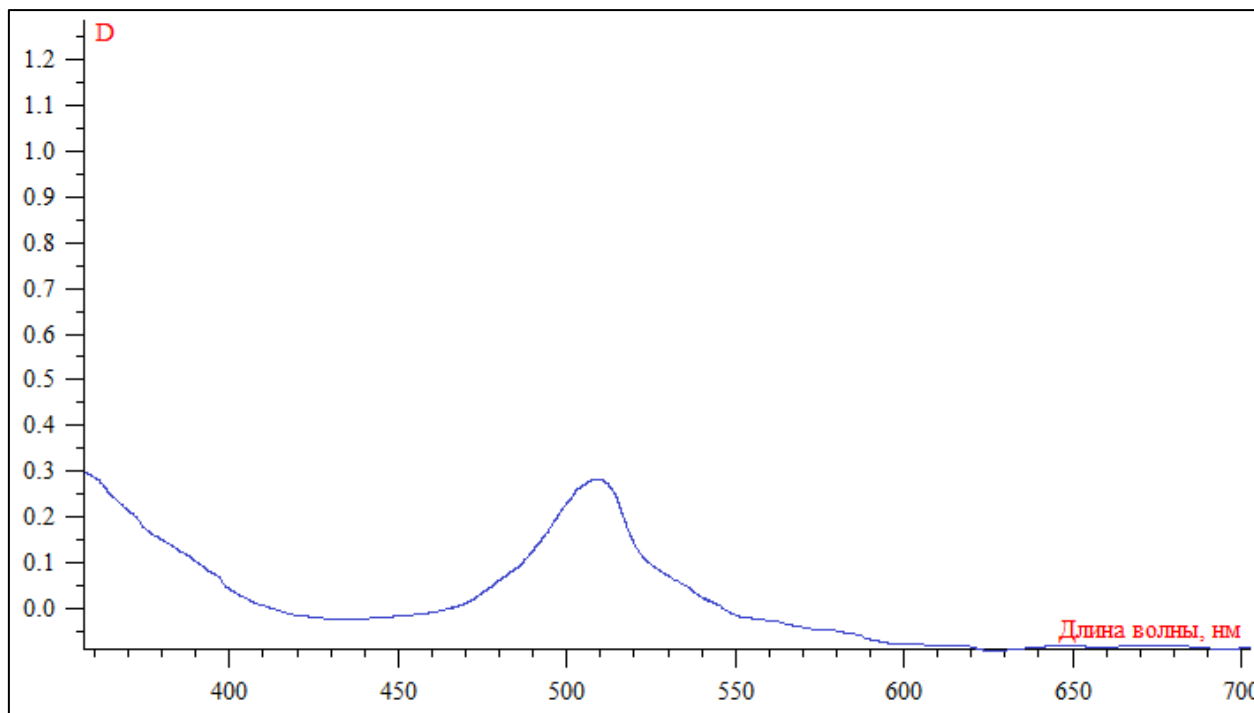


Рис. 3.4. Спектр поглощения сахарного сиропа с антоцианами из листьев базилика

Данные эксперимента по получению сахарного сиропа с добавлением экстракта из листьев базилика:

$V_{\text{экстракта}} = 50$ мл; $V_{\text{сиропа}} = 200$ мл; $\tau_{\text{варки}} = 8$ мин

Данные эксперимента по определению содержания антоцианов в данном сиропе:

$V_{\text{к}} = 25$ мл; $V_{\text{а}} = 2$ мл; $n = 12,5$; $M_{\text{хлорид цианидин-3-гликозида}} = 484,7$ мг/ммоль

Содержание антоцианов в сиропе из листьев базилика равно:

$$C = \frac{0,3}{26900 \times 1} \times 12,5 \times 484,7 \times 1000 = 67,6 \text{ мг / л}$$

Массовая доля сухих веществ в сиропе составляет 58%.

Сахарный сироп с экстрактом антоцианов аронии черноплодной был приготовлен по рецептуре, представленной в таблице 2.1. Для определения количественного содержания антоцианов в сахарном сиропе отбирали алик-

вотную часть сиропа, переносили в мерную колбу и доводили объем в колбе до метки 0.1 М раствором соляной кислоты.

Содержание антоцианов в сиропе рассчитывали по формуле (2.2), исходя из закона Бера.

На рис. 3.5. представлен спектр поглощения сиропа с экстрактом аронии черноплодной (при pH=1).

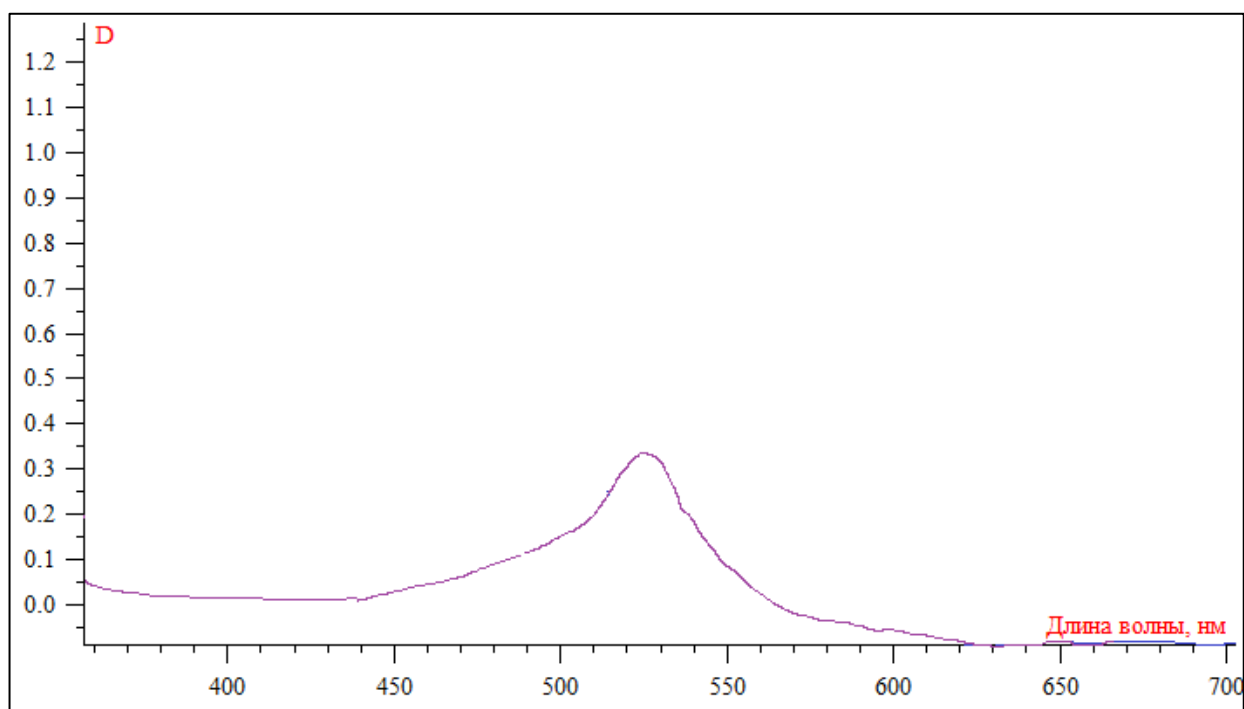


Рис. 3.5. Спектр поглощения сахарного сиропа с антоцианами из аронии черноплодной

Данные эксперимента по получению сахарного сиропа с добавлением экстракта аронии черноплодной:

$$V_{\text{экстракта}} = 15 \text{ мл}; V_{\text{сиропа}} = 95 \text{ мл}; \tau_{\text{варки}} = 8 \text{ мин}$$

Данные эксперимента по определению содержания антоцианов в данном сиропе:

$$V_{\text{к}} = 25 \text{ мл}, V_{\text{а}} = 2 \text{ мл}, n = 25/2 = 12,5; M_{\text{хлорид цианидин-3-гликозида}} = 484,7 \text{ мг/ммоль}$$

Содержание антоцианов в сиропе равно:

$$C = \frac{0,3185}{26900 \times 1} \times 12,5 \times 484,7 \times 1000 = 71,7 \text{ мг/л}$$

Массовая доля сухих веществ в сиропе составляет 56%.

Сахарный сироп с экстрактом антоцианов паслена был приготовлен по рецептуре, представленной в таблице 2.1. Для определения количественного содержания антоцианов в сахарном сиропе отбирали аликвотную часть сиропа, переносили в мерную колбу и доводили объем в колбе до метки 0.1 М раствором соляной кислоты.

Содержание антоцианов в сиропе рассчитывали по формуле (2.2), исходя из закона Бера.

На рис. 3.6. представлен спектр поглощения сиропа с экстрактом паслена (при pH=1).

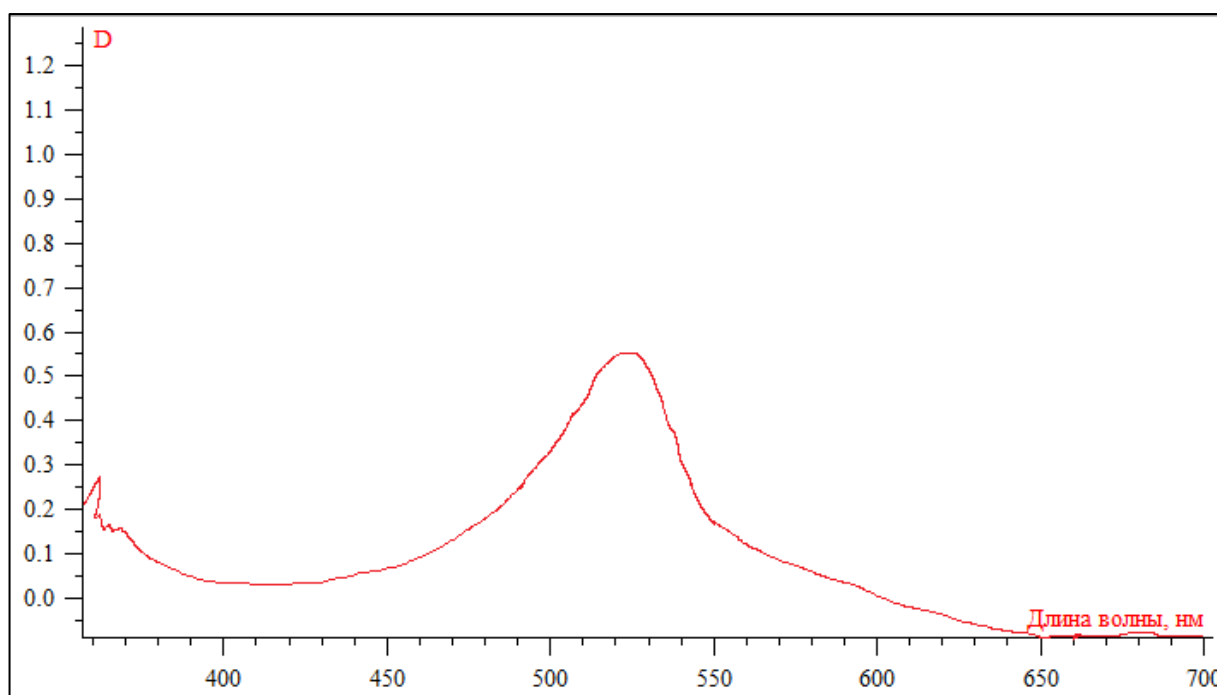


Рис. 3.6. Спектр поглощения сахарного сиропа с антоцианами паслена

Данные эксперимента по получению сахарного сиропа с добавлением экстракта паслена:

$$V_{\text{экстракта}} = 15 \text{ мл}; V_{\text{сиропа}} = 95 \text{ мл}; \tau_{\text{варки}} = 8 \text{ мин}$$

Данные эксперимента по определению содержания антоцианов в данном сиропе:

$$V_{\text{к}} = 25 \text{ мл}, V_{\text{а}} = 2 \text{ мл}; n = 12,5; M_{\text{хлорид цианидин-3-гликозида}} = 484,7 \text{ мг/ммоль}$$

Содержание антоцианов в сиропе равно:

$$C = \frac{0,6098}{26900 \times 1} \times 12,5 \times 484,7 \times 1000 = 137,3 \text{ мг/л}$$

Массовая доля сухих веществ в сиропе составляет 57%.

В табл. 3.2. приведены данные по содержанию антоцианов в различных сиропах.

Таблица 3.2.

Содержание антоцианов в сахарных сиропах

Наименование сырья, из которого получен сироп	Концентрация антоцианов, мг/л
Порошок красной кукурузы	250,9
Лепестки роз	211,8
Листья базилика	67,6
Плоды аронии	71,7
Плоды паслена	137,3

В результате лидером по содержанию антоцианов оказался сироп с добавлением экстракта из порошка красной кукурузы, как и сам экстракт из того же сырья.

3.1.2 Оценка показателей качества сахарных сиропов

В качестве контрольного образца был выбран сироп по ГОСТ 28499-2014 «Сиропа. Общие технические условия», который подлежал сравнению с полученными антоциановыми сиропами. Результаты оценки показателей качества контрольного и полученных образцов сиропов представлены в табл. 3.3.

Таблица 3.3.

Показатели качества сахарных сиропов

Наименование показателя	Контрольный образец [2]	Образец сиропа из лепестков роз	Образец сиропа из красной кукурузы	Образец сиропа из листьев базилика	Образец сиропа из плодов аронии	Образец сиропа из плодов паслена
Органолептические показатели						
Внешний вид	Прозрачная или непрозрачная вязкая жидкость. Допускается наличие осадка	Прозрачная жидкость без осадка, примесей и посторонних включений	Прозрачная вязкая жидкость со слегка опалесцирующими	Прозрачная жидкость без осадка и посторонних взвесей	Прозрачная вязкая жидкость с небольшими	Прозрачная жидкость без осадка и посторонних примесей и

Наименование показателя	Контрольный образец [2]	Образец сиропа из лепестков роз	Образец сиропа из красной кукурузы	Образец сиропа из листьев базилика	Образец сиропа из плодов ароматной	Образец сиропа из плодов паслена
	и взвесей, обусловленных особенностями используемого сырья, без включений, не свойственных продукту		взвесями, присутствие которых обусловлено видом сырья		взвесями от плодов	взвесей
Цвет	В соответствии с рецептурами	Насыщенный красный	Бордовый	Насыщенный рубиновый	Ярко-красный	Фиолетово-красный
Вкус	В соответствии с рецептурами	Сладкий	Сладкий	Сладкий	Сладкий с кислоткой	Сладкий
Аромат	В соответствии с рецептурами	Приятный аромат лепестков роз	Легкий приятный аромат	Приятный аромат	Приятный аромат плодов	Легкий приятный аромат
Физико-химические показатели						
Массовая доля сухих веществ, %	не менее 50	60	68	58	56	57

По результатам исследования можно сделать вывод, что полученные образцы сиропов на основе антоциановых экстрактов соответствуют требованиям ГОСТ [2].

Таким образом, установлено, что полученные образцы сахарных сиропов практически не отличаются от контрольного. Преимущество разработки по сравнению с другими сиропами состоит в том, что в составе сиропа присутствуют только натуральные компоненты с биологически активными добавками антоцианов и с антиоксидантными свойствами. Причем состав сиропа таков, что рецептурное количество сахара и лимонной кислоты обеспечивает и хороший вкус, и сохранность сиропов из-за достаточной концентрации сахара, а рецептурное количество антоцианов обеспечивает насыщенный красный цвет сиропов, причем с увеличением количества антоцианов в сиро-

пах будет увеличиваться их антиоксидантная активность, а, следовательно, полезные свойства. Поэтому разработанные образцы сиропов можно рекомендовать для использования в питании различных групп населения, в т. ч. и детском.

3.1.3 Определение антиоксидантной активности антоциановых сиропов

В качестве вещества сравнения при определении антиоксидантной активности использовали кофейную кислоту.

Для этого навеску кофейной кислоты массой 0.040 ± 0.005 г растворяли в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 250 мл.

Для построения градуировочного графика (рис. 3.7.) готовили серию растворов в колбах на 5 мл, содержащих 1 мл 10% раствора соды, аликвотный объем раствора кофейной кислоты (50.0; 100.0 и 200.0 мкл) и 0.20 мл реактива Фолина-Чокальтеу.

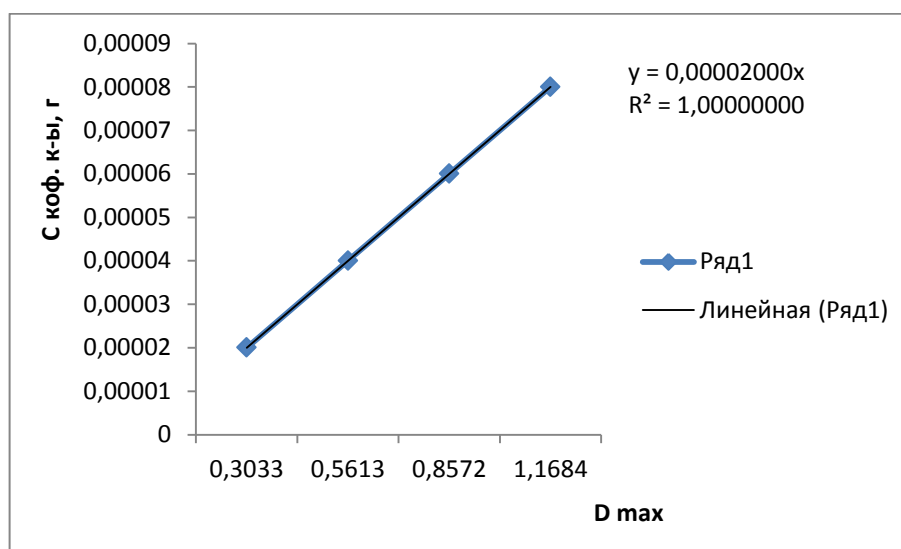


Рис. 3.7. Градуировочный график по кофейной кислоте

Для определения антиоксидантной активности по методу Фолина-Чокальтеу в колбы вместимостью 5 мл вносили:

- а) 1 мл 10% раствора соды
- б) аликвоту анализируемого вещества
- в) 0.20 мл реактива Фолина-Чокальтеу

Смеси перемешивали встряхиванием и выдерживали в течение 30 мин при комнатной температуре. После доводили дистиллированной водой до метки, перемешивали.

Оптическую плотность полученных растворов измеряли при 760 нм на спектрофотометре СПЕКС в кюветах с длиной оптического пути 1 см.

Результаты определения эквивалентов кофейной кислоты в сиропах представлены в табл. 3.4.

Таблица 3.4.

Эквиваленты кофейной кислоты в сахарных сиропах

Образец	Оптическая плотность, D_{\max}	Эквивалент кофейной кислоты, г	АОА, г/мл
Сироп из плодов аромии	0,4754	$0,95 \cdot 10^{-5}$	$0,59 \cdot 10^{-3}$
Сироп из плодов паслена	0,7426	$1,49 \cdot 10^{-5}$	$0,93 \cdot 10^{-3}$

По градуировочному графику (рис. 3.6) определяли эквивалент кофейной кислоты. Антиоксидантную активность рассчитывали по формуле (1):

$$AOA = \frac{X}{C \cdot M}, \text{ моль/г} \quad (3.1),$$

где X – эквивалент кофейной кислоты, г/дм³ напитка;

M – молярная масса кофейной кислоты, г/моль

C – концентрация кофейной кислоты, г.

3.1.4 Результаты определения сохранности антоциановых сиропов

В результате хранения приготовленных сиропов при комнатных условиях концентрация антоцианов не уменьшилась, и сиропы, не прошедшие стерилизацию и укупорку, замечательно хранились 45 дней.

На основании этого можно сделать вывод о хорошей сохранности приготовленных сахарных сиропов на основе антоцианового сырья.

3.1.5 Результаты сравнения способов получения сахарных антоциановых сиропов из красных лепестков роз

Данные эксперимента по получению сахарных сиропов с добавлением лепестков роз:

$$m_{\text{сырья}} = 15,5 \text{ г}; V_{\text{сиропа}} = 150 \text{ мл}; m_{\text{лимонной кислоты}} = 2,5 \text{ г}$$

Результаты определения антоцианов в 3-х образцах сиропов при двух значениях рН представлены в табл. 3.5.

Таблица 3.5.

Содержание антоцианов в сиропах, приготовленных по первому и второму способу и в сиропе смородиновом, приобретенном в аптеке

Образцы	V _a	V _к	рН=1		рН=4,5	
			D _{max}	C, мг/л	D _{max}	C, мг/л
Сироп из лепестков роз №1	10	25	0,4787	21,6	0,024	1,1
Сироп из лепестков роз №2	2	25	0,7731	174,0	0,039	8,8
Сироп смородиновый	5	25	0,8514	76,7	0,012	1,1

Исходя из данных таблицы, можно сделать вывод наибольшее количество натурального красителя содержится в сиропе из лепестков роз, полученном вторым способом. Это можно объяснить тем, что в кислой среде без присутствия посторонних веществ (сахара) краситель извлекается легче, чем в уже готовом сахарном сиропе.

Купленный смородиновый сироп, приготовленный пастеризованным способом, также содержит в себе достаточное количество антоцианов. Вывод об антоциановой природе красителя можно сделать по значительному снижению значений концентрации при рН=4,5. В наблюдениях также можно отметить значительное осветление окраски сиропов до почти бесцветной.

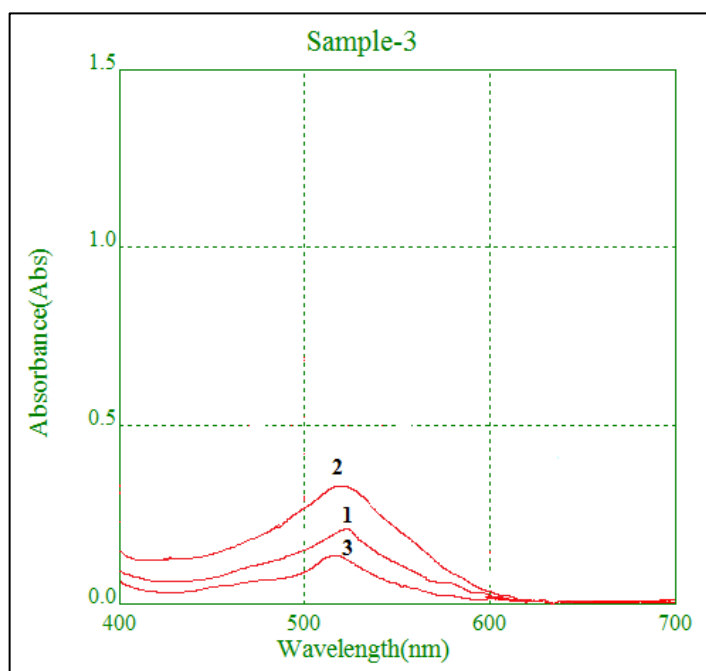
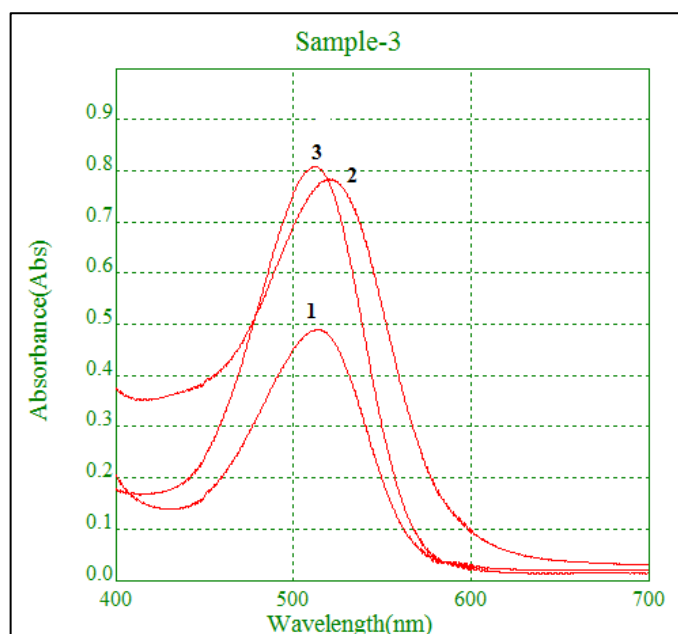


Рис. 3.8. Спектр поглощения при рН=1 и рН=4,5

Нами была проверена сохранность антоцианов в сиропах через две недели, так как сиропы после вскрытия упаковки можно хранить 18 суток в холодильнике)

Данные повторного измерения содержания антоцианов в 3-х образцах сиропов при двух значениях рН по истечении 2 недель приведены в табл. 3.6.

Содержание антоцианов в сиропах спустя 2 недели

Образцы	V _a	V _к	pH=1		pH=4,5	
			D _{max}	C, мг/л	D _{max}	C, мг/л
Сироп из лепестков роз №1	10	25	0,3855	17,3	-	0
Сироп из лепестков роз №2	2	25	0,7481	168,5	-	0
Сироп смородиновый	5	25	0,7816	70,4	-	0

На основе данных из таблицы можно сделать вывод о том, что за 2 недели хранения сиропов концентрация антоцианов в них снизилась (в сиропе №1 – на 20 %, в сиропе №2 – на 3,2 %, в сиропе смородиновом – на 8,2 %), а при pH=4,5 наблюдаем почти полное обесцвечивание растворов (рис. 3.8.).

По градуировочному графику (рис. 3.9.) определяли эквивалент кофейной кислоты. Антиоксидантную активность рассчитывали по формуле (3.1).

Данные по измерению АОА сиропов представлены в табл. 3.7.

Таблица 3.7.

АОА образцов сиропов

Образцы	Оптическая плотность, D _{max}	Эквивалент кофейной кислоты, г	АОА, г/мл
Сироп из лепестков роз №1	0,3941	$2,13 \cdot 10^{-5}$	$1,33 \cdot 10^{-3}$
Сироп из лепестков роз №2	1,1075	$5,99 \cdot 10^{-5}$	$3,75 \cdot 10^{-3}$
Сироп смородиновый	2,1755	$11,78 \cdot 10^{-5}$	$7,36 \cdot 10^{-3}$
Спустя 2 недели			
Сироп из лепестков роз №1	0,1646	$0,89 \cdot 10^{-5}$	$0,56 \cdot 10^{-3}$
Сироп из лепестков роз №2	0,2144	$1,16 \cdot 10^{-5}$	$0,73 \cdot 10^{-3}$
Сироп смородиновый	0,5090	$2,76 \cdot 10^{-5}$	$1,72 \cdot 10^{-3}$

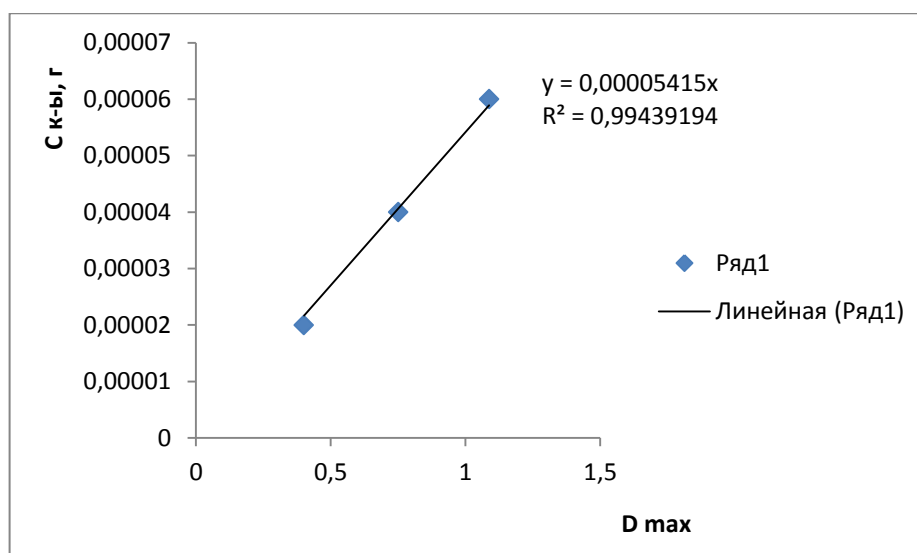


Рис. 3.9. Градуировочный график по кофейной кислоте

На основе результатов измерений АОА 3-х образцов сиропов можно сделать вывод, что наибольшей антиоксидантной активностью обладает сироп смородиновый, но судя по значениям, полученным спустя 2 недели, лидером оказывается сироп из лепестков роз №1. Это объясняется различной природой антоциановых красителей в сиропах и степенью накопления их в продукте.

3.2 Получение мастики и глазури с добавлением антоциановых красителей и изучение их свойств

Для получения разноцветной кондитерской мастики использовали мастику сахарную ванильную (помадка) «Парфе декор» и сухие разноцветные формы антоцианов, полученные из базилика, капусты красной и свеклы при разных значениях рН и сухие формы бетацианинов.

На рис. 3.10. представлены образцы мастики с антоциановыми и бетацианиновыми красителями.

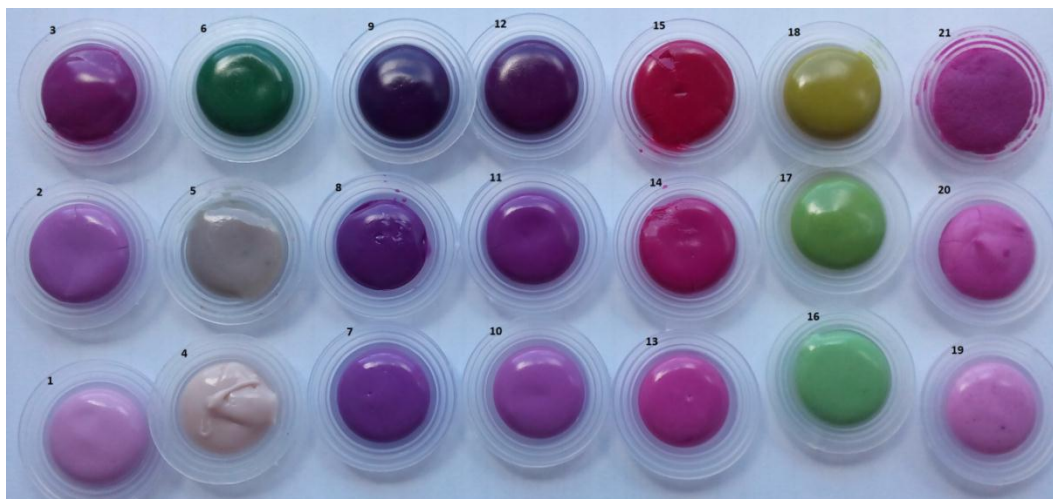


Рис. 3.10. Образцы мастики с антоциановыми и бетацианиновыми красителями:

1 – базилик, красный (0,05 г); 2 – базилик, красный (0,1 г); 3 – базилик, красный (0,3 г); 4 – базилик, зеленый (0,05 г); 5 – базилик, зеленый (0,1 г); 6 – базилик, зеленый (0,3 г); 7 – капуста красная, синий (0,05 г); 8 – капуста красная, синий (0,1 г); 9 – капуста красная, синий (0,3 г); 10 – капуста красная, фиолетовый (0,05 г); 11 – капуста красная, фиолетовый (0,1 г); 12 – капуста красная, фиолетовый (0,3 г); 13 – капуста красная, бордовый (0,05 г); 14 – капуста красная, бордовый (0,1 г); 15 – капуста красная, бордовый (0,3 г); капуста красная, желтый (0,05 г); капуста красная, желтый (0,1 г); капуста красная, желтый (0,3 г); бетацианины (0,05 г); бетацианины (0,1 г); бетацианины (0,3 г).

Для контроля за цветом, который соответствует концентрации натуральных красителей, использовали онлайн-программу Sanstv. Результаты измерений представлены в табл. 3.8.

Таблица 3.8.

Результаты измерения цвета пикселя образцов мастики

№	Источник, цвет	Навеска красителя, г	RGB	HEX
1	базилик, красный	0,05	156, 118, 176	#9c76b0
2	базилик, красный	0,1	109,65,135	#6d4187
3	базилик, красный	0,3	96,30,95	#601e5f
4	базилик, зеленый	0,05	160,150,167	#a096a7
5	базилик, зеленый	0,1	108,103,118	#6c6776
6	базилик, зеленый	0,3	18,63,49	#123f31
7	капуста красная, синий	0,05	89,43,124	#592d7d
8	капуста красная, синий	0,1	70,29,102	#461d66
9	капуста красная, синий	0,3	43,28,77	#2b1c4d

№	Источник, цвет	Навеска красителя, г	RGB	HEX
10	капуста красная, фиолетовый	0,05	118,62,142	#763e8e
11	капуста красная, фиолетовый	0,1	89,29,107	#591d6b
12	капуста красная, фиолетовый	0,3	61,27,81	#3d1b51
13	капуста красная, бордовый	0,05	139,44,127	#8b2c7f
14	капуста красная, бордовый	0,1	128,22,88	#801658
15	капуста красная, бордовый	0,3	126,11,53	#7e0b35
16	капуста красная, желтый	0,05	77,131,99	#4d8363
17	капуста красная, желтый	0,1	87,126,72	#577e48
18	капуста красная, желтый	0,3	116,110,39	#746e27
19	Бетацанины	0,05	154,94,162	#9a5ea2
20	Бетацанины	0,1	156,67,140	#9c438c
21	Бетацанины	0,3	125,50,123	#7d327b

Спустя сутки вновь провели измерения цвета пикселя данных образцов. Данные измерений представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9.

Сохранность красителей в мастике спустя сутки

№	Источник, цвет	Навеска красителя, г	RGB	HEX
1	базилик, красный	0,05	147,96,120	#935e77
2	базилик, красный	0,1	104,49,89	#713d64
3	базилик, красный	0,3	76,15,49	#4c0f31
4	базилик, зеленый	0,05	168,129,113	#a88171
5	базилик, зеленый	0,1	128,103,92	#80675c
6	базилик, зеленый	0,3	19,54,31	#13361f
7	капуста красная, синий	0,05	76,26,70	#4c1a46
8	капуста красная, синий	0,1	75,25,71	#4b1947
9	капуста красная, синий	0,3	38,13,35	#260d23
10	капуста красная, фиолетовый	0,05	113,49,98	#713162
11	капуста красная, фиолетовый	0,1	91,25,72	#5b1948
12	капуста красная, фиолетовый	0,3	50,4,34	#320422
13	капуста красная, бордовый	0,05	119,40,78	#77284e
14	капуста красная, бордо-	0,1	123,11,50	#7b0b32

№	Источник, цвет	Навеска красителя, г	RGB	HEX
	вый			
15	капуста красная, бордовый	0,3	131,10,34	#830a22
16	капуста красная, желтый	0,05	80,120,67	#507843
17	капуста красная, желтый	0,1	107,130,59	#6b823b
18	капуста красная, желтый	0,3	136,116,36	#887424
19	Бетацианины	0,05	172,92,134	#ac5c86
20	Бетацианины	0,1	164,60,110	#a43c6e
21	Бетацианины	0,3	115,36,76	#73244c

Для получения разноцветной кондитерской глазури использовали сухой порошок глазури с ванильным или лимонным вкусом и сухие формы антоциановых красителей. На рис. 3.11. представлены образцы глазури из яичного белка с сухим порошком глазури лимонного вкуса с добавленными в нее навесками полученных форм антоциановых красителей.

Для контроля за цветом образцов глазури, который соответствует концентрации натуральных красителей, использовали онлайн-программу Sanstv. Результаты измерений представлены в таблице 3.10.



Рис. 3.11. Образцы глазури с красителями:

1 – красная форма капусты с лимонной кислотой; 2 – синяя форма базилика с лимонной кислотой; 3 – красная форма капусты без лимонной кислоты; 4 – синяя форма базилика без лимонной кислоты; 5 – зеленая форма капусты без лимонной кислоты; 6 – зеленая форма капусты с лимонной кислотой; 7 – фиолетовая форма капусты без лимонной кислоты; 8 – фиолетовая форма капусты с лимонной кислотой

Результаты измерения цвета пикселя образцов глазури из яичного белка

№	Источник, цвет	Навеска красителя, г	Навеска глазури, г	RGB	HEX
1	красная форма капусты с лимонной кислотой	0,1	12,457	166,134,145	#a68691
2	синяя форма базилика с лимонной кислотой	0,1	12,218	164,121,148	#a47994
3	красная форма капусты без лимонной кислоты	0,1	15,162	30,88,112	#1e5870
4	синяя форма базилика без лимонной кислоты	0,1	13,961	1,77,93	#014d5d
5	зеленая форма капусты без лимонной кислоты	0,1	11,209	116,141,76	#748d4c
6	зеленая форма капусты с лимонной кислотой	0,1	12,110	189,172,154	#bdac9a
7	фиолетовая форма капусты без лимонной кислоты	0,1	15,193	0,103,116	#006774
8	фиолетовая форма капусты с лимонной кислотой	0,1	13,017	174,142,155	#ae8e9b

По данным таблиц можно сделать вывод, что показатели RGB и HEX несколько изменились, т.е интенсивность окраски спустя некоторое время уменьшилась. Но так как данные отделочные полуфабрикаты рекомендуется хранить короткое время (5 суток), то вполне целесообразно добавлять в них сухие формы натуральных красителей с целью обогащения данных продуктов биологически-активными веществами и придания приятной натуральной окраски.

3.3 Установление фальсификации сиропов и мармеладов

Для установления фальсификации использовали дифференциальный спектрофотометрический метод при двух значениях pH, равных 1,0 и 4,5.

Результаты определения содержания антоцианов в сиропах и мармеладах, приобретенных в открытой продаже, представлены соответственно в таблицах 3.11. и 3.12. и на рис. 3.12. и 3.13.

Таблица 3.11.

Содержание антоцианов в покупных сиропах

Образцы	V _a	V _к	pH=1		pH=4,5	
			D _{max}	C, мг/л	D _{max}	C, мг/л
Сироп малиновый	20	50	0,2941	13,2	0,2853	12,9
Сироп земляничный	5	50	0,1938	34,9	0,1903	34,2
Сироп вишневый	2	50	0,5630	253,6	0,6078	273,8

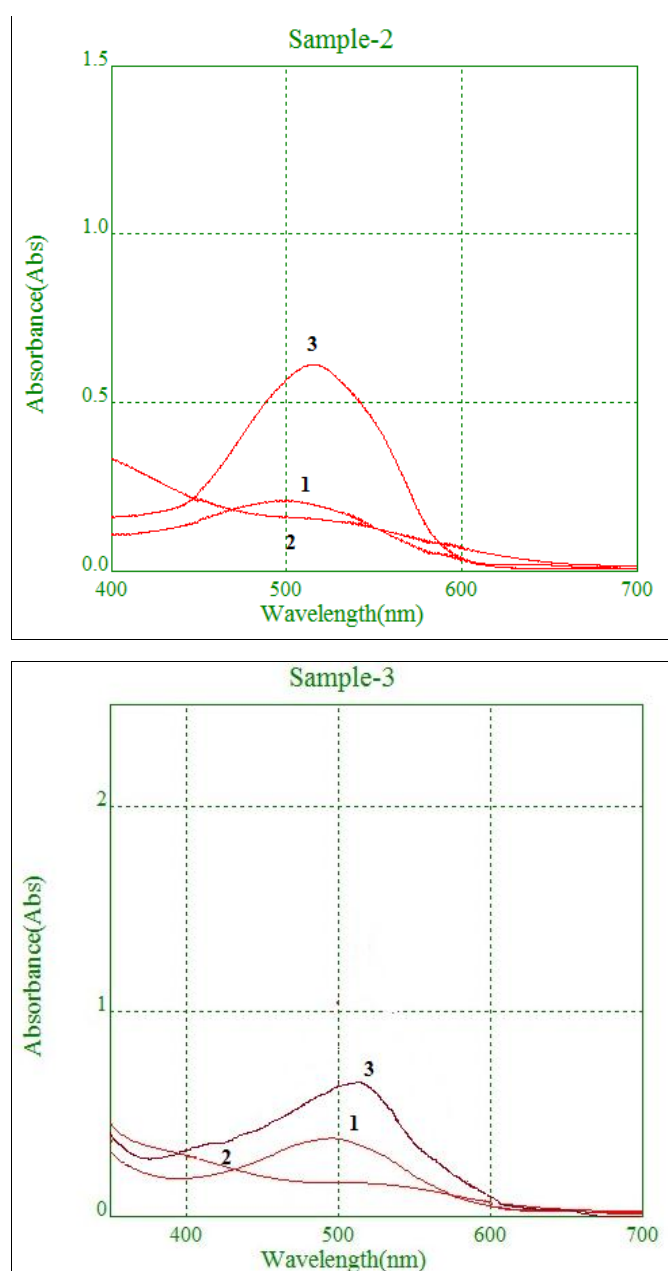


Рис. 3.12. Спектры экстрактов антоцианов из сиропов при двух значениях pH

Исходя из данных таблицы 3.11. и рисунка 3.12., можно сделать вывод, что при изменении рН концентрация красителя осталась примерно такой же, а в последнем даже увеличилась.

Следовательно, насыщенный красный цвет сиропа обеспечивается за счет добавления синтетического красителя, т.к. при наличии натурального антоцианового красителя при увеличении рН до 4.5 концентрация его должна значительно уменьшиться за счет разрушения антоцианов в среде, близкой к нейтральной.

На основе этого можно сделать вывод о фальсификации, и, в первую очередь, об информационной фальсификации производителями заявленных образцов покупных сахарных сиропов.

Увеличение концентрации красителя у 3-го образца объясняется появлением новых функциональных групп у содержащегося соединения химической природы.

Далее нами была установлена фальсификация мармеладов (земляничного, малинового, смородинового), приобретенных в магазине «Мята» Эко-продукты, который позиционирует себя как магазин, реализующий потребителям только натуральные продукты.

Таблица 3.12.

Содержание антоцианов в покупных мармеладах

Образцы	m, г	V _к ,	рН=1		рН=4,5	
			D _{max}	C, г/100 Г	D _{max}	C, г/100 Г
Мармелад «Земляника»	7,0	25	0,6135	0,0039	0,6988	0,0045
Мармелад «Малина»	5,6	25	0,4347	0,0035	0,5278	0,0043
Мармелад «Смородина»	5,3	25	0,5398	0,0046	0,7320	0,0058

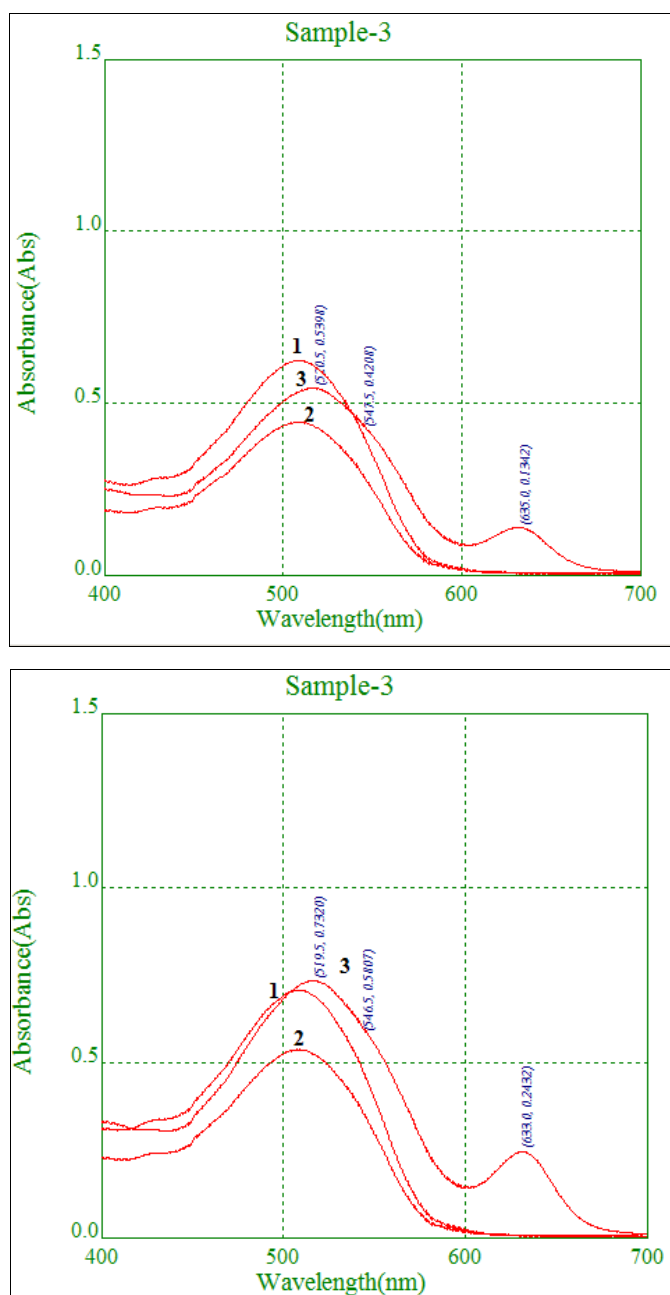


Рис. 3.13. Спектры экстрактов антоцианов из мармеладов при двух значениях рН

В случае с мармеладами наблюдается похожая картина: при увеличении рН наблюдается повышение концентрации красителя. Таким образом, можно сделать вывод о присутствии в мармеладах красителя химической природы. А такие продукты не могут называться натуральными. Несмотря на то, что в составе было указано, что мармелад из натуральных соков соответствующих ягод.

3.4 Получение жевательного зефира с антоциановыми красителями

3.4.1 Определение содержания антоцианов в маршмеллоу

На рис. 3.14 представлен спектр поглощения маршмеллоу с антоциановым красителем «Капуста красная, фиолетовый (при pH=1)».

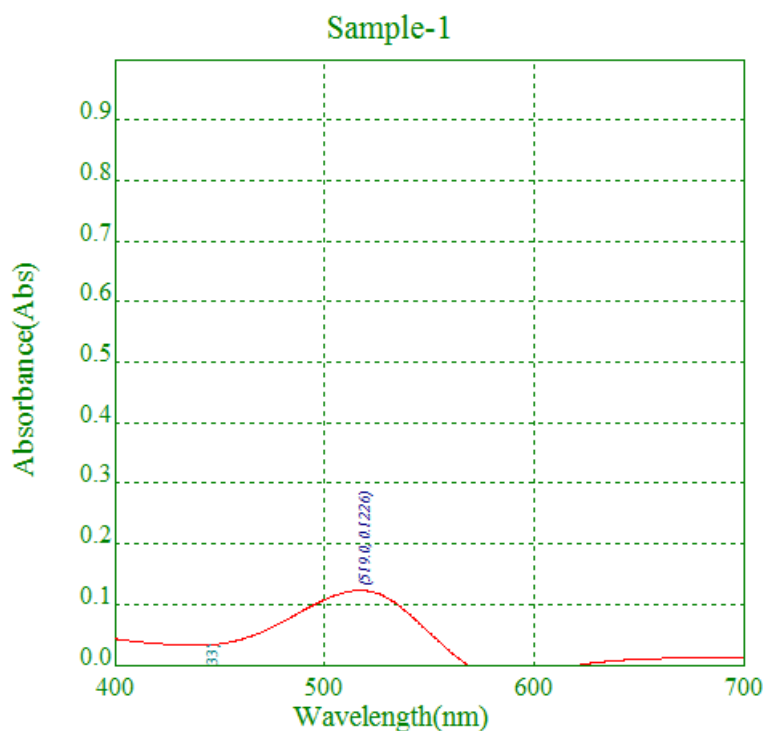


Рис. 3.14. Спектр поглощения антоцианов, выделенных из жевательного зефира

Данные эксперимента по определению содержания антоцианов в данном зефире:

$m=5,6$ г; $V_k=25$ мл; $M_{\text{хлорид цианидин-3-гликозида}}=484,7$ мг/ммоль

Содержание антоцианов в зефире:

$$C = \frac{0,1226}{26900 \times 1} \times 0,025 \times \frac{484,7}{5,6} \times 100 = 1 \text{ мг} / 100 \text{ г}$$

3.4.2 Определение антиоксидантной активности жевательного зефира

Для построения градуировочного графика (рис. 3.15.) готовили серию растворов в колбах на 5 мл, содержащих 1 мл 10% раствора соды, аликвот-

ный объем раствора кофейной кислоты (50.0; 100.0 и 150.0 мкл) и 0.20 мл реактива Фолина-Чокальтеу.

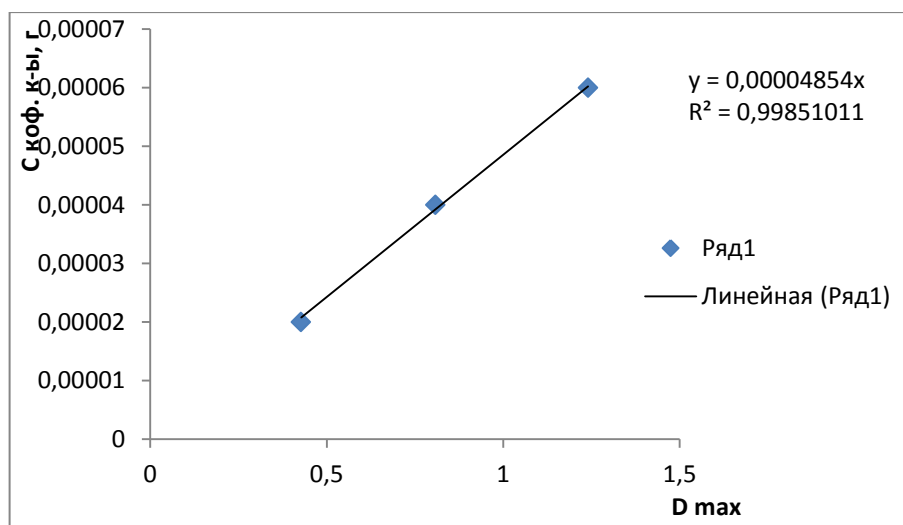


Рис. 3.15. Градуировочный график по кофейной кислоте

Определение АОА проводили в двух параллельных образцах.

Для определения антиоксидантной активности по методу Фолина-Чокальтеу в колбы вместимостью 5 мл вносили:

- а) 1 мл 10% раствора соды
- б) аликвоту анализируемого вещества
- в) 0.20 мл реактива Фолина-Чокальтеу

Оптическую плотность полученных растворов измеряли также при 760 нм на спектрофотометре СПЕКС в кюветах с длиной оптического пути 1см.

По градуировочному графику (рис. 3.11) определяли эквивалент кофейной кислоты. Антиоксидантную активность рассчитывали по формуле (3.1).

Результаты определения АОА маршмеллоу представлены в табл. 3.13.

Таблица 3.13.

Антиоксидантная активность жевательного зефира

№ измерения	Оптическая плотность, D_{\max}	Эквивалент кофейной кислоты, г	АОА, г/мл
1	0,1705	$0,83 \cdot 10^{-5}$	$0,18 \cdot 10^{-3}$
2	0,1900	$0,92 \cdot 10^{-5}$	$0,21 \cdot 10^{-3}$

Среднее значение АОА по итогам двух измерений будет равно 0,009 моль/г.

ВЫВОДЫ

1. В ходе исследования были получены новые функциональные продукты питания с добавлением антоцианов: сахарные сиропы, глазурь, мастика, жевательный зефир.

2. Определены физико-химические показатели продукции с добавлением красителей, а именно содержание антоцианов, АОО, сохранность и показатели изменения цвета (для мастики и глазури).

Так как суточная потребность антоцианов составляет в среднем 50 мг/сутки, употребление 70 мл антоциановых сахарных сиропов вместе с пищей обеспечит суточную потребность в антоцианах. Употребление жевательного зефира в количестве 500 г в сутки обеспечит 1/10 суточной нормы потребления антоцианов человеком. Технологически возможно увеличить в рецептуре жевательного зефира содержание антоцианов в 10 раз, что решит сразу две проблемы: будут получены зефиры, окрашенные в более яркие цвета и 500 г зефира обеспечат суточную норму потребления антоцианов. Но в связи с тем, что полученные продукты содержат много сахара, то следует ограничить потребление данных видов продуктов людям, страдающим сахарным диабетом.

Антиоксидантная активность сахарных сиропов из плодов паслена и аронии составила в эквивалентах кофейной кислоты $0,59 \cdot 10^{-3}$ и $0,93 \cdot 10^{-3}$ г/мл.

3. Разработаны два способа получения сахарного сиропа из лепестков роз и выявлена наиболее эффективная технология. По данным содержания антоцианов сироп, приготовленный по 2-му способу (174 мг/л) содержит в 8 раз больше красителя, чем сироп, приготовленный по 1-му способу (21,6 мг/л).

Результат получения сиропов заключается в том, что:

- предложенные способы получения сиропов позволяют обеспечить повышение органолептических свойств конечного продукта и повышение стабильности биологически активных антоцианов в сиропах.

- в предлагаемый состав входят только натуральные компоненты с биологически активными свойствами. Причем состав сиропа таков, что рецептурное количество сахара и лимонной кислоты обеспечивает и хороший вкус, и сохранность сиропов, а рецептурное количество антоцианов обеспечивает красивый цвет сиропов, причем с увеличением количества антоцианов в сиропах будет увеличиваться их антиоксидантная активность, а, следовательно, полезные свойства.

4. Установлена фальсификация окрашенных купленных продуктов с заявленными в составе натуральными красителями: сиропов – малинового, земляничного, вишневого и мармеладов – земляничного, малинового, смородинового дифференциальным спектрофотометрическим методом. Было установлено, что не один из перечисленных видов продукции не содержит натуральных антоцианов в своем составе, так как при увеличении рН с 1 до 4,5 концентрация красителя практически не изменяется, за исключением смородинового сиропа, приобретенного в аптеке.

5. В связи с открытием в 2019 г. в п. Северном завода по производству маршмеллоу, было проведено исследование по разработке собственной рецептуры зефира для того, чтобы в перспективе предложить данную разработку заводу. Разработанное изделие зефир обладает антиоксидантной активностью, высокими органолептическими, физико-химическими показателями, удовлетворительной формоудерживающей способностью, упругой жевательной консистенцией, имеет функциональное назначение по содержанию пищевого волокна. Предложенную рецептуру можно рекомендовать для производства на современных поточно-механизированных линиях по выработке пастильных изделий

Таким образом, представленные в работе исследования имеют практическую значимость для пищевой промышленности, так как могут быть предложены новые разработанные функциональные продукты питания.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Andersen Q.M. et. al. Anthocyanins // Encyclopedia Of Life Sciences. // Journal PLOS ONE. 2010. I. 2. P.1-12.
2. Харламова О.А., Кафка Б. В. Натуральные пищевые красители. – Издательство Москва, 1979. 14 с.
3. Антоцианы. [Электронный ресурс] // Словари и энциклопедии на Academic.ru. – 2000-2017.
URL: [можно первого и et/al/\(дата обращения 23.04.2018\)](#)
4. Тараховский Ю.С., Ким Ю.А., Абдрасилов Б.С., Музафаров Е.Н. Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина / отв. Ред. Е.И. Маевский. Пушино : Synchronobook, 2013. 310 с.
5. Cuevas E. et al. Soluble and Bound Phenolic Compounds in Different Bolivian Purple Corn (*Zea mays* L.) Cultivars // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2011. №59 (13). P. 7068–7074.
6. Welch C.R., Wu Q., Simon J.E. Antiproliferative and Antioxidant Properties of Anthocyanin Rich Extracts from Blueberry and Blackcurrant Juice // Curr. Anal. Chem. 2008. V.4. P. 75–77.
7. Boulton R. The Copigmentation of Anthocyanins and Its Role in the Color of Red Wine: A Critical Review // Am. J. Enol. Vitic. 2001. V. 52. P. 67–68.
8. Trouillas P., Sancho-García J.C., De Freitas V. et al. Stabilizing and Modulating Color by Copigmentation: Insights from Theory and Experiment // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 4937–4939.
9. Кульченко Я.Ю., Дейнека В.И., Дейнека Л.А., Блинова И.П. Получение разноцветных инкапсулированных форм антоцианов краснокочанной капусты методом лиофильной сушки // Тонкие химические технологии. 2017. Т.12. №6. С.32 –34.
10. Дейнека В.И., Кульченко Я.Ю., Блинова И.П. и др. Антоцианы листьев базилика: определение и получение сухих инкапсулированных форм // Химия растительного сырья. 2018. №1. С. 129-135.

11. Brouillard R., Lang J. Anthocyanins as Food Colorants // *Can. J. Chem.* 1990. V. 68. P. 755–758.
12. Macanita A.L., Moreira P.F.Jr., Lima J.C. et al. Photochemistry of anthocyanins and their biological role in plant tissues* // *J. Phys. Chem. A.* 2002. V. 106. P. 1248–1251.
13. Всё о еде [Электронный ресурс] // Портал «Еда+».
URL: <https://edaplus.info/produce/cranberry.html> (дата обращения 08.05.2018)
14. Mol J., Grotewold E., Koes R. (1998). In Vitro Phytotoxicity and Antioxidant Activity of Selected Flavonoids // *International Journal of Molecular Sciences.* V. 3. P. 212–217.
15. Tanaka Y., Brugliera F., Chandler S. (2009). Recent progress of flower colour modification by biotechnology. // *Int. J. Mol. Sci.* V.10. P. 5350–5369.
16. Apak R., Guclu K. Comparative evaluation of various total antioxidant capacity assays applied to phenolic compounds with the CUPRAC assay // *Molecules.* 2007. N12. P. 1496–1547.
17. Zaporozhets O.A., Krushynska O.A., Lipkovska N.A. A New Test Method for the Evaluation of Total Antioxidant Activity of Herbal Products // *J. Agric. Food Chem.* 2004. V.52. P. 21–25.
18. Яшин Я.И., Рыжнев В.Ю., Яшин А.Я., Черноусова Н.И. Природные антиоксиданты. Содержание в пищевых продуктах и их влияние на здоровье и старение человека М.: «ТрансЛит», 2009. 192 с.
19. Чурилина Е.В., Коренман Я.И., Суханов П.Т., Болотов В.М., Шаталов Г.В. Извлечение натуральных красителей гидрофильными полимерами // *Химия растительного сырья.* 2010. №2. С. 153 – 158.
20. Лубсандоржиева П.Б. Антиоксидантная активность экстрактов из *bergenia crassifolia* (l.) fritsch. и *vaccinium vitis-idaeae* l. in vitro. // *Химия растительного сырья.* 2006. №4. С. 45–48.
21. Пат. 2174011 Российская Федерация, МПК₇А 61 К 35/78, С 07 С 37/80 Способ получения полифенолов / Рубчевская Л.П.; Лебедева О.И.; Ушанова В.М.; Лис Е.В.; Репях С.М., заявитель и патентообладатель Сибир-

ский государственный технологический университет. – № 99115296/04; заявл. 12.07.1999; опубл. 27.09.2001, Бюл. №4

22. Лубсандоржиева П.Б., Ажунова, Л.Н. Шантанова, А.А. Унагаева, Л.Х. Биологически активные вещества антиязвенного растительного средства «ВЕНТРОФИТ» // Химия растительного сырья. 2006. №1. С. 59–64.

23. Полежаева И.В., Полежаева Н.И., Меняйло Л.Н., Павленко Н.И., Левданский В.А. Изучение экстрактивных веществ *chamerion angustifolium* (L.) holub // Химия растительного сырья. 2005. №1. С. 25–29.

24. Harborne J. B. Spectral Methods of Characterizing Anthocyanins // J. Biochem. 1958. V.70. P.22–28.

25. Giusti M.M. Chracterization and Measurement of Anthocyanins by UV-Visible Spectroscopy/ Giusti M.M, Ronald E. R.E. Wrolstad // Current Protocols in Food Analytical Chemistry (2001) F1.2.1-F1.2.13.

26. Nielsen L. M. The biography of corn. – Canada: Crabtree Publishing Company, 2007. 32 p.

27. Itani T., Tamaki M., Arai E., Horino T. Distribution of Amylose, Nitrogen, and Minerals in Rice Kernels with Various Characters // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2002. V. 50. P. 5326–5332.

28. Антоцианы: свойства, польза и вред [Электронный ресурс] // Он-лайн-журнал Food and Health
URL: <http://foodandhealth.ru/komponenty-pitaniya/antociany/> (дата обращения 18.03.2018).

29. Государственная фармакопея СССР. Вып. 2: Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье / МЗ СССР. – 11-е изд., доп. М.: Медицина, 1991. 400 с.

30. Рекомендуемые уровни потребления пищевых и биологически активных веществ: методические рекомендации. М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. 28 с.

31. Kylli P. Berry phenolics: isolation, identification, and antioxidant properties: Academic dissertation, University of Helsinki Department of Food and Environmental Sciences Food Chemistry. – Helsinki, 2011. – 90 p.

32. Колбас Н.Ю. и др. Антоцианы и антиоксидантная активность плодов некоторых представителей рода *Rubus* // Вести НАН Беларуси. Сер. биологические науки. 2012. №1. С. 5–10.

33. Hou D.X. Potential mechanisms of cancer chemoprevention by anthocyanins // Current molecular medicine. 2003 № 3 (2). P. 149–159.

34. Куркин В.А. Фармакогнозия: учебник для студентов фармацевтических вузов. Самара: ООО «Офорт» Сам ГМУ, 2004. 28 с.

35. Болотов В.М., Рудаков О.Б. Химические пути расширения эксплуатационных свойств природных красителей из растительного сырья России // Химия растит. сырья. 1999. №4. С. 35–40.

36. Food Colors Market By Type, Application & Geography - Global Trends & Forecast To 2019 [Электронный ресурс] // Онлайн-портал маркетинговых отчетов «MarketsandMarkets»

URL: http://www.researchandmarkets.com/research/qb2lrk/food_colors
(дата обращения: 10.01.2018).

37. Тырсин Ю.А., Поверин А.Д. Технология продуктов функционального питания в форме крупяных каш быстрого приготовления с растительными добавками // Хранение и переработка сельхозсырья. 2003. № 4. С. 79–82.

38. ГОСТ Р 52349-2005 Продукты пищевые. Продукты пищевые функциональные. Термины и определения (с Изменением N 1) [Текст]. Введ. 2006–01–07. Москва : Стандартинформ, 2006. 12 с.

39. ГОСТ Р 54059-2010 «Продукты пищевые функциональные. Ингредиенты пищевые функциональные. Классификация и общие требования» [Текст]. Введ. 2012–01–07. Москва : Стандартинформ, 2011. 12 с.

40. Продовольственное сырье и пищевые продукты. Гигиенические требования по применению пищевых добавок : СанПиН 2.3.2.1293-03 : утв.

Минздравом России 18.04.2003; дата введ. 15.06.2003. Москва : Минздрав РФ, 2003. 362 с.

41. Лысак, В. В. Микробиология : учеб. пособие . Минск : БГУ, 2007. 426 с.

42. Бутенко Л.И., Подгорная Ж.В Исследования антоцианового комплекса ягод, прошедших криообработку // Успехи современного естествознания. Химические науки. № 11. 2016. С. 478–481.

URL: <https://natural-sciences.ru/pdf/2016/11/36176.pdf>

43. ГОСТ 28499-2014 Сиропы. Общие технические условия [Текст]. Введ. 2016-01-01. М.: Стандартинформ, 2015. 8 с.

44. Сизова Н.В. Биофлавоноиды – антиоксиданты, иммуномодуляторы, капилляропротекторы // Сырье и упаковка. Вып.22. №5. С. 17–18.

45. Приготовление купажных сиропов в производстве безалкогольных напитков [Электронный ресурс] // Информационный портал «Пищевик»

URL: <http://mppnik.ru/publ/1091-prigotovlenie-kupazhnyh-siropov-v-proizvodstve-bezalkogolnyh-napitkov.html> (дата обращения 12.05.2018).

46. О маршмеллоу [Электронный ресурс] // Сайт «Fishki.net»
URL: <https://fishki.net/1910193-o-marshmellou.html> (дата обращения 29.02.2018).

47. Магомедов Г.О., Журавлев А.А., Плотникова И.В., Шевякова Т.А. Оптимизация рецептуры зефира на желатине функционального назначения [Электронный ресурс] // Вестник ВГУИТ. Пищевая промышленность. №1. 2015. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/optimizatsiya-retseptury-zefira-na-zhelatine-funktsionalnogo-naznacheniya> .

48. Дейнека Л.А., Блинова И.П., Чулков А.Н., Саенко И.И., Дейнека В.И., Сорокопудов В.Н. Метод экстракции и очистки антоцианов из плодов аронии черноплодной. // Научные ведомости БелГУ. Серия Медицина. Фармация. 2012. №.10 (129). Вып. 18/2. С. 60 – 64.