ПОЛУЧЕНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ МЯСОПРОДУКТОВ

В.Н. Пасичный, доцент к.т.н., И.В. Кремешная
Национальный университет пищевых технологий

Беталаиновые красители являются водорастворимыми колорантами и образовывают две главные группы пигментов: красно-фиолетовые бетацианины и желтые бетаксантины. Наиболее известными представителями бетацианинов есть бетаин из столовой свеклы и амарантин, полученный из растений рода Amaranthus. Беталаинсодержащие растения содержат также желтые пигменты бетаксантинов и беталамовой кислоты.

В настоящее время в качестве пищевого красителя для производства окрашенных комбинированных мясопродуктов используют красный свекольный колорант (Beet Red - E162).

При получении красителя в его состав переходят и углеводы, содержащиеся в свекле (до 25%), протеины, витамины и другие естественные сопутствующие соединения [1].

Свекольный и свекольно-чайный красители применяют, в основном, в кондитерских изделиях для окраски в красный цвет. Использование природного свекольного пигмента в качестве красителя в колбасном производстве является проблематичным по причине неустойчивости красного цвета пигмента при приближении pH среды к нейтральным значениям без надлежащей стабилизации пигментов (pH 6,1- 6,3).

Также в пищевой промышленности широко используют красный краситель кошениль (Cochineal, кармин, carmine-E120), красящей основой которого является карминовая кислота [2]. Краситель вырабатывают экстракцией из кошенили - высушенных и растертых насекомых-червецов кармиконосящих (Coccus cacti) женского пола, живущие на одном из видов мексиканского кактуса в Южной Америке, Африке. Для получения одного килограмма красителя необходимо 200 000 насекомых.

В водном растворе этот краситель имеет оранжевый или красный цвет, в кислой среде (pH < 3,0) образовывает голубой раствор с увеличением pH. Краситель очень стабильный к нагреванию, солнечному освещению и действию кислорода воздуха.

Кошениловый краситель один из лучших, наиболее стабильных, но и дорогих красителей.

В последнее время кармин в больших количествах получают синтетическим путем под названием карминовая кислота (carminic acid, Color Index 75470, Natural Red 4).

Под названием Carmine вырабатывают алюминиевый лак карминовой кислоты. Допустимая суточная доза (ДДД) аммониевого кармина 5 мг/кг.

В настоящее время в пищевой промышленности из группы халконовых и оксикетоновых красителей применяют куркумин - E100 (Curcumin), что содержит пигмент красно-желтого цвета. Он является красящим веществом корней турмерика - Curcuma longa, Curcuma tinctoria (многолетних травяных растений рода имбирных, что растут в тропической Азии и Африке, Северной Австралии).

Разновидностями этого типа пигментов являются натуральный краситель из Curcuma longa (E100и) и турмерик - порошок корневища куркумы (E100ii).

Экстракт куркумина с Curcuma longa имеет желтый или желтый с зеленим оттенком цвет и используется в качестве пищевого красителя в виде спиртового и масляного растворов, водно-дисперсных систем и сухого порошка. Проявляет тепловую и окислительную стабильность, но чувствителен к свету.

Турмерик содержит, как правило 1-5 % куркумина и представляет собой порошок от светлого желто-коричневого к темному желто-коричневому цвету с характерным привкусом. ДДД 0,1 мг/кг [1].

Красители из группы каротиноидов используют для витаминизации пищи и окраска пищевых продуктов от светло-желтого до оранжевого цвета.

Маслосмолы паприки (E160c). Краситель вырабатывают из паприки (красный перец) - Capsicum annuum, Linn. Основным пигментом является каротиноид капсантин, предающий плодам характерный красный цвет. Краситель не владеет А-витаминной активностью и может быть использован в виде спиртового экстракта.

К этой же группе относятся также красители: бета-апо-8'-каротинової кислоты метиловый или этиловый эфиры (Е160f), флавоксантин (Е161а), лютеин (Е161b), криптоксантин (Е161с), рубиксантин (Е161d), виолаксантин (Е161е), родоксантин (Е161f), кантаксантин (Е161g), пигменты которых имеют окраску желтого, красной и фиолетового цветов.

Согласно литературным источникам, наиболее часто для окраски мясопродуктов используют смеси натуральных или идентичных натуральным каротиноидных красителей, полученных из паприки (кантаксантин), аннато (биксин), шафрана (кроцин) и некоторые другие [2]. Так, например, в мясной промышленности США используется до 79% паприки и 9% ее пигмента (кантаксантина), 18% биксина, 10% кроцина от общего количества этих препаратов. Как правило, указанные пигменты используются в основном или в качестве специй, или для производства специальных видов колбас нетрадиционного желто-оранжевого цвета.

В мире микроорганизмов встречаются формы, которые по яркости окраски не уступают пигментам растений. Около 40% микрогрибов являются окрашенными формами, а общее число пигментирующих актиномицетов достигает 70-80% [3].

Микробиологические красители - это выделенные и очищенные окрашенные продукты жизнедеятельности микроорганизмов. Основными этапами технологии получения микробиологических красителей являются:

1) подготовка питательной среды для выращивания и пигментогенеза микроорганизмов;
2) накопление пигмента в биомассе и (или) субстрате;
3) выделение пигмента из биомассы и (или) субстрата;
4) очищение пигмента;
5) обработка пигмента для предоставления готовому красителю необходимых потребительских качеств.

Компонентами питательных сред для пигментобразующих организмов могут служить разные пищевые продукты и отходы пищевого производства, позволяющие существенно расширить сырьевую базу для получения пищевых красителей за счет использования местных ресурсов. Кроме того, микроорганизмы растут в 500 раз быстрее, чем самые урожайные сельскохозяйственные культуры. Продуценты пигментов выращивают в компактных автоматизированных установках. На получение красителей таким способом не влияет климат, плодородие грунта, сезонность, поэтому такое производство может быть организованно в любой географической зоне круглый год. Регулируя процесс культивирования, можно получить красители разного цвета с заведомо заданными свойствами. Технология микробиологического синтеза красителей безотходная, так как побочные продукты можно использовать в виде белково-витаминных добавок в животные корма.

Разработка технологий получения пищевых микробиологических красителей проводиться в следующих направлениях:

- расширение сырьевой базы путем подбора новых микроорганизмов - продуцентов пигментов - и использование разнообразных питательных сред для культивирования микроорганизмов;
- увеличение пигментной активности микроорганизмов путем выбора оптимального способа их культивирования;
- повышение степени выделения пигмента из биомассы;
- обработка красящих пигментов разными веществами для предоставления им необходимых потребительских свойств.

Продуцент пигментов должен удовлетворять следующим требованиям [4]:

1) иметь минимальное время генерации;
2) иметь свойство накапливать до 3-4 % красящих веществ от всей массы;
3) максимально усваивать питательные вещества среды;
4) не выделять в среду токсических продуктов метаболизма;
5) быть непатогенным;
6) иметь высокую стойкость к выживанию в условиях культивирования;
7) иметь свойство легко удаляться из среды.

Большинство разработчиков в качестве продуцентов пигментов используют микроскопические грибы рода Monascus, которые издавна применяли в восточных государствах для получения красного пищевого красителя.

Основными компонентами питательных сред для культивирования микроорганизмов - продуцентов пигментов являются крахмал или крохмалсодержащие продукты. Этим обусловлено использования для питательных сред разнообразного зернового сырья и продуктов из него с добавками и без них. Много исследователей в качестве компонента питательной среды применяют рис. Известные среды, которые содержат рисовую и пшеничную муку в смеси с томатным экстрактом и виноградным сахаром. Для максимального накопления пигментов микроорганизмами избирают оптимальный способ их культивирования. Одни разработчики отдают предпочтение твердофазному синтезу (когда компоненты в питательную среду вводятся в твердом состоянии), другие используют глубинное культивирование на жидкой среде в одну стадию [4].

Представляет любопытство нетрадиционный двухстадийный жидкофазный способ получения пигмента: на первой стадии интенсифицируется рост микроорганизма, на второй - стимулируется пигментообразование. При этом на каждой стадии используют разные питательные среды, в которых создают оптимальные для данного этапа культивирования значения рн. Для выделения накопленного пигмента используют разнообразные экстрагенты: этиловый спирт разных концентраций, воду, метиловый спирт, лигроин, гексан, метиленхлорид, етилацетат. Американские разработчики в качестве твердой питательной среды используют зерновое сырье, которое после окончания культивирования высушивают вместе с пигментной культурой, измельчают и применяют эту смесь в качестве красителя, исключая стадию экстракции.

Важным этапом в получении красителей микробным синтезом является их очищение от бактерий и спор. В последние годы для этого все чаще применяют стерилизацию, основанную на использовании полупроницаемых мембран (микрофильтрация, ультрафильтрация, обратный осмос). Поскольку в процессе микробиологического синтеза образовывается, как правило, смесь пигментов, много исследователей применяют хроматографическое разделение пигментного раствора на отдельные фракции, используя в качестве сорбентов силикагель, целлюлозу, окись алюминия, окись магния, гидроокись кальция [5].

Ряд технологий получения микробиологических пищевых красителей включает стадию обработки пигментов разными веществами для предоставления готовым красителям необходимых потребительских свойств. Так, для стабилизации красителя пигмент обрабатывают продуктом реакции сахара с аминокислотой, неорганическими или органическими редуцирующими агентами или антиоксидантами, аскорбиновой или изоаскорбиновой кислотами, цистеином, белками и азотистыми полисахаридами. Для предоставления красителю водорастворимости, ликвидации неприятного запаха и снижения токсичности красящие пигменты обрабатывают разными водорастворимыми аминосоединениями, водорастворимой рибонуклеиновою кислотой.

Красители микробиологического происхождения имеют пурпурно-красный или красный, желто-оранжевый или желтый цвет.

Окраска водных растворов этих красителей не изменяется в широком диапазоне pH (от 2 до 10) [6]. Микробные красители устойчивы к действию света. Их вырабатывают в жидком виде, в виде паст или порошка. Пищевыми красителями, полученных микробным синтезом, окрашивают самые разнообразные продукты: безалкогольные напитки, желе, кондитерские изделия, маринады, вина, сыры, йогурты, джемы, колбасные изделия, сосиски, мясные и мясорастительные фарши, жареное мясо.

Для повышения стабильности окраски мяса с применением микробного пигмента, прибавляют некоторое количество нитрита или каротиноидный пигмент аннато.

В мясной промышленности в качестве красителя широко используют красный ферментированный рис. Красный рис используется в Китае больше чем 2000 лет как в качестве пищевой добавки, так и в традиционной медицине при лечении разных болезней, включая нарушение пищеварения, инфекции и др. Современные ученые убежденные, что благодаря удалению некоторых активных ингредиентов красный рис дает фармакологический эффект, снижая уровень холестерина и триглицеридов в крови. Красный ферментированный рис получают путем ферментации грибами вида Monascus полированного риса. Грибы на поверхности влажного риса выделяют пигмент красного цвета. После периода ферментации продукт сушат в гранулах или порошке. Полученный красный пигмент стойкий к высоким

температурам, не изменяет окраски при использовании. Он стойкий к свету, окислению, ионам металлов и изменению pH. Краситель имеет очень широкий спектр назначения в пищевой промышленности, в том числе при изготовлении мясопродуктов, сосисок, продуктов из птицы и рыбы. Рекомендованная доза ферментированного риса для предоставления окраски мясу, ветчине и сосискам 0,005 - 0,025% [7].

Одним из перспективных направлений исследований есть применение в качестве красителя для мясных изделий пигмента свеклы стабилизированного растворами разных органических кислот и солей, который дает максимальные результаты по цветообразованию готовой продукции.

Много исследователей рассматривают его как наиболее перспективный заменитель нитрита натрия. Как известно пигмент, полученный из столовой свеклы, представляет собой сумму пигментов красного и желтого цвета. Разделить их помогает использование методов гель-фильтрации, хроматографии или электрофореза. Эти методы слишком дорогие и промышленного распространения не получили, поэтому на практике используется суммарный пигмент. Содержание красящих веществ в препарате красителя может составлять от 0,1 до 8% в зависимости от способа получения, а также от исходного сырья. Установлено, что ферментация свекольного сока позволяет повысить концентрацию бетаина и снизить остаточное количество нитрита натрия в нем, а также обеспечить более стабильное его качество при хранении.

Применение свекольного сока для подкрашивания некоторых пищевых продуктов известно очень давно. Исследование изменений свекольного сока и растворов порошкообразного свекольного красителя показали, что стабильность пурпурно-красного цвета зависит от pH и окислительно-востановительного потенциала среды.

В соответствии с данными минимальная деградация наблюдалась в ограниченной зоне pH 3,9 – 4,1 при окислительно-востановительном потенциале от 200 до 170 миливольт. Отмечено, при поддержании таких условий свекольный сок сохраняется без заметной деградации на протяжении 6 – 9 месяцев, но о средствах необходимых для этого не сообщается.

Столовая свекла содержит бетаина в среднем 70 – 90 мг% (к сырому весу). В наилучших сортах его немного больше: Несравненная – 141 мг%, Бордо – 118 мг% [8].

Несмотря на небольшое содержание и недостаточную стойкость пигмента, дешевизна и доступность сырья стимулирует разработку новых способов концентрации и стабилизации свекольного красителя.

Согласно литературному источнику и нашим исследованиям, доказано, что использование аскорбиновой, эриторбиновой и сорбиновой кислот, а также катехинов чая, повышают стойкость пигментов к физико-химическим воздействиям.

Elbe G. И др. (США 1974) изучали процесс формирования цвета мясопродуктов при использовании свекольного красителя при частичной или полной замене нитрита натрия. Авторами установлено, что при концентрации красителя 3,3 мг% продукт имел окраску, отличающуюся по интенсивности и характеру от нитритного образца, но более стойкую при хранении в темноте и на свету. Продукт, не содержащий нитрита, имел хорошие микробиологические показатели. Равномерную близкую к традиционной окраску получили также при использовании свекольного красителя в количестве 7,5 мг% и нитрита натрия – 1 мг%.

В литературе приведены данные (заявка ФРГ №2528750) об окраске кусковых мясопродуктов смесью, содержащей краситель свекольного сока, смешенный с молоком и хлористым натрием. Скорость прокрашивания продукта определялась при разных температурах рассола (5, 35 и 45 °С). Цвет продукта проявлялся в основном в поверхностном слое. Кроме этого не характерно образование ковалентных связей с компонентами продукта, вследствие чего наблюдалось сильное его вымывание при варке.

Согласно французского патента [9] мытые овощи измельчают, стабилизируют мезгу нагреванием до 60 - 100 °С, охлаждают и сушат распылением. Тонкий порошок, обработанный таким способом свеклы, смешанный с сахаром и гексаметафосфатом натрия в соотношении 96:2:2, предложенный в качестве красителя для производства колбас, консервов, кулинарных изделий вместо добавления нитрита.

По другому варианту [10] после мытья и измельчения корнеплодов мезгу обрабатывают 10 мин теплом при во – 85 °С в 2-х % растворе лимонной кислоты. Сок отделяют прессованием

(пакпресс), подвергают глубокой фильтрации сепарируют и опять фильтруют. Полученную таким путем жидкость концентрируют под вакуумом при 55 – 60 °С. Продолжительность упаривания не должна превышать 4 ч, так как длительная операция (до 6 ч) приведет к бурому цвете красителя.

Готовый продукт содержит до 60 % сухих веществ при кислотности 5% (по лимонной кислоте). Краситель апробировался в производстве сухих киселей, безалкогольных напитков, кремов для кондитерских изделий.

Предложенный также способ стабилизации красителя со свеклы, в основу которого положены антиокислительные свойства катехинов чая [11]. В свекольный сок добавляют желтый чайный краситель, после отделения осадка декантацией, его фильтруют, а потом подвергают распылительной сушке. Таким образом, получают продукт в виде порошка. Краситель был испытан для окраски в красный цвет различных оттенков зефира, мармелада.

Из анализа литературных источников видно, что существует большое количество синтетических и натуральных красителей, но далеко не все могут быть использованы при производстве мясопродуктов.

Натуральные растительные пигменты, полученные разными способами, широко используются для подкрашивания продуктов питания, но в мясной промышленности их использование ограничено вследствие высокой чувствительности к изменениям pH среды и влиянию температуры. Однако использование натуральных красителей в сочетании с нитритом натрия позволяет уменьшать его остаточное количество в готовых колбасных изделиях.

Проведенные нами исследования, касающиеся возможности стабилизации технологических показателей свекольного красителя с целью его применения при производстве колбасных изделий, дали возможность разработать несколько способов рационального его получения и использования в технологии колбасных продуктов и полуфабрикатов, а также разработать и утвердить нормативную документацию на производство комбинированных и натуральных свекольных красителей.

/продолжение следует/

Литература

1. Болотов В.М. Пищевые красители // Пищевые ингредиенты, сырьё и добавки. 2001. - №1.
2. Спирлов Е.В., Викторова Г.К. и др. Пищевые ароматизаторы и красители // Пищ. пром-ть - 1996, №6. – С. 8-9.
3. Мылзенов В.Г., Райтберг В.Н., Олефирова А.К. Полнее использовать резервы мясного производства. – Мясная индустрия СССР. – 1983, №4. - С. 21-23.
4. Бланк Т.А. и др. Натуральные пищевые красители, получаемые микробным синтезом. // Хранение и переработка с/х сырья, №7, 1998.
5. Кантере В.М. Теоретические основы технологии микробиологических производств. М.: Агропромиздат, 1990.
6. Феофилова Е.А. Пигменты микроорганизмов. М.: Наука - 1974.
7. Бланк Т.А., Иголкина Е.В. и др. Новый натуральный краситель // Пищевая промышленность. – 1992, №1.
8. Bourlange I.A. Industries alimentaires at agricol, 1970, №1, p.49.
9. Французский патент, № 1233255.
10. Французский патент, № 1257860.
11. Залецкий В.Н., Шапиро А.К. и др. Красный пищевой краситель из свеклы // Консервная, овощесушильная и пищеконцентратная промышленность. М.: ЦИНТИ пищепром, 1965, № 11.