

EXTRAGEREA COLOGANȚILOR NATURALI

Autori: Boris CARABULEA, Svetlana MOTRIUC

Universitatea Tehnică a Moldovei

Abstract: *Articolul prezintă o lucrare de sinteză privind extragerea coloranților naturali din materii prime vegetale, tipurile de solvenți utilizați la extragerea coloranților alimentari din materie primă vegetală. Se aduc regimuri de extragere la diverse tipuri de materii prime.*

Cuvinte cheie: *coloranți naturali, sintetici, extragere, temperatură, enzime, svecă, tehnologie.*

Industria alimentară are ca obiectiv principal obținerea produselor alimentare care să satisfacă cerințele consumatorilor, având în vedere aspectul exterior, calitatea și securitatea alimentară.

Atunci când mâncăm ne satisfacem nu numai simțul gustului, dar și simțul văzului. Aspectul alimentelor are o mare influență ori de câte ori suntem ispitiți să mâncăm. Culoarea este un factor hotărâtor în acest sens și este primul factor ca importanță în analiza senzorială pe care o efectuăm unui aliment. În cazul alimentelor necolorate sau a celor care și-au pierdut culoarea în timpul procesării, restabilirea culorii este inevitabilă.

Pentru a păstra, a îmbunătăți și a atribui produselor alimentare o anumită culoare și aspect exterior se folosesc așa numiții coloranți alimentari în scopul:

- a) îmbunătățirea culorii produselor, în caz dacă intensitatea culorii acestora este insuficientă, sau în caz dacă ea nu satisface preferințele consumatorului;
- b) standartizarea culorii și aspectului exterior a produselor alimentare;
- c) restabilirea culorii pierdute pe parcursul procesului tehnologic;
- d) atribuirea produsului (fara de culoare) culoarea corespunzătoare sau tenul corespunzător.

În conformitate cu directiva UE 94/36 a parlamentului Uniunii Europene coloranții alimentari sunt clasificați ca substanțe chimice sintetice sau compuși naturali, care oferă sau intensifică culoarea produsului alimentar și nu se utilizează ca produs alimentar propriu zis sau component al alimentelor. Coloranții utilizați pentru colorarea produselor alimentare sunt grupați în 3 grupe: naturali de origine vegetală sau animală; sintetici de natură organică; minerali de natură neorganică [1, 3].

A 2-a și a 3-a grupă prezintă un risc sporit și necesită o atenție deosebită la utilizarea lor în industria alimentară. Ritmul accelerat de dezvoltare a chimiei organice și sinteză a coloranților alimentari au frânat majoritatea lucrărilor privind extragerea, stabilizarea și păstrarea coloranților din materia primă de origine vegetală. Până în prezent utilizarea multor coloranți sintetici în industria alimentară a fost interzisă sau dozele lor au fost micșorate substanțial din cauza intoxicațiilor și chiar acțiunii cancerogene a multora din ei. În aceste condiții se depun eforturi pentru înlocuirea coloranților sintetici cu coloranți extrași din materia primă de origine vegetală [8].

Coloranții naturali conțin compuși biologic activi: vitamine, glicozide, acizi organici, substanțe aromatice, microelemente. În bibliografia medicinală se descriu proprietățile antioxidante ale coloranților naturali, de aceea, utilizarea lor în calitate de aditivi alimentari ne oferă posibilitatea de a îmbunătăți atât aspectul exterior cât și de a majora valoarea alimentară și terapeutică a produsului. Majoritatea coloranților alimentari naturali, posedă importante calități fiziologice și antibiotice. Ei sunt deseori utilizați în calitate de mijloace de tratare a diferitor maladii [2].

S-a stabilit, că cea mai mare influență asupra poftei de mâncare o exercită produsele de culoare oranj-roșu [4]. Din aceste considerente o importanță majoră posedă pigmentii, care se referă după natura lor chimică la flavonoidelor, carotinoizilor și antocianelor. Aceștea formează baza pigmentilor de culoare portocalie, galbenă și roșie. La producerea alimentelor o largă utilizare o au antocianele, care asigură nu numai culoarea roșie, roșie-violetă, dar posedă și activitatea P-vitaminei, normalizează tensiunea arterială, blochează procesele inflamatorii în organismul uman [3, 6, 7].

Posibilitatea utilizării unor sau altor coloranți naturali în industria alimentară depinde nu numai de natura pigmentilor, dar și de reacția lor asupra diferitor factori fizici și chimici - solubilitate, influența temperaturii, aerului, luminii, schimbării pH mediului etc. [1].

Din aceste considerente elaborarea unor tehnologii optime de extragere, stabilizare și conservare a coloranților naturali este o problemă prioritară, soluționarea căreia ar da posibilitate de a produce alimente inofensive pentru sănătatea consumatorului, cu calități psihosenzoriale deosebite cu valoare biologică înaltă.

Sunt cunoscute mai mult de 2000 plante vegetale, care conțin substanțe colorante însă utilizării practice sunt supuse puține din ele. Este cunoscut, că gradul de extragere a substanțelor colorante din materia primă depinde de mai mulți factori: de compoziția biochimică, gradul de maturare, gradul de mărunțire, natura agentului de extracție și condițiile procesului de extracție - temperatura, presiunea, raportul dintre materia primă și cantitatea solventului, tipul de solvent [6].

Substanțele colorante sunt localizate în celula vegetală. Clorofila – colorantul verde - este localizată în tilacoidele cloroplastelor din celula vegetală expusă la lumina solară. Antocianenele-coloranții roșu, roșu-violet-se găsesc în vacuolele celulelor sub formă de glicozide [4].

Conținutul celulei este înconjurat de membrana celulară care reprezintă o membrană semipermeabilă - prin ea trece doar apa. Pentru a pune în libertate substanțele colorante din citosol este necesară distrugerea membranei cu ajutorul diferitor solvenți sau agenți de extragere cum este apa, soluțiile acide, soluțiile de alcool, solvenți organici.

Utilizarea apei cu temperatura mai mare de 70 °C duce la distrugerea membranelor de natură lipo-proteică și punerea în libertate a substanțelor colorante care difuzează în solvent (apă) conform legii lui Fick:

$$M = D \times S \times \frac{C - c}{X} \times \tau \quad (1)$$

unde: M – este cantitatea de substanță difuzată în solvent;

S - suprafața de difuziune, m²;

τ - durata procesului de extracție, h;

x - distanța parcursă de moleculele de colorant, m;

C-c - diferența de concentrații dintre soluția substanțelor din celulă și solvent, %;

D - coeficientul de difuzie direct proporțional cu temperatura t conform egalității lui Einstein:

$$D = \frac{k_0 \times T}{\eta} \quad (2)$$

unde: k₀ - constantă ce depinde de natura particulelor substanțelor din celulă;

η - viscozitatea solventului la temperatura constantă de extragere [5].

La extragere trebuie de ținut cont de faptul, că apa utilizată în procesele tehnologice cel mai des are mediu bazic și poate provoca degradarea culorii coloranților naturali sensibili în mediu bazic, așa ca antocianenele și în special betanina. De aceea apa de extracție se acidulează cu acid ascorbic până la pH=3,5...4,5 [6].

În baza legii lui Fick (1) se poate menționa, că unul din factorii principali, care influențează asupra procesului de extracție este suprafața de contact S a materiei prime vegetale cu solventul. Cu cât suprafața de contact al produsului va fi mai mare, cu atât extracția colorantului va decurge mai rapid și va fi mai deplină. Măloraarea suprafeței de contact poate fi atinsă prin mărunțirea materiei prime până la dimensiunile, la care se asigură o extragere optimă a substanțelor colorante din țesutul vegetal.

S-a stabilit că o cantitate maximală de colorant roșu din sfecla se extrage atunci, când dimensiunile de gabarit a particulelor de sfeclă la mărunțire sunt de 2,5 - 3,0 mm [10].

Frunzele de urzică, deșeurile de la prelucrarea citricelor se mărunțesc până la dimensiuni de 2,0 - 2,5 mm pentru o extragere mai eficientă [8].

Influența majoră a temperaturii asupra vitezei procesului de extracție poate fi explicată din punct de vedere a teoriei cinetico-moleculare a amestecurilor: cu majorarea temperaturii până la 75...85 °C se mărește viteza de difuziune în solvent a moleculelor de substanțe colorante, deasemenea se micșorează și viscozitatea solventului [5]. Temperatura solvenților nu trebuie să depășească 85...95 °C deoarece coloranții naturali conțin substanțe biologice active termolabile [9].

Asupra procesului de extracție influențează și raportul dintre cantitatea de materie primă vegetală și cantitatea de solvent care trebuie să fie în limitele 1:2 - 1:4. Aceasta se explică prin faptul că între soluția solventului și soluția din interiorul celulei trebuie să existe permanent o diferență maximă de concentrație pentru decurgerea rapidă a extracției. Dacă concentrația colorantului în solvent ar fi egală cu concentrația colorantului suc din celule, atunci difuzia substanțelor colorante din celulă s-ar stopa atunci, când în solvent ar trece jumătate din suc din celulă, deoarece sistemul se va echilibra [5, 7].

Din această cauză, la obținerea colorantului roșu din sfeclă, se practică presarea pînă la obținerea a 60 % suc apoi deșeurile sunt supuse extracției cu apă la temperatura de 70...80 °C. Sucul și extractul sunt cupajate [10].

Ca agenți de extracție sunt utilizați acizii ascorbic, citric, lactic sau amestecul lor. Un alt agent frecvent utilizat îl prezintă soluțiile de alcool mai mari de 40 %. Avantajul utilizării acestui solvent constă în posibilitatea recuperării alcoolului la concentrarea extractului de coloranți. Fiind un solvent puternic soluția de alcool de 80 % cu temperatura $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ este utilizată la extracția clorofilei din frunze (urzică), care se caracterizează printr-o structură celulozică și hemicelulozică mai dură. Urzica este inițial mărunțită pînă la dimensiunea de 2,5 mm, durata de extracției fiind de 80 min [11].

Pentru obținerea colorantului verde, pătrunjelul uscat (frunze) mărunțit se tratează în contracurent cu soluție de alcool de 96 % în prezența MgCO_3 sau MgO ori amestecul lor în cantitate de 0,1 - 1,0 % de la masa materiei prime la temperatura 10...22 °C în timp de 40 minute [12].

Extragerea pigmentilor clorofilieni se face cu soluții de alcool neacidulate deoarece clorofila este sensibilă în mediu acid: pierde ionul de magneziu, adăunează doi ioni de hidrogen și trece în feofitină de culoarea uleiului de măsline. Acest proces nedorit are loc și la conservarea mazării verde în procesul de conservare termică [1, 6].

Au fost elaborate bazele teoretice a extragerii pigmentilor naturali din materia primă vegetală cu solvenți hidrofobi și hidrofilii din rindul gazelor lichefiate și a soluțiilor de alcool saturate. A fost elaborată tehnologia de fabricare a colorantului natural "Licopină" cu utilizarea în calitate de agenți de extracție a soluțiilor de alcool saturate cu CO_2 ce permite mărirea difuziei substanțelor colorante de 1,4-1,6 ori și mărirea stabilității coloranților obținuți [16].

Este patentată metoda de extracție a substanțelor colorante din materia vegetală cu soluție saturată de alcool la presiunea 0,2-1,1 MPa care este coborâtă periodic (0,21 Hz) pînă la presiunea atmosferică. Temperatura solventului $t=30\text{...}40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=2,7$ și durata procesului $\tau=20$ minute [12].

În procesul de extracție se mai folosesc și alți solvenți organici. Pentru extragerea colorantului antocianic din scorușul mărunțit a fost utilizată soluție de aldehydă acetică în amestec cu 0,5-1,0 părți de masă de acid ortofosforic concentrat [9, 10].

În prezent tot mai mult se perfecționează operațiile tehnologice de extragere a coloranților naturali. Materia vegetală poate fi supusă congelării primare, uscării sau tratamentului cu abur. Pentru extragerea coloranților sunt utilizate tehnologii moderne cum ar fi membranele. Pentru a accelera selectarea substanțelor colorante țesutul vegetal este tratat cu preparate enzimatică cu acțiune hidrolitică [8]. Aceste enzime din grupa hidrolazelor distrug pereții celulari de natură polizaharidă rupînd legătura glucozică ce leagă moleculele de acid galacturonic [13, 14].

Tratamentul materiei prime vegetale mărunțite (2,0 - 2,5mm) cu soluție 0,001-0,01 % de preparat enzimatic, cum este Celoveridina sau Lizofungenul asigură o mai bună distrugere a complexului celuloză-hemiceluloză la un raport dintre materia primă și soluția de enzime de 1 : 10 calculată la substanța uscată. Durata hidrolizei enzimatică este de $\tau = 20\text{...}35$ minute la temperatura optimă de $t = 35\text{...}55\text{ }^{\circ}\text{C}$ și valoarea $\text{pH} = 4,5 - 5,5$. Enzimele sunt inactivate prin fierbere timp de 5 minute sau prin acidulare cu acid ascorbic pînă la $\text{pH} = 3$. Pentru a grăbi ieșirea sucului din țesutul vegetal inițial se recurge la tratament cu ultrasunet de intensitate $0,3\text{V t/cm}^2$ timp de 3 - 7 minute [8].

Pentru a facilita extragerea substanțelor colorante pot fi utilizate și microorganisme care posedă echipament enzimatic cu acțiune hidrolitică [13].

Pentru a înlătura zaharurile din soluția lichidă de colorant obținută prin presare din sfecla roșie, se poate recurge la fermentarea sucului de sfeclă cu drojzii [20,21,22]. Mai întîi, suc proaspăt se supune acidificării cu acid citric pînă la $\text{pH} = 3,5 - 4,5$, pasteurizării la $t = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, timp de $\tau = 90$ sec. și răcirii pînă la

t = 2 0 °C, după care se introduce cultura de drojdii. Peste 4 zile se înlăturat sedimentul prin centrifugare, iar sucul din nou se pasteurizează [15, 16, 17].

Una din metodele de obținere a colorantului roșu sub formă de pulbere criogenic prevede ca sfeclă roșie mărunțită pînă la dimensiunea 5×5 și lungimea 50 mm să fie congelată în mediu de azot lichid la temperatura minus 160 – 196°C, timp de 10 min., apoi deshidratată prin sublimare în vid 5 - 6 ore la temperatura de minus 16 °C. Uscarea continuă pînă la atingerea umedității de 5 %. Sfecla uscată se supune măcinării pînă la mărimea particulelor de 200 - 500 μm [18].

Concluzii:

1. Coloranții naturali sunt inofensivi și conțin o varietate de componenți biologic active - vitamine, glicozide, acizi organici, substanțe aromatice, microelemente, au proprietățile antioxidante, îmbunătățesc atât aspectul exterior cît și valoarea alimentară a produsului..

2. Posibilitatea utilizării unor sau altor coloranți naturali în industria alimentară depinde nu numai de natura pigmentilor, dar și de reacția lor asupra diferitor factori fizici și chimici - solubilitate, influența temperaturii, aerului, luminii, schimbării pH mediului etc.

3. Randamentul la fabricarea coloranților naturali depinde de metoda de extragere, gradul de mărunțire a materie prtime vegetală, tipul și concentrația solventului, temperaturii și presiunii aplicate.

Bibliografie:

1. Голубев.В.Н. / пищевые и биологически активные добавки, Москва, Академия, 2003.
2. Природные пигменты в качестве пищевых добавок/ Кацерикова Н.Г//Пищ.пром.1998,№4,с.18-19.
3. Глаголева Л. Антоциановый краситель для мороженого //Молочная пром-сть, 2003, №5, с.58-59.
4. Кретович В.Л./Биохимия растений,Москва «Высшая школа» 1986,с.321-323,428.
5. Силин П.М./Технология сахара,изд. «Пищевая Промышленность» 1967,с.144-149.
6. Наместников Ф. Химия в консервной пром-сти. Москва 1965,с.83.89.
7. Motriuc.S Divizarea coloranților roșii în părțile morfologice a sfecelei,Conferența Științifică UTM.
8. Patent № 2285708, Rusia.
9. Patent № 2163612, Rusia.
10. Patent № 2031100, Rusia.
11. Patent № 2099371, Rusia.
12. Patent № 2154075, Rusia
13. Помохачи S. *Oenologie*, Ceres, Bucuresti. p. 147-163.
14. Patent № 2294348, Rusia.
15. Patent № 167525, Polonia.
16. Patent № 167525, Polonia.
17. Сулейманов А *Получение сухих пищевых красителей из свеклы* Тез.докл.,Астрахань,1993,с.102.
18. Patent № 2001929 Rusia.