

CERCETARI PRIVIND UTILIZAREA EXTRACTELOR VEGETALE DE ANTOCIANE ÎN ALIMENTE CU GUST DULCE

Autori: Corina CIOBANU, Natalia SUHODOL, Olga DESEATNICOV

Universitatea Tehnică a Moldovei

Abstract: *One of the major hazards of this beginning of the millennium is the larger use of various synthetic food additives. Firstly, it includes synthetic colorants, which are present practically in most types of processed food. The danger is even greater when it comes to children who consume, having a small body weight, a mass of sweets, brightly colored, so the contribution of additives per kg of body weight is often dangerous to health, causing various allergic reactions. The objective of this research was to elucidate the influence of the substitution of synthetic colorants with extracts of grape anthocyanes on the organoleptic, physical-chemical and microbiologic properties of some confectionery products (marmalade, jellies).*

Key words: *synthetic colorants, extracts of grape anthocyanes, physical-chemical properties, microbiologic properties, jellie.*

1. Introducere

Aditivii alimentari, notati cu litera E – datorită alinierii la normele Uniunii Europene –sunt conținuți în majoritatea produselor alimentare procesate. Utilitatea acestor aditivi alimentari este ca ei mențin calitatea și siguranța produselor o perioadă mai mare de timp, îmbunătățesc gustul produselor, asigură controlul acidității, consistenței și alcalinității produselor, asigură aroma sau culoarea produselor alimentare.

Este știut că mulți dintre aditivii alimentari (conservanți, emulgatori, coloranți etc.) utilizați la pregătirea alimentelor sunt cancerigeni. În multitudinea de aditivi folosiți în industria alimentară, cei mai periculoși pentru sănătatea organismului sunt cei de sinteză, adică cei obținuți prin procedee chimice nenaturale. Coloranții utilizați în industria alimentară sunt de cele mai multe ori de natură sintetică. Chiar dacă pentru fiecare colorant alimentar de origine sintetică este stabilită, prin legislația în vigoare, doza admisă pe unitate de produs și alimentele la care poate fi folosit, acestea pot cauza diverse boli ce afectează sănătatea consumatorilor:

- Tartrazina – prezintă risc de reacții alergice și astmatice, migrene, tulburări vizuale, hiperactivitate. Este suspect în producerea tumorilor tiroidene.
- Ponceau – prezintă risc de reacții alergice la astmatici și persoanele sensibile la aspirină.
- Galben Orange S – prezintă risc de reacții alergice, congestie nazală, bronhoconstricție, tumori renale, senzații de vomă, dureri abdominale, hiperactivitate.
- Indigotina – prezintă reacții alergice, senzații de vomă, creșterea tensiunii și tulburări.
- Caramelul – are posibilitatea de a efectua modificări genetice, scăderea numărului de celule albe, distruge vitamina B6
- Carmoisine – alergii, dereglări hormonale, tulburări hepatice, boli intestinale și ale ficatului, tulburări ale tubului digestiv, tulburări nervoase și creșterea nivelului de colesterol.

Dulciurile și produsele racoritoare sunt destinate în special pentru cei mici, iar pentru a fi mai ispititoare, au nevoie de coloranți cât mai atragători, de aceea majoritatea producătorilor folosesc coloranți sintetici. În rezultat, se atestă o creștere rapidă a numărului de alergii alimentare și dereglări ale metabolismului.

Antocianii sunt coloranți naturali ușor solubili în apă și în diluanți polari, reprezintă din punct de vedere chimic glicozide, care prin hidroliză în mediu acid se descompun în zaharuri și agliconi, numite antocianide derivate. Antocianii au fost cercetați, în primul rând, ca protectori contra acțiunii radioactive datorită prezenței vitaminei P, dar și datorită proprietăților lor antioxidante impresionante [1]. Antocianii și agliconii lor, la fel ca și toți polifenolii, posedă grupări hidroxifenolice - Ar-OH, care pot neutraliza activitatea radicalilor liberi. Compararea capacității de captare *in vitro* a radicalilor liberi de DPPH^{*} (2,2-diphenyl 1-picrylhydrazyl) de către antociane și glucosidele acestora, Azevedo et al. [2] au demonstrat, că activitatea antiradicalică este mai înaltă

pentru delfinidină Dp și 3-glucozid de delfinidină - Dp-3-gluc, urmată de cyanidină Cy și malvidină Mv, respectiv și de 3- glucozidele acestora:

Mv, Mv-3-gluc < Cy, Cy-3-gluc < Dp, Dp-3-gluc

Astfel, s-a demonstrat legătura dintre potențialul de captare a radicalilor liberi și numărul grupărilor hidroxifenolice - Ar-OH, deoarece delfinidina dispune de asemenea 3 grupe, cyanidina are 2, iar malvidina – doar o singură grupă.

Fauconneau *et al* [3] au testat capacitatea antioxidantă a antocianidelor comparativ cu alți polifenoli prezenți în vinurile roșii prin trei metode: capacitatea de prevenire a peroxidării microsomilor (o membrană bogată în acizi grași polinesaturați), a colesterolului LDL și captarea directă a radicalilor liberi DPPH*. Prin toate cele trei metode s-a demonstrat o activitate mai înaltă a (+)-catehinei și (-)-epicatehinei, urmată de două antocianozide: (malvidină-3-glucozid și peonidină-3-glucozid), apoi de trans-resverarol :

t-resveratrol < Mv-3-gluc, Peo-3-gluc < (-)-epicatehină, (+)-catehină

Activitatea de captare a peroxinitriților este apropiată de alte rezultate obținute pentru 3-glucozidele de malvidină și delfinidină, dar diferă pentru flavanoli : (+)-catehine și epicatehină, dar este semnificativ mai redusă față de dimerii și trimerii acestora (tanine condensate) [4] :

Pet-3-gluc < Mv-3-gluc, Dp-3-gluc, catehine, epicat. < dimeri B1, B2 < trimeri

Conform unor cercetări [5-7] , antocianii ameliorează funcțiile endoteliului (stratul intern al vaselor sangvine) și reglează vasomotricitatea, controlând producția monoxidului de azot (NO). NO este produs de celulele endoteliului sub influența oxid nitric sintetasei (eNOS) și influențează asupra celulelor vasculare ca vasodilatant. Efectele potențiale ale NO includ diminuarea presiunii arteriale (efect antihipertensiv), înlăturarea depunerilor de lipide pe pereții interni ai arterelor (efect anti-aterogen), precum și efecte antitrombice.

Mai mulți cercetători au demonstrat, că polifenolii din vinul roșu și fructe fortifică formarea NO de către endoteliu prin fosforilarea eNOS [8]. Astfel, se presupune că anume metabolismul sintetazei eNOS, mai mult decât activitatea antioxidantă generală, reprezintă cauza activității biologice înalte a flavonoidelor [9].

Pentru utilizarea în industria alimentară antocianii se extrag din produse vegetale. Tehnologia de extracție trebuie să asigure extracția cea mai amplă a produsului necesar, contaminarea să fie minimă, să fie evitată descompunerea enzimatică și neenzimatică a extractului.

Scopul lucrării a constat în cercetarea posibilității de substituție în geluri alimentare a coloranților sintetici cu cei naturali, având la baza următoarele obiective operaționale:

- Determinarea parametrilor optimi de administrare a colorantului natural în geluri alimentare;
- Determinarea indicilor fizico-chimici ai gelurilor alimentare colorate;
- Cercetarea stabilității culorii produsului în timp;
- Cercetarea proprietăților senzoriale ale produsului;
- Cercetări microbiologice ale gelului alimentar colorat.

2. Materiale și metode

Schema procesului tehnologic de producere a gelurilor alimentare este prezentată în figura 1.

Pentru estimarea intensității culorii au fost analizate spectrele mostrelor la lungimea de undă în limitele 380-780 nm, utilizând spectrofotometrul Hach Lange DR-5000. Determinarea conținutului de substanțe uscate în marmeladă s-a efectuat conform GOST 5900-73; determinarea zaharurilor reducătoare - conform GOST 5903-89; aciditatea titrabilă - conform GOST 26811-86 [10].

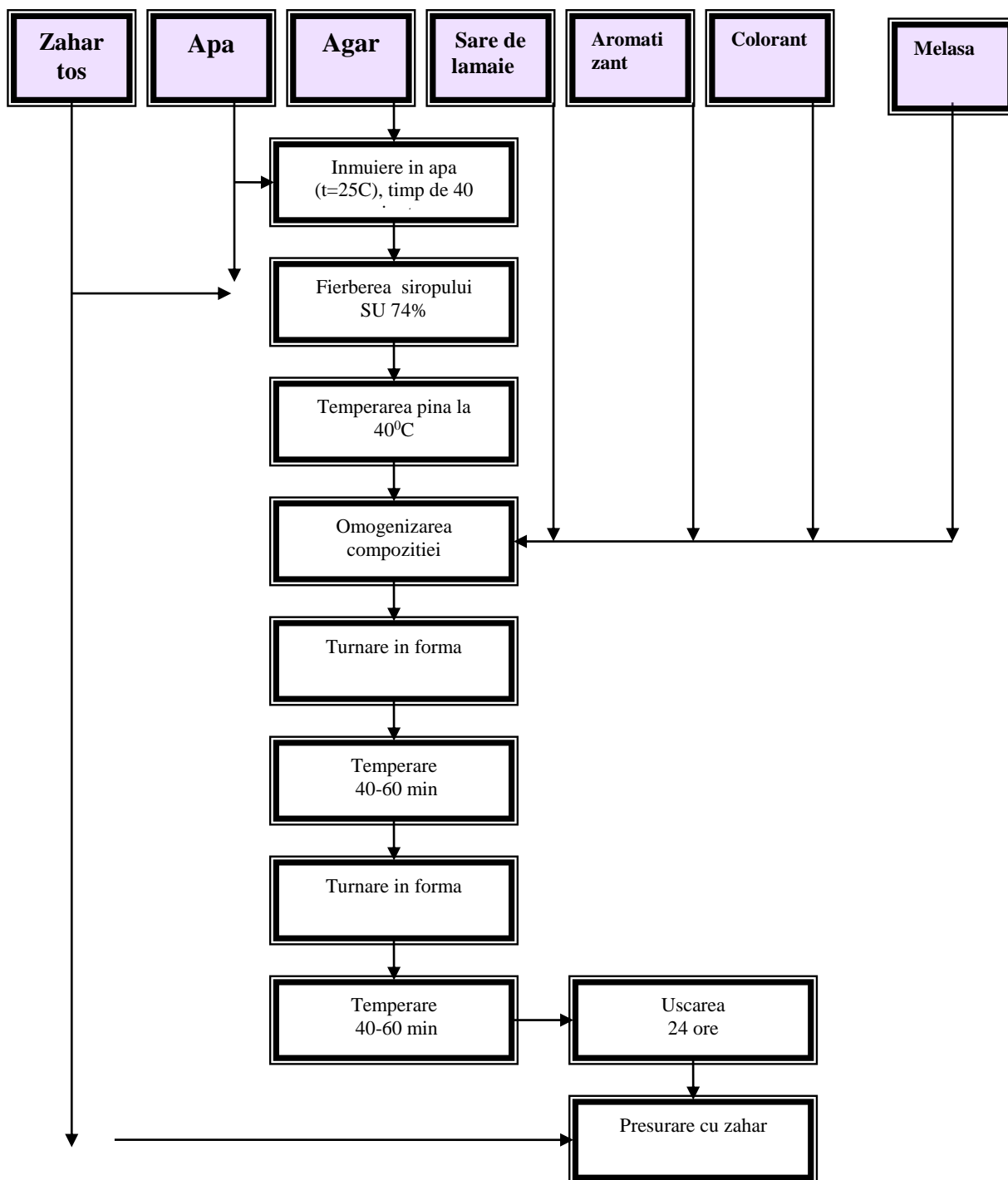


Fig. 1. Schema tehnologică de producere a marmeladei.

Determinarea indicilor reologici ai marmeladei s-a efectuat cu ajutorul penetrometrului. Efortul de deformare a structurii se calculează după formula lui Rebinder pentru corpuri vîscoase-plastice:

$$Q_{ed} = K \cdot m / h^2 \quad (1)$$

unde:

Q_{ed} – valoarea limită a efortului de deformare a structurii nedeformate; Pa;

K – constanta conului, dependentă de unghiul conului la vârful lui, N/kg (pentru un unghi de 30, 45, 60° corespunzător $K=9,4; 4,1; 2,1$ N/kg);

m – masa conului cu bara și greutatea suplimentare, kg;

h – adâncimea pătrunderii conului, m.

Stabilitatea microbiană a marmeladei a fost cercetată prin identificarea microorganismelor izolate cu ajutorul microscopului, precum și prin însămânțarea materialului biologic pe medii de cultură.

Cu scopul aprecierii proprietăților senzoriale (gust, miros, aspect) ale produsului elaborat, au fost efectuate degustările ale marmeladei experimentale conform PG 29-02-98-99.

3. Rezultate și discuții

Producerea marmeladei nu poate fi privită ca o simplă administrare mecanică a produselor. În dependența de valoarea pH, intensitatea culorii antocianilor se modifică esențial, în comparație cu variația coloranților sintetici (figura 2):

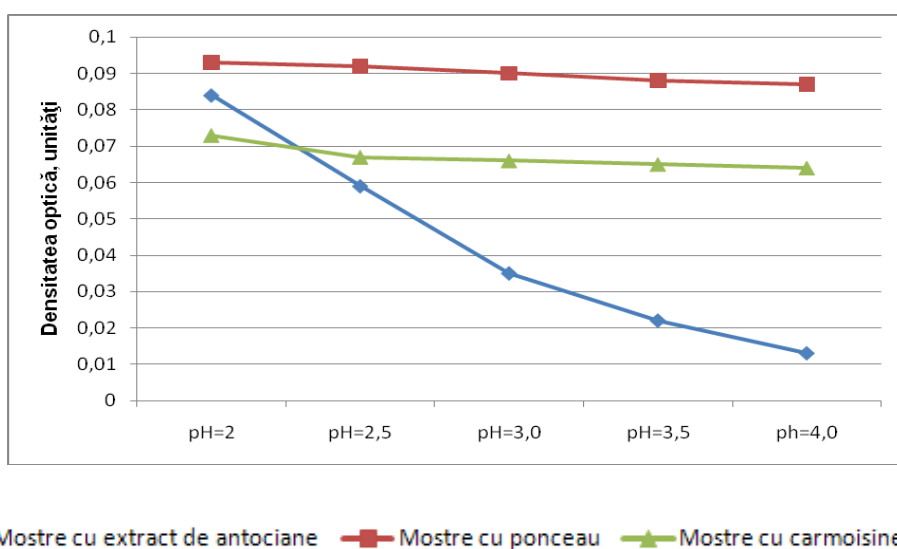


Fig. 2. Variația intensității culorii gelurilor alimentare

Astfel, valoarea pH=2 este optimală pentru gelurile alimentare colorate cu extracte de antociane din struguri.

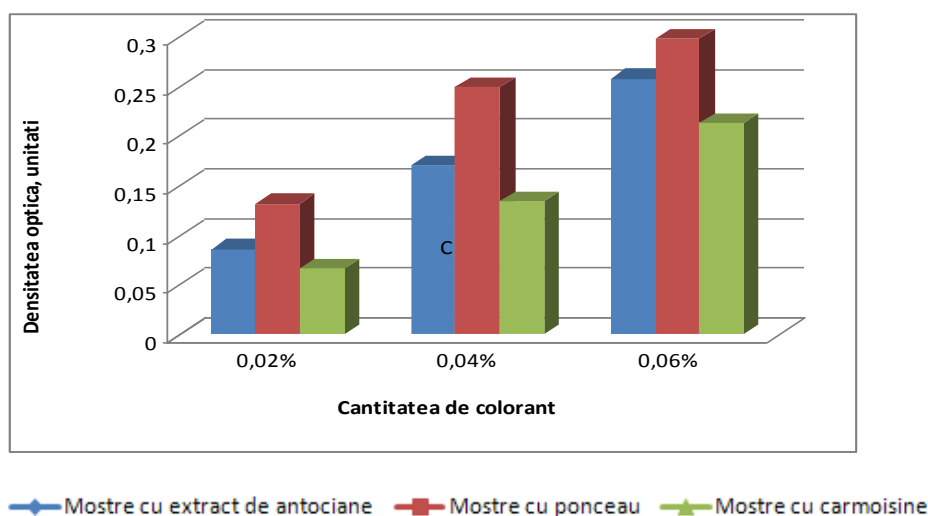


Fig. 3. Dependenta densitatii optice de cantitatea de colorant in probele cu pH=2

De asemenea, a fost cercetată intensitatea culorii în funcție de cantitatea de colorant administrată (figura 3).

Antocianii reprezintă o grupă de coloranți naturali care își pierd în timp din intensitate. Pentru determinarea stabilității culorii în timp, s-a măsurat intensitatea culorii marmeladei după 5 și după 30 zile (figura 4).

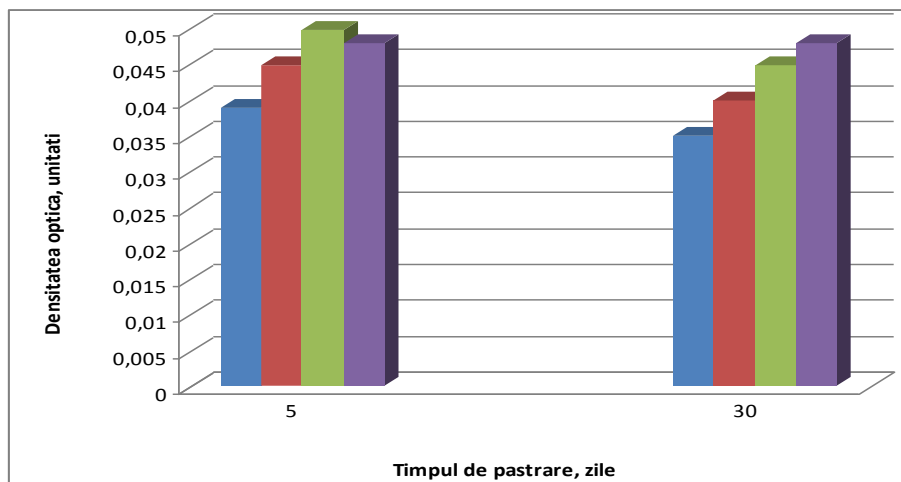


Fig. 4. Variația intensității culorii la pastrarea marmeladei, pH=2

▲ - Colorant natural 0,02% din masa marmeladei

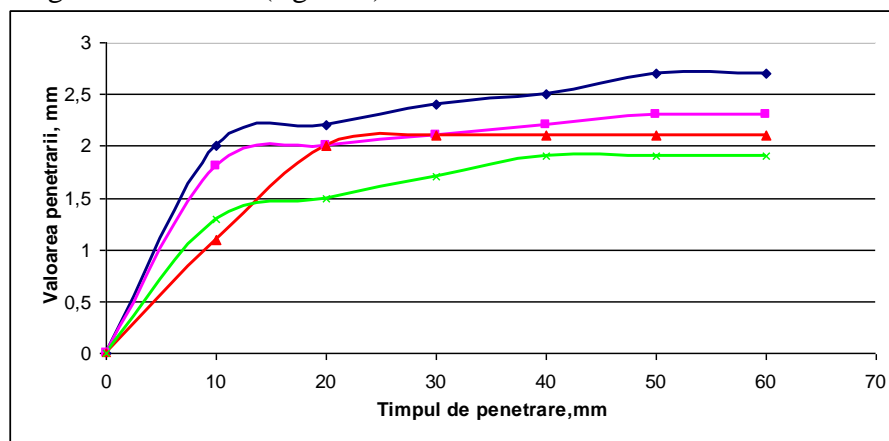
▲ - Colorant natural 0,06% din masa marmeladei

▲ - Colorant natural 0,04% din masa marmeladei

▲ - Colorant sintetic (E 122) 0,02%, % din masa marmeladei

Evident, pentru produsul cu colorant sintetic (carmoisină) nu are loc nici o schimbare a culorii. La pastrarea produsului cu colorant natural pe o perioadă de 30 zile se observa o reducere neesențială a intensității culorii (0,05 unitati). Astfel, colorantul natural poate fi utilizat la fabriarea marmeladei.

Gradul de penetrare al marmeladei variază de la 2 mm pina la valoarea maxima de 2,7 mm. Toate curbele au aceeași alură, ceea ce confirmă, că natura și cantitatea de colorant administrat nu influențează reologia marmeladei (figura 5).



■ - Colorant natural 0,02%, pH2

■ - Colorant natural 0,04%, pH2

■ - Colorant natural 0,06%, pH2

■ - Colorant sintetic E 122, pH2

Fig 5. Determinarea gradului de penetrare a marmeladei

Indicatorii fizico-chimici de calitate ai marmeladei corespund cerințelor față de produs (tab. 1).

Tabelul 1. Indicatorii fizico-chimici de calitate ai marmeladei

Fracția masică de substanțe uscată, %	Intre valorile 80,70 ÷ 85,00
Masa zaharurilor reducatoare, %	Intre valorile 4,40 ÷ 7,91
Continutul de cenusa, %	Intre valorile 0,0001 ÷ 0,0102
Aciditatea total titrabila, grade aciditate	Intre valorile 3,3 ÷ 36,0

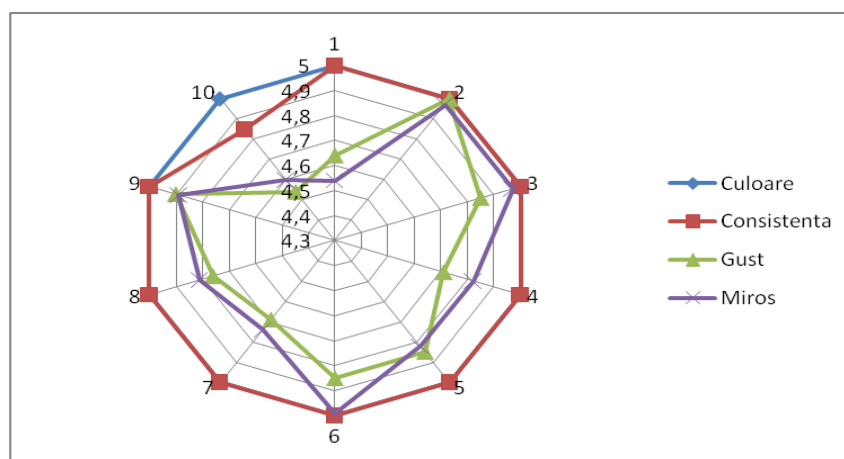
Pentru a determina stabilitatea microbiologica a produsului au fost efectuate măsurări pe 3 medii diferite (bulion de carne-agar, Saboraud, Endo). Celulele microbiene prezente in probele de analizat pe mediile nutritive solidificate au format colonii vizibile. Numarul total de germeni determinați este prezentat tabelul 2.

Tabelul 2. Stabilitatea microbiologică a marmeladei

Numarul probelor	Denumirea probei	Bulion de carne cu agar, NTG	Mediu Saboraud, NTG	Mediu Endo, NTG
1	Colorant natural 0,0,06% , pH= 2	$1,5 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^2$	absent
2	Colorant natural 0,06% , pH= 2,5	$1,9 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^2$	absent
3	Colorant sintetic "carmoisine" 0,02%, pH= 2	$7 \cdot 10^2$	$7 \cdot 10^2$	absent

Astfel, s-a demonstrat, ca stabilitatea microbiologica a gelului alimentar (marmeladă) nu depaseste normele standartizate $5 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^5$ NTG/g de produs.

Proprietatile organoleptice ale produselor finite sunt în funcție de caracteristicile valorii pH și cantitatea de antociane administrată (figura 6).



- | | |
|-----------------------------------|---|
| 1. Colorant natural=0,02%, pH=2 | 6. Colorant natural=0,06%, pH=2,5 |
| 2. Colorant natural=0,04%, pH=2 | 7. Colorant natural=0,02%, pH=3 |
| 3. Colorant natural=0,06%, pH=2 | 8. Colorant natural=0,04%, pH=3 |
| 4. Colorant natural=0,02%, pH=2,5 | 9. Colorant natural=0,06%, pH=3 |
| 5. Colorant natural=0,04%, pH=2,5 | 10. Colorant sintetic E 122=0,02%, pH=3 |

Fig. 6. Profiluri organolerptice ale marmeladei:

La analiza indicilor organoleptici se observă, ca maximum corespunde indicelui “culoare”, ceea ce rezulta ca colorantul natural ofera produsului o culoare frumoasa, nuanțată in functie de pH. Nota minima la indicile “gust” a fost obtinuta pentru probele cu un pH=3. Observam ca la pH=2 notele sunt mai mari, deoarece la probele acestea atât culoarea, cât și gustul sunt mai pronunțate. Probele cu colorant natural au luat notele cele mai mari in raport cu marmelada colorată cu carmoisină.

Concluzii

In rezultatul cercetării intensității culorii pentru stabilirea parametrilor tehnologici a fost selectat pH optimal (pH=2) pentru păstrarea intensității maxime a culorii antocianilor. Cercetarea parametrilor fizico-chimici ale gelurilor alimentare atestă corespunderea valorilor pentru marmeladă (GOST 6442-89). Natura și cantitatea de colorant administrat nu influențează reologia marmeladei. La pastrarea produsului cu colorant natural pe o perioada de 30 zile se observa o reducere neesențială a intensității culorii (0,05 unitati), ceea ce confirmă, că extractele de antociane pot fi utilizate pentru fabricarea marmeladei. S-a demonstrat, ca stabilitatea microbiologică a marmeladei cu colorant natural nu depaseste normele standartizate de $5 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^5$ NTG/g de produs. Proprietatile organoleptice ale produselor finite variaza in functie de pH si cantitatea de antociane administrată, notele maxime fiind obținute pentru pH=2.

Bibliografie

1. Taylor C. Wallace, «Anthocyanins in Cardiovascular Disease», *Adv. Nutr.*, vol. 2, n 1-7, 2011.
2. Joana Azevedo, Iva Fernandes, Ana Faria, Joana Oliveira, Ana Fernandes, Victor de Freitas et Nuno Mateus, «Antioxidant properties of anthocyanidins, anthocyanidin-3-glucosides and respective portisins», *Food Chemistry*, vol. 119, 2010, p. 518-523.
3. Bernard Fauconneau, Pierre Waffo-Teguop, François Huguet, Laurence Barrier, Alain Decendit et Jean-Michel Merillon, «Comparative study of radical scavenger and antioxidant properties of phenolic compounds from *Vitis vinifera* cell cultures using *in vitro* tests », *Life Sciences*, vol. 61, n° 21, 1997 .
4. Jan Muselík, María García-Alonso, María P. Martín-López, Milan Žemlička et Julián C. Rivas-Gonzalo, «Measurement of Antioxidant Activity of Wine Catechins, Procyanidins, Anthocyanins and Pyranoanthocyanins», *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 8, 2007, p. 797-809.
5. David R. Bell et Kristen Gochenaur, «Direct vasoactive and vasoprotective properties of anthocyanin-rich extracts», *J Appl Physiol*, vol. 100, 2006, p. 1164-1170.
6. Mamadou Ndiaye, Marta Chataigneau, Irina Lobysheva, Thierry Chataigneau et Valérie B. Schini-Kerth, «Red wine polyphenols-induced, endothelium-dependent NO mediated relaxation is due to the redox-sensitive PI3-kinase/Akt-dependent phosphorylation of endothelial NOSynthase in the isolated porcine coronary artery », *Br J Pharmacol.*, vol. 142, n° 7, 2004.
7. Jin-Wen Xu, Katsumi Ikeda et Yukio Yamori, «Upregulation of Endothelial Nitric Oxide Synthase by Cyanidin-3-Glucoside, a Typical Anthocyanin Pigment», *Hypertension*, vol. 44, 2004, p. 217-222
8. Augusto Di Castelnuovo, Serenella Rotondo, Licia Iacoviello, Maria Benedetta Donati et Giovanni de Gaetano, «Meta-Analysis of Wine and Beer Consumption in Relation to Vascular Risk», *Circulation*, vol. 105, 2002, p. 2836-2844.
9. M.D. Rivero-Perez, P. Muniz et M.L. Gonzalez-Sanjose, «Contribution of anthocyanin fraction to the antioxidant properties of wine», *Food and Chemical Toxicology*, vol. 46, 2008, p. 2815-2822.
10. ГОСТ 6442-89. Мармелад. Технические условия.