

Природни оцветители. Част III

Ваня Живкова

Natural colorants. Part III: *Color is an important part of any good, because it gives an attractive appearance, which is important for its approval by the users. The color component of the diet is an important indicator of quality, an indicator of its freshness and safety. Many studies show the link between the color of a food with its taste or aroma. In terms of natural colorants and additives compliance with the safety and adherence to these standards is essential. The search for new sources of natural colorants is growing every day because of their beneficial health effect, it is also necessary to examine the likelihood of their use.*

Key words: *Color, Colorants, Natural colorants, Sources of natural colorants.*

ВЪВЕДЕНИЕ

Цветът е важна част от всеки предмет, тъй като му придава атрактивен външен вид, което е от съществено значение за одобрението му от страна на потребителите. Цветът като компонент на храната е важен показател за качеството ѝ, индикатор за нейната свежест, преснота, безопасност. По отношение на природните оцветители и добавки спазването на изискванията за безопасност и придържането към тези норми е от особена важност. Търсенето на нови природни източници на оцветители нараства ежедневно заради тяхното полезно за здравето действие; необходимо е да се изследва и вероятността за употребата им. Още от древността към продуктите са прибавяни оцветители с цел да им придадат по-привлекателен външен вид. Много изследвания показват връзката между оцветяването на дадена храна с нейния вкус или аромат. Някои от причините за използване на оцветители са: 1) запазване на първоначалния, истинския външен вид на храната след преработка и по време на съхранение; 2) осигуряване на еднаквост на оцветяването и избягване на разнотония; 3) подсилване, подчертаване на типичния за храната цвят и запазване на нейното качество; 4) предпазване от разрушаване вкусово-ароматичните вещества и на чувствителните към светлина витамини; 5) повишаване на приемливостта на храната, придавайки ѝ апетитен вид [4].

ИЗЛОЖЕНИЕ

Източници на природни оцветители са растения, животни и микроорганизми, само някои от тях обаче са налични в достатъчни количества за комерсиална употреба като оцветители за храни; повечето се получават от растения. Природни оцветители от растения са например пипер, червено цвекло, грозде, шафран. За да се използва дадено вещество като природен оцветител, трябва да се вземе предвид неговата багреща способност, стабилност, добив и цена. Повечето от тях са чувствителни към рН, нагряване, слънчева светлина. Броят на разрешените оцветители за хранителната индустрия е ограничен, с някои изключения в Китай и Япония. Употребата на природни оцветители в хранителната индустрия има много измерения. Например β -каротенът, освен като оцветител, може да бъде източник на витамини; бетаините са източник на аминокиселини; антоцианините могат да служат като маркери за качеството на храните; флавоноидите са оцветители с големи фармакологични перспективи [4].

Каротеноидите от червения пипер (*Capsicum annuum*) намират голямо приложение като оцветители. От червените каротеноиди преобладават кантаксантин, капсорубин, докато жълтите ксантофили включват β -криптоксантин, зеаксантин, антраксантин, β -каротен. β -Каротенът е жълто-оранжев мастноразтворим оцветител, но може да се предлага и като водоразтворима емулсия. Източник на β -каротен са морковите (*Daucus carrota*); днес обаче по-големи

количества β -каротен за комерсиални цели се получават от водорасли. Каротеноидът кантаксантин се получава от водораслите *Haematococcus lacustris*. Той е основният пигмент в жълто-оранжевата гъба припънка. Има различни физиологични функции, може да се превръща във витамин А. Той се добавя в храната на домашни птици, за да придаде по-интензивно оцветяване на техния жълтък; използва се в храни и козметика, особено за млечни продукти (сирене), бонбони, сладкарски изделия, рибни и месни продукти, продукти на плодова основа, напитки, зърнени храни, снакс, бира, вино. По-стабилен е спрямо светлинно разрушаване от β -каротена [4].

Каротеноидните пигменти се съдържат в голямо разнообразие от бактерии, водорасли, гъби, растения. Във фотосинтезиращите организми каротеноидите са тясно свързани с участващите във фотосинтезата мембрани, те спомагат за улавянето, усвояването и превръщането на светлинната енергия от хлорофила; предпазват фотосинтезиращия апарат (комплекс) от фотоокисление. Каротеноидни пигменти се съдържат и в много нефотосинтезиращи бактерии, служат като важен таксономичен маркер за идентифициране на изолати от различни видове, като *Flavobacterium*, или за идентифициране на разновидности от даден вид, като *Micrococcus*. Бактериите от рода *Micrococcus* могат да имат жълт, жълто-зелен или оранжев цвят (например в *Micrococcus luteus*); тъмно жълт в *Micrococcus varians*; розов или червен в *Micrococcus roseus*; бял в *M. radiadurans*; тъмно розово-червен в *M. agilis*; кремав или бял в *M. lylae* и др. От род *Micrococcus* химичната природа на пигментите е определена за две мезофилни разновидности. За *M. luteus* е установено, че е дихидрокси C_{50} -каротеноид; пигментите на *M. roseus* са главно производни на α - или β -каротена, основният пигмент от които е кантаксантин. Изследванията показват, че каротеноидите в *M. roseus* не предпазват бактериите от фотодинамично разрушаване [8].

Каротеноидите са важни хранителни компоненти за хората и животните. Те имат антиоксидантни свойства, осигуряват защита от фотоокисление, инактивират свободните радикали. Каротеноидите са пигменти, използвани като оцветители за храни; влизат в състава на храната на съомга, пъстърва, домашни птици за придаване на по-интензивно оцветяване на тяхното месо или жълтъка на яйцата им. Ценни каротеноиди в комерсиално отношение са β -каротен и атаксантин; те могат да се получат чрез химичен синтез, чрез ферментация от дрожди или да се изолират от водорасли. Един от перспективните природни източници на атаксантин са червените базидомицетни дрожди *Xanthophyllomyces dendrorhous* (*Rhodomyces dendrorhous* или *Phaffia rhodozyma*). Основният им каротеноид е атаксантин в 3R,3'R-конфигурация [11].

Каротеноидите представляват група природни пигменти с голямо комерсиално значение. Използват се като природни оцветители за храни и като пигментен източник в храни за риби; различни каротеноиди се синтезират от растения и микроорганизми. Например червените дрожди от родовете *Phaffia*, *Rhodotorula* и *Sporobolomyces* могат да продуцират каротеноиди като β -каротен и атаксантин. Червените дрожди *Rhodotorula glutinis* синтезират каротеноидни пигменти, които се използват като природни оцветители за храни и като пигментен източник в храни за риби. Индустиалното производство на природни каротеноиди чрез микробна ферментация е вече утвърдено и все повече се разширява; но е сравнително скъпо. Изследвано е химичното извличане на каротеноиди от червените дрожди *Rhodotorula glutinis*. Тъй като каротеноидите са мастноразтворими, обикновено те се извличат с органични разтворители като ацетон, петролев етер, бензен, хексан, диетилов етер, хлороформ, етанол, метанол. Някои от тези разтворители са изпробвани за способността им да изолират каротеноиди от микробни клетки; много изследвания са насочени главно върху получаването на каротеноиди с помощта на един разтворител. Заслужава внимание изолирането на каротеноиди с помощта на

смес от разтворители; установено е, че едновременното използване на някои разтворители за разрушаване на клетки може да има синергичен ефект, водещ до повишаване на добива на каротеноиди [10].

Каротеноидите представляват жълти до оранжево-червени пигменти, повсеместно разпространени в природата. В химично отношение те се състоят от полиенов скелет, съдържащ обикновено 40 C-атома; най-често е ациклен или съдържа в краищата си една или две циклени групи. Общото наименование ксантофили се отнася до заместени производни, съдържащи хидрокси, кето, метокси, епокси или карбоксилни групи. Незаместените производни обикновено се наричат каротени. Каротеноидите са ефективни антиоксиданти. Независимо от биологичното им действие, отделни каротеноиди се използват като оцветители за храни и като пигменти във фуражи [5]. Каротеноидите са група пигменти, които се синтезират *de novo* във висшите растения, мъхове, водорасли, бактерии, гъби. В структурно отношение каротеноидите произлизат от ликопен. Повечето са въглеродороди с 40 въглеродни атома, съдържащи две крайни пръстенни системи, свързани със спрегнатите двойни връзки или полиеновата система. Има две групи каротеноиди: каротени, съставени само от въглерод и водород; и ксантофили, които са техни окислени аналози. В последните кислородът може да е част от хидроксилна група (например зеаксантин), от оксигрупи (например в кантаксантин) или комбинация от двете (например в астаксантина). Полиеновата система придава на каротеноидите характерната им молекулна структура, обуславя химичните им свойства и способността им да поглъщат светлина. Всяка двойна връзка от полиеновата верига може да съществува в две конфигурации: като геометрични изомери (цис- или транс-). Транс-изомерите са термодинамично по-стабилни от цис-изомерите. Повечето природни каротеноиди са транс-изомери [7].

Астаксантин-съдържащите дрожди *Phaffia rhodozyma* са изолирани през седемдесетте години на миналия век чрез отделяне от широколистни дървета в планински райони на Япония и Аляска. Астаксантинът е каротеноидът, съдържащ се в най-голямо количество в морската среда. В природата произлиза вероятно от някои водорасли, гъби и малки ракообразни. Тези организми са в началото на хранителната верига, което води до пигментация на по-големи животни, включващи пъстървови и сьомгови риби, ракообразни и някои птици, като фламинго например [2]. Каротеноидите се получават от дрожди чрез екстракция с неутрални разтворители след хидролиза на клетките на дрождите. Каротеноидите са много чувствителни към киселини и такова третиране може да доведе до разрушаването им. Астаксантинът е пигмент, съдържащ се в морски и сладководни животински организми. Може да се изолира и от дрождите *Phaffia rhodozyma*. Това съединение е чувствително спрямо киселини и основи [9].

Астаксантинът е разпространен каротеноиден пигмент, обуславящ розово-червеното оцветяване на месото на много морски животински организми. Тези организми не могат сами да синтезират астаксантин; до голяма степен пигментът се получава чрез приемане на микроорганизми, синтезиращи астаксантин. Има голям интерес към използване на астаксантина като оцветител в аквакултурната индустрия. Сьомга, пъстърва, скариди са само някои от водните организми, които се нуждаят от астаксантин; тяхната храна трябва да бъде допълнително обогатена с този каротеноид. Придаването на оцветяване е едно от най-скъпите направления в рибната промишленост. В миналото астаксантин е бил изолиран от черупките на някои ракообразни, но този процес е много скъп; синтетичният метод също е скъп. Съвременните тенденции са за получаването му от природни източници. Микроорганизми, за които е известно, че синтезират астаксантин, са *Brevibacterium*, *Mycobacterium lacticola*, *Agrobacterium auratum*, *Haematococcus pluvialis* и червените дрожди *P. Rhodozyma* [3].

Астаксантинът е основен кето-каротеноид, съдържащ се в някои водорасли,

много безгръбначни и риби. Употребата на астаксантина като оцветител за аквакултури, особено като хранителна добавка за пъстърва, съомга и скариди, е необходима за придаване на розово-червено оцветяване, тъй като те не са способни да синтезират каротеноиди. Астаксантинът има антиоксидантно действие. *Xanthophyllomyces dendrorhous* (по-рано наричани *Phaffia rhodozyma*) са червено-пигментирани ферментационни дрожди, от които може да се получи астаксантин [6]. Астаксантинът е каротеноид, много използван в пъстървовите и ракообразни аквакултури за придаване на характерното за тях розово оцветяване. Това приложение е установено и доказано преди повече от две десетилетия и определя основното пазарно значение на пигмента. Главни източници на природен астаксантин са зелените водорасли *Haematococcus pluvialis*, червените дрожди *Phaffia rhodozyma*, както и странични продукти от ракообразни. Астаксантинът има голяма антиоксидантна активност; може да се използва за предпазване от очни заболявания. Астаксантинът е пигмент, който принадлежи към групата на ксантофилите, представляващи окислени производни на каротеноидите, чиито синтез в растенията започва от ликопен. Астаксантинът е един от основните пигменти в ракообразни, пъстърви, съомга. Главната му роля е да придава нужния оранжево-червеникав цвят на тези организми [7].

Портокалите, кайсиите, манго, прасковите съдържат каротеноидите β -криптоксантин и β -каротен. Някои плодове съдържат един вид антоцианини, например цианидин в ябълка, череша, смоклия; други съдържат два вида антоцианини, например цианидин и пеонидин в червена боровинка; някои, като гроздето, имат по няколко антоцианина. Като оцветител, гроздовият сок се използва в различни продукти (без напитки): желатинови десерти, плодови пълнежи, някои бонбони, сладкарски изделия. Антоцианини от прицветник на банани са източник на оцветители за храни; друг източник са ацилирани антоцианини от различни ядовити източници, например черен морков [4].

Растението хибискус *Hibiscus sabdariffa* е много разпространено в централна и западна Африка и югоизточна Азия. Месестите червени чашки на цветовете му се употребяват като студена или топла напитка. Тези екстракти се използват и в народната медицина при високо кръвно налягане, чернодробни заболявания, настинка. Благоприятното физиологично действие на този растителен екстракт може да се обясни с наличието на атоцианини, притежаващи антиоксидантна активност. Антоцианините са една от най-важните групи водоразтворими пигменти, видими с просто, невъоръжено око. Те обуславят много цветове (от пурпурно до синьо) на цветя, плодове, стъбла. В химично отношение антоцианините са флавоноиди. Екстракцията на атоцианините обикновено се извършва с помощта на етанол или метанол, съдържащи малко количество киселина с цел да се получи флавилиевата катионна форма, която е червена и стабилна в силно кисела среда. Киселината обаче може частично да хидролизира ацилните групи в ацилираните антоцианини, особено в антоцианини, ацилирани с дикарбоксилни киселини като малоновата киселина [1].

Жълто-оранжевият цвят на анато се дължи на външната обвивка на семената на тропическото дърво *Bixa orellana*. Каротеноидите биксин и норбиксин са отговорни за този цвят. Върху оцветяването оказват влияние рН и разтворимостта; най-голяма е разтворимостта в масло и оцветяването е най-ярко. Предлага се мастно-, водо-, както и едновременно разтворими в двата разтворителя форми на анато. Тъй като се утаява (пресича) при ниско рН, се предлага и като емулсия. Анато се използва като оцветител за храни (най-вече на сирене). Екстрактът от червено цвекло (*Beta vulgaris*) има различни цветове в зависимост от съдържанието на жълто оцветено съединение и може да има приятен вкус и аромат. Синкаво-червеното оцветяване се дължи на съединение, познато като бетанин, стабилно в по-голям рН-интервал в сравнение с екстракта от червено зеле. Може да се прилага към

различни храни: напитки, бонбони, млечни или месни продукти [4].

Рибофлавинът намира разнообразно приложение като жълт оцветител. Разрешен е в повечето страни. Прилага се към сосове, гарнитурни, плънки, шербет, сокове, подсладени напитки, бързи десерти, сладоледи, таблетки и други продукти. Има голям афинитет към продукти от зърнени култури, но в тези случаи употребата му се ограничава поради слабия му мирис и естествено горчив привкус. Съществуват голям брой микроорганизми, от които рибофлавин се получава ферментационно. Хлорофилите са тетрапиролови производни; съдържат се във висши растения, водорасли, бактерии. Прилагат се към сладка, конфитюри, желета, бонбони, сладоледи. Екстрактът от кошениловото насекомо съдържа кармин или карминена киселина, която придава пурпурно-червено оцветяване. Неразтворимите във вода форми на кармина имат от розово до пурпурно оцветяване. Карминът е устойчив на светлина, нагряване, химично окисление, често е по-стабилен от някои синтетични оцветители, но е нетраен при ниско рН. Водоразтворимата форма се използва в алкохолни напитки като калциев кармин, докато неразтворимата във вода форма се прилага към голямо разнообразие от продукти. Заедно с амониеви соли, карминът се прибавя към месо, наденици, преработени птици продукти, алкохолни напитки, тестени изделия, млечни продукти, десерти, сладкиши [4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Природата е богата на цветове и пигмент-продуциращите микроорганизми са често срещани. Микроорганизмите синтезират пигменти като каротеноиди, меланини, флавинови, хинони, по-специфичните монасцини, виолацеин и т.н. Всяка година нараства количеството на използваните в хранителната индустрия компоненти, получени по ферментационен път. Все повече се развива производството на пигменти за храни чрез микробна ферментация. Оцветителите са съставна част на всяко изделие не само заради външния й вид, но и заради одобрението на потребителите. Оцветителите за храни създават физиологични и психологични очаквания. От много години употребата на синтетични оцветители е противоречива и обект на много дискусии заради негативното отношение към тях. Тяжна алтернатива са природните оцветители за храни, някои от които имат полезно за здравето действие. Източници на природни оцветители са растения, животни и микроорганизми. Микроорганизмите са по-подходящи за биотехнологичното получаване на тези оцветители поради това, че са лесно достъпни, лесно се култивират и т.н. Днес на пазара се предлагат пигменти за храни, получени по ферментационен път от микроорганизми. Такива са например пигменти от *Monascus* sp.; астаксантин от *Xanthophyllomyces dendrorhous*; рибофлавин от *Ashbya gossypii*; β-каротен от *Blakeslea trispora*; ликопен от *Erwinia uredovora* и *Fusarium sporotrichioides*. Сред микроорганизмите, от които могат да се получат каротеноиди, са *Serratia* и *Streptomyces* [5].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Amor, B.B., K. Allaf. Impact of texturing using instant pressure drop treatment prior to solvent extraction of anthocyanins from Malaysian roselle (*Hibiscus sabdariffa*). Food Chemistry, 115, 2009, pp.820-825.
- [2] An, G.-H., D.B. Schuman, E.A. Johnson. Isolation of *Phaffia rhodozyma* mutants with increased astaxanthin content. Applied and Environmental Microbiology, 55(1), January 1989, pp.116-124.
- [3] Bon, J.A., T.D. Leathers, R.K. Jayaswal. Isolation of astaxanthin-overproducing mutants of *Phaffia rhodozyma*. Biotechnology Letters, 19(2), February 1997, pp.109-112.
- [4] Chattopadhyay, P., S. Chatterjee, S.K. Sen. Biotechnological potential of natural food grade biocolorants. African Journal of Biotechnology, 7(17), September 2008,

pp.2972-2985.

[5] Dharmaraj, S., B. Ashokkumar, K. Dhevendaran. Food-grade pigments from *Streptomyces* sp. isolated from the marine sponge *Callyspongia diffusa*. Food Research International, 42, 2009, pp.487-492.

[6] Fang, T.J., J.-M. Wang. Extractability of astaxanthin in a mixed culture of a carotenoid over-producing mutant of *Xanthophyllomyces dendrorhous* and *Bacillus circulans* in two-stage batch fermentation. Process Biochemistry, 37, 2002, pp.1235-1245.

[7] Higuera-Ciapara, I., L. Félix-Valenzuela, F.M. Goycoolea. Astaxanthin: a review of its chemistry and applications. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 46, 2006, pp.185-196.

[8] Jagannadham, M.V., V.J. Rao, S. Shivaji. The major carotenoid pigment of a psychrotrophic *Micrococcus roseus* strain: purification, structure, and interaction with synthetic membranes. Journal of Bacteriology, 173(24), December 1991, pp.7911-7917.

[9] Johnson, E.A., T.G. Villa, M.J. Lewis, H.J. Phaff. Simple method for the isolation of astaxanthin from the basidiomycetous yeast *Phaffia rhodozyma*. Applied and Environmental Microbiology, 35(6), June 1978, pp.1155-1159.

[10] Park, P.K., E.Y. Kim, K.H. Chu. Chemical disruption of yeast cells for the isolation of carotenoid pigments. Separation and Purification Technology, 53, 2007, pp.148-152.

[11] Verdoes, J.C., P. Krubasik, G. Sandmann, A.J.J. van Ooyen. Isolation and functional characterization of a novel type of carotenoid biosynthetic gene from *Xanthophyllomyces dendrorhous*. Molecular & General Genetics, 262, 1999, pp.453-461.

За контакти:

Гл. ас. д-р инж. Ваня Живкова, Катедра „Стокознание“, Икономически университет – Варна; бул. „Княз Борис I“ №77; 9002 Варна; тел.: 052/660-249, e-mail: v_jivkova@abv.bg

Докладът е рецензиран.