

Charakterystyka, właściwości, perspektywy i trudności stosowania niebieskich barwników naturalnych do barwienia produktów spożywczych

Characterization, properties, prospects and difficulties in the use of blue natural dyes for food colouring

Małgorzata Krępska, Magdalena Lasoń-Rydel, Jolanta Jagiełło

Laboratorium Badań Produktów Procesów i Środowiska, Instytut Przemysłu Skórzanego w Łodzi, ul. Zgierska 73, 91-462 Łódź, email: srodowisko@ips.lodz.pl

Streszczenie

Wskutek zmian na rynku barwników spożywczych, w ostatnim czasie wzrasta zainteresowanie barwnikami pochodzącymi z naturalnych źródeł. Barwniki syntetyczne koloru żółtego, pomarańczowego, czy czerwonego łatwo jest zastąpić barwnikami naturalnymi o wystarczającej trwałości. Natomiast zamiana barwników syntetycznych w kolorze niebieskim na barwniki naturalne staje się już większym wyzwaniem dla producentów żywności. W przyrodzie występuje kilka niebieskich barwników naturalnych, jednak nie jest to barwa występująca powszechnie.

Niniejszy artykuł zawiera charakterystykę kilku niebieskich barwników naturalnych, z uwzględnieniem ich właściwości tj. rozpuszczalności, odporności na działanie światła, temperaturę, czy pH środowiska. Wszystkie te czynniki jak również istniejące uregulowania prawne mogą determinować ich użycie jako barwników spożywczych.

Summary

Interest of natural dyes have been increasing for the few years. Synthetic colors like yellow, orange or red is easy to replace by natural dyes of sufficient stability. By replacing synthetic colors in blue on natural dyes it is becoming a greater challenge for food producers. In nature, there are several natural-blue dyes but this is not a commonly occurs colour.

This article contains characteristics of several blue natural dyes, with their properties, ie. solubility, lightfastness, temperature or pH of the environment. All these factors as well as existing legislation may determine their use as food colorants.

Słowa kluczowe: barwniki naturalne; Gardenia blue; Fikocyjanina; Antocyjany; Indygo naturalne.

Key words: natural dyes; Gardenia blue; Phycocyanin; Anthocyanins; Natural indigo.

1. Wstęp

Początek XXI wieku przyniósł radykalną zmianę na rynku barwników spożywczych [1]. Po doniesieniach dotyczących negatywnego wpływu barwników syntetycznych na organizm człowieka w tym na wzrost nadpobudliwości u dzieci [2] producenci żywności zaczęli wycofywać je z produktów spożywczych zastępując barwnikami naturalnymi [3, 4].

Gama kolorów występujących w przyrodzie jest bardzo szeroka jednak najczęściej występujące i pozyskiwane barwniki mają kolory od żółtego, poprzez pomarańczowy do czerwonego (np. kurkumina, karotenoidy, antocyjany, betanina), jak również kolor zielony (np. chlorofil). Dlatego producentom żywności dość łatwo zastąpić syntetyczne barwniki żółte, pomarańczowe, czerwone, czy zielone barwnikami naturalnymi. Dużo trudniej sytuacja przedstawia się w przypadku koloru niebieskiego. Kolor ten jest niezwykle atrakcyjny dla konsumenta i niebieskie

barwniki syntetyczne tj. indygotyna (E131), błękit patentowy (E132), czy błękit brylantowy (E133) są często wykorzystywane do barwienia słodczy, napojów i lodów. Jednak zgodnie z obowiązującymi trendami poszukuje się naturalnych barwników, które stanowiłyby alternatywę dla wymienionych barwników syntetycznych [5, 6].

W przyrodzie występuje kilka potencjalnych źródeł dla niebieskich barwników naturalnych. U roślin niebieską barwę kwiatów zawdzięczamy barwnikom-antocyjanom, które w środowisku alkalicznym, przyjmują barwę niebieską [7]. Niebieską barwę mają niektóre bakterie tj np. pałeczka ropy błękitnej [8], a także grzyby [9], sinice, niektóre glony i algi [10]. Natomiast błękitny kolor piór niektórych ptaków tj papug czy sikorek nie jest wynikiem obecności barwników lecz odpowiedniej budowy komórek ich piór (barwy strukturalne) [11].

Oczywiście o zastosowaniu niebieskiego barwnika naturalnego do barwienia produktów spożywczych decyduje nie tylko dostępność źródła i możliwość jego pozyskania, ale także właściwości barwnika, oraz to, czy jest on dopuszczony do barwienia produktów spożywczych. Jako niebieskie barwniki naturalne, które ze względu na swoje właściwości mogą stanowić alternatywę dla barwników syntetycznych najczęściej wymienia się: gardenię blue, fikocyjaninę- barwnik uzyskiwany ze spiruliny, antocyjany i naturalne indygo.

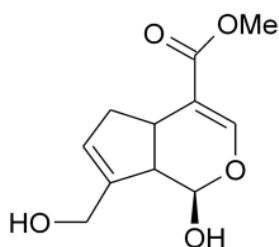
2. Budowa i właściwości wybranych niebieskich barwników naturalnych

2.1. Gardenia blue

Barwnik **gardenia blue** uzyskiwany jest z owoców rośliny *Gardenia jasminoides* (rys. 1) rosnącej w lasach lauroliśnych Chin, Japonii, Tajwanu i Wietnamu. W owocach tych znajdują się głównie żółte barwniki karotenoidowe: krocyna i krocetyna, a także związki o strukturze pochodnych irydoidowych w postaci glikozydów (genipozyd i gardenozyd). W wyniku hydrolizy związków irydoidowych z udziałem enzymu β -glukozydazy otrzymuje się genipinę (rys. 2), która w wyniku reakcji z aminokwasami tj. glicyna, lizyna, czy fenyloalanina przekształca się w niebieski barwnik [12-16].



Rysunek 1. Owoce *Gardenia jasminoides*.



Rysunek 2. Wzór strukturalny genipiny.

Barwnik gardenia blue jest rozpuszczalny w wodzie, jego maximum absorbancji wynosi 596 nm i nie zmienia się wraz ze zmianami pH środowiska [17].

2.2. Spirulina (fikocyjanina)

Spirulina to rodzina niebiesko-zielonych alg mikroskopijnej wielkości z czego najbardziej popularna jest *Spirulina platensis* (rys. 3). Ta mikroalga

występuje w warunkach naturalnych w czystych, ciepłych jeziorach i rzekach, ale także w morzach i oceanach (odmiany słonowodne). Główne miejsca jej występowania to Australia, Afryka, Ameryka Południowa i Ameryka Środkowa. Ze względu na właściwości odżywcze, prozdrowotne i duże zapotrzebowanie na rynku spirulina jest obecnie często hodowana w zbiornikach, gdzie zapewnia się jej odpowiednie warunki temperatury i nasłonecznienia.



Rysunek 3. Alga *Spirulina Platensis*.

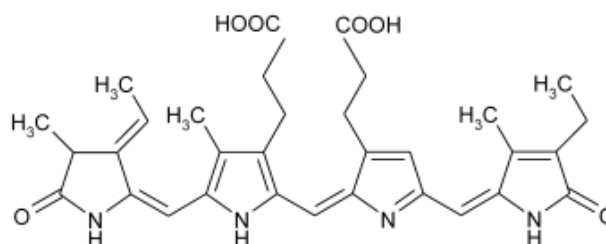
Właściwości spiruliny są znane już od wielu lat. Zawiera ona (55-65)% składników białkowych w tym wszystkie niezbędne aminokwasy egzogenne, a także witaminy (np. B12), łatwo przyswajalne żelazo, wapń, magnez, potas i kwasy tłuszczowe omega-3 w tym duże ilości kwasu γ -linolenowego.

Oprócz tych składników spirulina zawiera szereg barwników: chlorofil, karotenoidy głównie β -karoten, ksantofile np. zeaksantynę, a także niebieski barwnik- fikocyjaninę (rys.5).

Fikocyjanina jest to niebieski barwnik występujący w kompleksie białkowym wchodzącym w skład fikobiliprotein. Fikobiliproteiny są związkami uczestniczącymi w procesie fotosyntezy i stanowią (20-28)% suchej masy spiruliny [10,17, 18-23].



Rysunek 4. Barwnik fikocyjanina.



Rysunek 5. Wzór strukturalny fikocyjaniny.

Fikocyjanina jest barwnikiem rozpuszczalnym w wodzie. Maksimum absorpcji fikocyjaniny zależy od pH środowiska i w pH 5-7 wynosi (616-620) nm [17].

2.3. Antocyjany

Antocyjany są to barwniki powszechnie występujące w przyrodzie. Nadają barwę wielu kwiatom i owocom i pełnią ważną funkcję chroniąc rośliny m.in. przed szkodliwym działaniem promieniowania UV.



Rysunek 6. Chaber (*Centaurea L.*)

Pod względem chemicznym antocyjany należą do związków flawonoidowych będących glikozydami, w których barwnymi aglikonami są antocyjanidyny. W zależności od rodzaju i obecności podstawników różni się wiele rodzajów antocyjanidyny, przy czym sześć podstawowych to pelargonidyna, peonidyna, cyjanidyna, malwinidyna, petunidyna, delfinidyna [7].

Bardzo ważną cechą antocyjanów jest ich zmiana

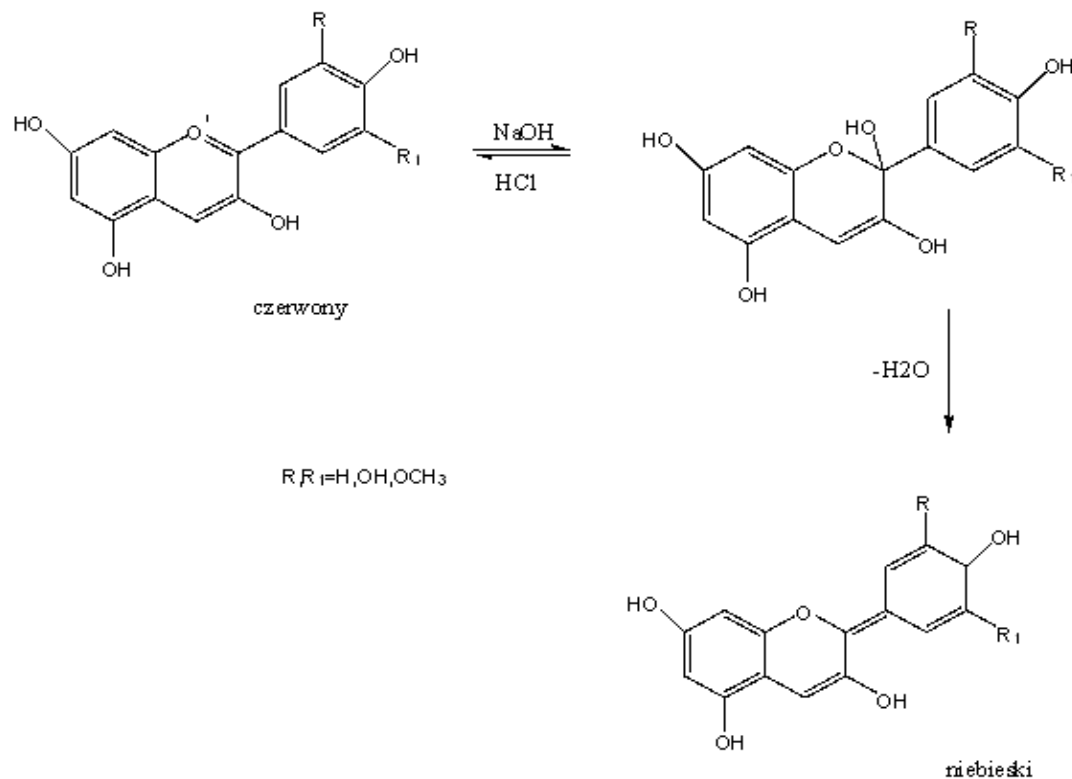
barwy w zależności od pH środowiska. W środowisku kwaśnym ($\text{pH} < 7$) antocyjany mają barwę czerwoną, zaś w środowisku silnie alkalicznym $\text{pH} > 11$ antocyjany przyjmują barwę niebieską (rys. 7). Na zmianę barwy w kierunku niebieskim niezależnie od pH środowiska wpływ ma również ko-pigmentacja antocyjanidyn ze związkami takie jak: polifenole, alkaloidy, polisacharydy, czy aminokwasy oraz tworzenie przez nie kompleksów z jonami metali np. glinu, żelaza, miedzi, manganu [7,24,25-27].

Antocyjany są bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie. Ich maksimum absorpcji zmienia się w zależności od pH, a także rodzaju antocyjanidyny.

2.4. Naturalne indygo

Naturalne indygo było używane do barwienia tkanin i wytwarzania kosmetyków już od czasów antycznych. Pochodzi ono z rośliny urzet barwierski (*Isatis tinctoria*) rosnącej w klimacie umiarkowanym lub z roślin gatunków *Indigofera* np. *Indigofera tinctoria* (indygo azjatyckie) rosnących w klimach tropikalnym i subtropikalnym [28, 29].

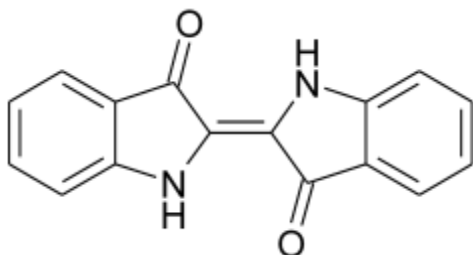
W surowcach roślinnych indygo występuje w postaci bezbarwnego glikozydu indykanu lub izatanu (w przypadku urzetu), który łatwo hydrolizuje do glukopiranozy i indoksyłu. Z indoksyłu pod wpływem tlenu atmosferycznego tworzy się naturalne indygo (rys. 9).



Rysunek 7. Wzory strukturalne antocyjanidyn w zależności od pH środowiska.



Rysunek 8. Kostki naturalnego indygo.



Rysunek 9. Wzór strukturalny indygo.

Barwnik ten jest nierozpuszczalny w wodzie. Maksimum absorpcji indygo w chloroformie wynosi 604 nm [17].

Od końca XIX wieku kiedy to opracowano metody syntezy indygo, naturalne indygo straciło na znaczeniu. Pochodną syntetycznego indygo jest rozpuszczalny w wodzie barwnik indygotyna (*Indigo carmine*), który jest powszechnie stosowany do barwienia produktów spożywczych (E131) [29].

3. Stabilność niebieskich barwników naturalnych: gardenii blue, fikocyjaniny, antocyjanów i naturalnego indygo

Gardenia blue, fikocyjanina, antocyjany, czy naturalne indygo są niebieskimi barwnikami, których źródła występują w przyrodzie. Jednak ich użycie jako barwników spożywczych wymaga szczegółowej wiedzy odnośnie ich stabilności - wrażliwości na czynniki środowiska z których najważniejsze to działanie podwyższonej temperatury, pH, czy światła.

Tabela 1. Wrażliwość niebieskich barwników naturalnych na działanie temperatury, pH środowiska i światła.

Barwnik	Temperatura	pH	Światło	Literatura
Gardenia blue	Nieodporna na wysoką temperaturę powyżej 80°C, przy czym największy spadek wartości absorpcji obserwuje się w środowisku alkalicznym pH≥7.	Niewrażliwa na pH środowiska.	Dość odporna na światło (po 5 godzinach naświetlań (3,28*10 ⁵ lux) spadek zawartości wynosi ok. 20%)	14,15,17
Fikocyjanina	Bardzo nieodporna na podwyższona temperaturę (proces denaturacji białka). Powyżej 55°C jej zawartość spada o ponad 60% po w 5 minutach ogrzewania,	Nieznacznie wrażliwa na pH środowiska.	Średnio odporna na światło (po 5 godzinach naświetlań (3,28*10 ⁵ lux) spadek zawartości wynosi ok 30% w pH 5 i ok. 40% w pH7)	17,22,23
Antocyjany	Nieodporne w wysokiej temperaturze, przy czym odporność ta zależy od pH środowiska i rodzaju antocyjanów w produkcie. Dla ekstraktu z czarnej marchwi spadek zawartości antocyjanów w temperaturze 90°C wynosi ok 50% po 5 godzinach ogrzewania	Bardzo wrażliwe na zmiany pH. Zmiana pH wywołuje zmianę barwy, wzrost pH powoduje zmianę barwy w kierunku niebieskiej. Przy czym w środowisku alkalicznym antocyjany mają dużo mniejszą trwałość niż w środowisku kwaśnym	W środowisku alkalicznym są nieodporne na działanie światła.	25,26,27
Naturalne indygo	Stabilne do 90°C w oleju MCT((medium chain triglicerydes) otrzymywany poprzez ekstrakcję oleju kokosowego) przez 5dni	Niewrażliwe na zmiany pH(nierozpuszczalne w wodzie)	Mało odporne na światło (po 5 h naświetlań (3,28*10 ⁵ lux)spadek zawartości wynosi ok. 70%	17,28

4. Perspektywy i trudności stosowania niebieskich barwników naturalnych : gardenii blue, fikocyjaniny, antocyjanów i naturalnego indygo jako barwników spożywczych.

Stosowanie wymienionych i opisanych w poprzednich punktach niebieskich barwników naturalnych ma przed sobą perspektywy rozwoju. Oprócz tego niesie ze sobą również szereg wyzwań i trudności związanych zarówno z ich właściwościami, jak i uwarunkowaniami legislacyjnymi tzn. ich dopuszczeniem do stosowania na terenie poszczególnych państw [30-33].

- 1) **Barwnik Gardenia Blue**- ma dobrą odporność na światło, i pH środowiska jednak znajduje zastosowanie tylko do barwienia produktów ciekłych tzn. napojów, w przypadku produktów stałych galaretek, twardych cukierków przyjmuje barwę zielono-niebieską, więc może być stosowana tylko w przypadku produktów ciekłych [17].
- 2) **Fikocyjanina** jest barwnikiem mniej odpornym na działanie wyższej temperatury, pH środowiska oraz światła niż Gardenia blue. Dlatego nie może być stosowana do barwienia produktów o niskim pH, jak i przygotowywanych w wysokiej temperaturze np. twarde cukierki [17]. Dobre efekty otrzymuje się w przypadku barwienia żelków, które ze względu na swoją strukturę poprawiają stabilność fikocyjaniny.
- 3) **Naturalne indygo** jest rzadko używane do barwienia żywności ze względu na swoją rozpuszczalność (jest nierozpuszczalne w wodzie), a także małą odporność na działanie światła.
- 4) **Antocyjany** w środowisku alkalicznym, w którym przyjmują barwę niebieską są bardzo nietrwałe i wrażliwe zarówno na światło jak i na ogrzewanie. Ograniczeniem ich stosowania jest też mała ilość produktów spożywczych o silnie alkalicznym pH . Dlatego wciąż trwają badania nad stabilizacją antocyjanów, tak by mogły znaleźć zastosowanie do barwienia jako źródło koloru niebieskiego.

Drugi aspekt stanowiący o możliwości stosowania do barwienia produktów spożywczych wynika z zapisów legislacyjnych i ustawodawstwa obowiązującego w danym państwie [30,31].

Naturalne indygo jest w większości przypadków niedopuszczone do stosowania w przemyśle spożywczym, Gardenia Blue ze względu na swoje występowanie jest stosowana w Japonii [32], czy Chinach. Największe potencjalne znaczenie może uzyskać w przyszłości fikocyjanina (Spirulina), która w 2014 roku została dopuszczona do stosowania w słodczych w tym w gumie do żucia, lodach, lukrach, jogurcie, budyniach, twarożkach na terenie Stanów Zjednoczonych [33].

5. Podsumowanie

W ciągu ostatnich lat wzrasta zapotrzebowanie na niebieskie barwniki naturalne, które stałyby się alternatywą dla barwników syntetycznych stosowanych do barwienia żywności. Istnieje kilka naturalnych źródeł niebieskich barwników naturalnych, jednak jak wszystkie barwniki naturalne mają one określoną stabilność co stwarza trudności w ich powszechnym stosowaniu. Biorąc jednak pod uwagę trendy na rynku produktów spożywczych perspektywy rozwoju wydają się być bardzo korzystne o ile za wprowadzeniem tych barwników jako dodatków do żywności pójdą również uregulowania prawne, wyznaczające zarówno ich ilość jak i rodzaj produktów, które mogą być nimi barwione.

Literatura:

1. Downham A, Collins P. Colouring our foods in the last and next millennium, *International Journal of Food science and Technology* 2000,35, 5-22.
2. Batman.B et al.. The effect of a double blind, placebo controlled,artificial food colorings and benzoate preservative challenge on hyperactivity in a general population sample of preschool children. *Archives of disease in childhood hyperactivity*. *Lancet*,2004, 364, 823-828.
3. Wissgott U,. Bortlik K. Prospects for new natural food colorants, *Trends in Food Science& Technology* 1996, 7 , 298-302.
4. Chitanaya Lakshmi G. Food coloring: The Natural Way, *Research Journal of Chemical Sciences*. 2014, 4(2), 87-96.
5. Aberoumand A. A Review Article on Edible Pigments Properties and Sources as Natural Biocolorants in Foodstuff and Food Industry, *World Journal of Dairy& Food sciences* , 2011, 6(1),71-78.
6. Shahid M, Mohammed F. Recent advancements in natural dye applications: a review, *Journal of Cleaner Production* 2013,53,, 310-331.
7. Piątkowska E, Kopeć A, Leszczyńska T. Antocyjany- charakterystyka, występowanie i oddziaływanie na organizm człowieka. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, 4(77), 24-35.
8. Liu G, Nizet V. Color me bad: microbial pigments as virulence factors. *Trends in Microbiology*. 2009,17(9), 406-413.
9. Mapari A.S., Thrane U, Meyer A.S. Fungal polyketide azaphilone pigments as future natural food colorants? *Trends in Biotechnology* 2011,28,300-307.
10. Benedetti S et al, Purification and characterization of phycocyanin from the blue-green alga *Aphanizomenon flos-aquae*. *Journal of Chromatography B* 2006, 833,12-18.
11. Kinoshita S, Yoshioka S. Structural colors in

- Nature: The Role of Regularity and Irregularity in the Structure. *ChemPhysChem*, 2005, 6(8), 1442-1459.
12. Fujikawa S, Fukui Y, Koga K, Kumada J. Brilliant skyblue pigment formation from gardenia fruits, *Journal of Fermentation Technology*, 1987,65(4),419-424.
 13. Paik Y. S, Lee C. M, Cho M.H, Tae-Ryong H. Isolation and Characterization of Water-Soluble Intermediates of Blue Pigments Transformed from Geniposide of *Gardenia jasminoides*, *J. Agric. Food. Chem.*, 2002,50(22), 6511-6514.
 14. Paik Y. S, Lee C. M, Cho M.H, Tae-Ryong H, Physical stability of the blue pigments formed from geniposide of gardenia fruits: effect of pH, temperature and light, *J. Agric. Food. Chem.*, 2001, 49(1), 430-432.
 15. Oda H. Improving light fastness of natural dye: photostabilisation of gardenia blue, *Color. Technol.*, 2012,128(1), 68-73.
 16. Watanabe T, Terabe S, Analysis of natural food pigments by capillary electrophoresis *Journal of Chromatography A*, 2000,880, 311-322.
 17. Jaspersen L, Stromdahl L. Olsen Skibsted L. H. Heat and light stability of three natural blue colorants for use in confectionery and beverages, *European Food Research Technology*, 2005,220, 261-266.
 18. Glazer A. N. Phycobiliproteins a family of valuable, widely used fluorophores. *Journal of Applied Phycology*, 1994, 6(2),105-112.
 19. Romay C. Armesto J. Ramirez D, Gonzalez R, Ledon N. Garcia J, Antioxidant and anti-inflammatory properties of C-phycoyanin properties from blue-green algae, *Inflammation Research*, 1998,47(1), 36-41.
 20. Benedetti S et al, Purification and characterization of phycocyanin from the blue-green alga *Aphanizomenon flos-aquae*, *Journal of Chromatography B*, 2006, 833,12-18.
 21. Moraes C. C, Sala L. Cerveira G. P Kalil S. J. C-phycoyanin extraction from *Spirulina platensis* wet biomass, *Brasilian Journal of Chemical Engineering* 2001,28, 45-49.
 22. Chaikahan R, Chirasuwan N, Bunnag B Stability of phycocyanin extracted from *Spirulina* sp.: Influence of temperature, PH and preservatives, *Process Biochemistry* 2012, 47,659-664
 23. Mishra Sanjiv K., Shrivastav A, Mishra S. Effect of preservatives for food grade C-PC from *Spirulina platensis*, *Process Biochemistry* 2008,43, 339-345.
 24. Wrolstad R.E. Anthocyanin pigments- bioactivity and colouring properties. *J. Food.Sci*, 2004,89, 419-425
 25. Kirca A, Ozkan M , Cameroglu B. Effects of temperature, solid content and pH on the stability of black carrot anthocyanins, *Food Chemistry*, 2007,101(1)212-218.
 26. Ścibisz I, Gasik A, Mitek M, Cendrowski A. Wpływ warunków przechowywania na barwę dżemów z owoców kolorowych, *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, 1(74), 99-111.
 27. Cevallos-Cesals B, Cisnerous-Zevallos L, Stability of anthocyanin based aqueous extracts of Andean purple corn and red-flesh sweet potato compared to synthetic and natural colorants, *Food chemistry*, 2004, 86(1), 69-77.
 28. Clark R, Cooksey Ch.J., Daniels M, Withman R. Indigo, woad and Tyrian Purple, important vat dyes from antiquity to the present. *Endeavour*, 1993,17(4), 191-199.
 29. Czajkowski W. Indygo- historia i terażniejszość. Materiały konferencyjne, Copyright 2014 by Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki, Zakopane 24-26.09. 2014, 10-19.
 30. Regulation (EC) N° 1333/2008 of the European Parliament and the Council of 16 December 2008 on food additives.
 31. Rozporządzenie Komisji(UE) nr 1129/2011 z dnia 11 listopada 2011 zmieniające załącznik II do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1333/2008 poprzez ustanowienie unijnego wykazu dodatków do żywności.
 32. Specifications and Standards for Foods, Food Additives, etc. under the Food Sanitation Act April 2011 Japan External Trade Organization.
 33. Title 21, Code of federal Regulations, Color Additives Approved for Use in Human Food Part 73, Sub part A: Color additives exempt from batch certification, Food and drugs administration.