

DOMINIKA SZOT

(POLITECHNIKA KRAKOWSKA)

## POZYSKIWANIE BARWNIKÓW BETALAINOWYCH Z BIOMASY DLA CELÓW PRZEMYSŁU SPOŻYWCZEGO

### STRESZCZENIE

Betalainy są naturalnymi barwnikami stosowanymi w przemyśle spożywczym. Jak dotąd ich synteza jest nieopłacalna, dlatego na skalę przemysłową pozyskiwane są metodą ekstrakcji z odpowiednio przygotowanej biomasy roślinnej. Jako źródła betalain o największym potencjale komercyjnym wymienić należy: buraki ćwikłowe (*Beta vulgaris* L.), kwiaty i nasiona kilku odmian szarłat (*Amaranthus* L.) oraz owoce niektórych gatunków kaktusów jak *Opuntia ficus-indica*. Barwniki spożywcze dostępne w handlu muszą spełniać wymagania określone prawem legislacyjnym i być dopuszczone do użytku przez Wspólną Komisję WHO i FAO do spraw dodatków do żywności.

### SŁOWA KLUCZOWE

betalainy, betanina, barwniki, przemysł spożywczy, naturalne dodatki do żywności

### INFORMACJE O AUTORCE

Dominika Szot  
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej  
Katedra Chemii Analitycznej, Instytut C-1  
Politechnika Krakowska  
e-mail: dszot@chemia.pk.edu.pl

## WPROWADZENIE

Zdecydowana większość produktów żywnościowych dostępnych na rynku zawiera rozmaite chemiczne lub naturalne dodatki. Produkty spożywcze są w nie wzbogacane w trakcie procesu technologicznego przetwarzania żywności.

Dodatki do żywności spełniają wiele korzystnych funkcji zarówno z punktu widzenia konsumenta, jak i producenta żywności. Stosowane są między innymi w celu zapewnienia trwałości produktów, czyli ograniczenia działania drobnoustrojów, enzymów oraz takich czynników jak tlen atmosferyczny, które przyczyniają się do zapoczątkowania procesów psucia się żywności. Ponadto, specjalne dodatki chronią mniej trwałe składniki odżywcze, takie jak na przykład witaminy. Dodatki do żywności mają również za zadanie zapobiegać niekorzystnym zmianom jakościowym (między innymi zmiany barwy, smaku, zapachu, konsystencji), do których dochodzi w trakcie procesu przetwórczego oraz późniejszego magazynowania. Tym samym mają zapewniać powtarzalność odpowiedniej jakości produktu. Kolejnym ważnym zadaniem dodawanych substancji jest zwiększenie atrakcyjności i ułatwienie użytkowania danych produktów konsumentom, a w rezultacie zachęcenie do kupna.

Nowe dodatki do żywności, które zastępują stosowane wcześniej substancje, umożliwiają otrzymywanie nowych produktów spożywczych, na przykład o zmniejszonej lub zwiększonej kaloryczności, oraz pozwalają na eliminację pewnych składników, nietolerowanych przez ludzi w niektórych schorzeniach (między innymi glutenu, wybranych białek lub cukrów prostych)<sup>1</sup>.

Z technologicznego punktu widzenia zwiększenie rozmiarów produkcji i przejście na linie ciągle zwiększa statyczność operacji jednostkowych, co utrudnia zmiany w założonym procesie przetwórczym. W tego typu produkcji stosowanie dodatków umożliwia bardziej elastyczne modyfikowanie produktu końcowego. Dzięki nim możliwe jest uproszczenie i zwiększenie efektywności produkcji, polepszenie wydajności i minimalizacja energochłonności procesu wytwarzania żywności. Warto również wspomnieć, że wzrost trwałości produktów niesie ze sobą większą łatwość obchodzenia się z towarem<sup>2</sup>. Ponadto, handel i dystrybucja zyskują na stosowaniu dodatków do żywności, ponieważ następuje szybka rotacja produktów rynkowych i zwiększenie obrotów.

Zgodnie z zasadami przyjętymi przez Unię Europejską dodatki do żywności można sklasyfikować pod względem funkcji technologicznej na: zapobiegające zepsuciu (konserwanty, regulatory kwasowości, przeciwutleniacze, stabilizatory), dodatki sensoryczne (aromaty, barwniki, substancje słodzące oraz wzbogacające smak i zapach), teksturotwórcze (emulgatory, zagęstniki, substancje żelujące, przeciwbrylające, spulchniające, zwiększające masę, utrzymujące wilgoć)

---

<sup>1</sup> A. Rutkowski, *Dodatki do żywności*, [w:] *Chemia żywności*, red. Z. E. Sikorski, Warszawa 2007, s. 107–111, 118–120.

<sup>2</sup> Ibidem.

oraz substancje pomocnicze (enzymy, gazy wypiekające, polepszacze mąki, rozpuszczalniki, substancje glazurujące, środki pianotwórcze, a także przeciwpieniące)<sup>3</sup>.

## BARWNIKI

Spośród wymienionych rodzajów dodatków do żywności na szczególną uwagę zasługują barwniki, ponieważ barwa ma kluczowe znaczenie przy ocenie jakości i przydatności danego produktu do spożycia. Wzrok, jako dominujący zmysł ludzki, determinuje odczucia potencjalnego konsumenta. Intensywna, atrakcyjna barwa produktu sugeruje często apetyczny smak i zapach oraz sprawia, że żywność jest oceniana jako świeża. Natomiast nieestetyczne zabarwienie na tyle zniechęca konsumentów, że rezygnują oni z kupna danego produktu, nie zwracając uwagi na jakiekolwiek inne jego właściwości (na przykład zapach lub konsystencję). Niejednolite bądź nienaturalne zabarwienie jest często sygnałem psucia się żywności i tak jest kojarzone przez konsumenta.

Barwniki do żywności są stosowane od tysięcy lat. Już w starożytnym Egipcie używano kurkumy i koszenili, które dziś oznaczane jako E 100 i E 120 odpowiadają za pomarańczowe i czerwone zabarwienie niektórych produktów. Rozwój syntezy organicznej na początku XIX wieku zaowocował wieloma nowymi barwnikami, między innymi z grupy związków terowych. Jednak ostateczne znalazły one zastosowanie w przemyśle tekstylnym, po tym, jak z tragicznym skutkiem próbowano je dodawać do produktów spożywczych. Ówczesnie barwione nimi napoje gazowane i słodyczne powodowały bowiem silne zatrucia. Przyczyniło się to do społecznej obawy przed dodawaniem jakiegokolwiek sztucznych dodatków do żywności. Dlatego dalszy rozwój chemii w przemyśle spożywczym nastawiony był raczej na syntezę substancji naturalnie występujących w roślinach jadalnych i dzięki temu niebudzących zastrzeżeń zdrowotnych. W ten sposób w XX wieku zaczęto produkować syntetyczny  $\beta$ -karoten (E 160ii), który stanowił odpowiednik barwnika występującego w marchwi.

Dziś kwestia substancji do barwienia żywności podlega Rozporządzeniu Ministra Zdrowia i prawu Unii Europejskiej, a każda nowa substancja musi być zalegalizowana przez Wspólną Komisję WHO (World Health Organization) i FAO (Food and Agriculture Organization) do spraw dodatków do żywności – JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives)<sup>4</sup>.

Barwników używa się w przemyśle spożywczym w kilku przypadkach. Po pierwsze, do nadawania barwy bezbarwnym produktom, jak na przykład sztuczne napoje orzeźwiające, a także do wzmacniania barwy słodczy i deserów oraz skoncentrowanych płynów przeznaczonych do rozcieńczania, jak syropy owo-

---

<sup>3</sup> Ibidem.

<sup>4</sup> Ibidem.

cowe. Żywność niejednorodną pod względem koloru barwi się w celu ujednolicienia i zapewnienia identycznej barwy każdej kolejnej wyprodukowanej partii. Barwniki służą również do odtworzenia pierwotnej barwy wówczas, gdy naturalnie występujące barwniki uległy degradacji w procesie przetwórstwa żywności, jak w przypadku kompotów z truskawek.

Barwniki żywności dzieli się na barwiące części roślin jadalnych (które same są żywnością), barwniki naturalne, barwniki organiczne syntetyczne identyczne z naturalnymi, barwniki organiczne syntetyczne oraz barwniki nieorganiczne. Warto tutaj zauważyć, że barwniki syntetyczne, mimo wielu zalet, takich jak jednorodność chemiczna, trwałość, odporność na wahania warunków środowiskowych oraz określona, standardowa moc barwienia, budzą obawy konsumentów w kwestii ich wpływu na zdrowie. Dlatego rośnie zainteresowanie coraz szerszym wykorzystaniem naturalnych barwników, których źródłem jest biomasa roślinna, przez co budzą one znacznie mniej zastrzeżeń. Rosnące zapotrzebowanie wymusza dostosowywanie metod ich efektywnego pozyskiwania, a także poszukiwanie nowych naturalnych barwników w celu poszerzenia gamy dostępnych odcieni. Związki naturalne nie są jednak tak stabilne jak te uzyskiwane syntetycznie. Ze względu na swoją budowę wiele z nich bardzo łatwo ulega degradacji pod wpływem takich czynników jak temperatura, niskie lub wysokie pH środowiska, działanie tlenu, enzymów czy też światła.

Do barwników naturalnych stosowanych w przemyśle spożywczym zaliczane są: karotenoidy, flawonoidy, betalainy i porfiryny. Ze względu na trwałość najbardziej eksploatowaną grupą barwników spożywczych są karotenoidy wraz z należącymi do nich ksantofilami. Ostatnio zauważa się wzrost zainteresowania naturalnymi barwnikami, zwłaszcza ze względu na ich prozdrowotne właściwości. Ma to również swoje odzwierciedlenie w rozwoju badań naukowych w tym kierunku.

## BARWNIKI BETALAINOWE

Pojęcie betalainy (łac. *beta* – ‘burak’) pojawiło się po raz pierwszy w 1968 roku w odniesieniu do żółtych i czerwono-fioletowych N-heterocyklicznych barwników występujących w owocach niektórych gatunków kaktusów i w korzeniu buraka ćwikłowego. Swoje zabarwienie betalainy zawdzięczają temu, że zawierają specyficzny układ chromoforowy trzech podwójnych sprzężonych wiązań – układ 1,7-diazoheptametnowy. W latach 1963–1964 poznano pierwsze struktury betalain: były to betanina z buraka ćwikłowego (*Beta vulgaris* L.) i indykaksantyna z owoców opuncji. Rok później nazwa „kwas betalamowy” została zaproponowana dla ich wzajemnego prekursora w biosyntezie<sup>5</sup>.

---

<sup>5</sup> F. C. Stinzling, R. Carle, *N-heterocyclic Pigments: Betalains*, Ed. Socaciu C., [w:] *Food Colorants. Chemical and Functional Properties*, Boca Raton 2008, s. 87–93, 169–170.

Betalainy reprezentują iminowe pochodne kwasu betalainowego, różniące się strukturą przestrzenną oraz obecnością i rodzajem podstawnika glikozydowego, który jest niekiedy acylowany. Dzieli się one na dwie główne grupy związków: czerwono-fioletowe betacyjaniny i żółte betaksantyny. Betalainy występują jedynie u dziesięciu rodzin rzędu goździkowców (*Caryophyllales*), między innymi u szarłatowatych, do których należy burak ćwikłowy, portulakowatych i kaktusowatych. W roślinach barwniki lokują się w wakuolach w tkankach epidermy oraz subepidermy i pełnią kilka istotnych funkcji, na przykład ułatwiają zapylenie roślin przez owady, podtrzymują potencjał antyoksydacyjny i chronią przed szkodliwym promieniowaniem UV<sup>6</sup>.

Co ciekawe, antocyjaniny i betalainy wykluczają się wzajemnie. Nigdy nie stwierdzono ich obecności w tej samej roślinie. Ponadto Vogt<sup>7</sup> przedstawił dowody, że ewolucyjnie betalainy pojawiły się po antocyjaninach<sup>7</sup>. Ten fakt wskazuje na to, że antocyjaniny i betalainy zastępują się nawzajem w odniesieniu do pełnionych ról w tkankach roślin.

Podstawowy barwnik betalainowy stanowi betanina, której głównym źródłem jest burak ćwikłowy (*Beta vulgaris* L.); stanowi ona 75–95% ogółu betalain. W burakach zawarta jest także izobetanina (15*S*-stereoizomer betaniny) oraz formy zestryfikowane, a także wulgaksantyna I i II należące do żółtych barwników – betaksantyn.



Ryc. 1. Burak ćwikłowy (*Beta vulgaris* L.)

Źródło: materiały własne.

<sup>6</sup> A. Rutkowski, op. cit., s. 107–111, 118–120; F. C. Stinzinger, R. Carle, op. cit., s. 87–93, 169–170.

<sup>7</sup> T. Vogt, *Substrate specificity and sequence analysis define a polyphyletic origin of betanidin 5- and 6-O-glucosyltransferase from Dorotieanthus bellidifloris*, "Planta" 2002, No. 214, s. 492.

Betanina ma zastosowanie komercyjne jako naturalny barwnik żywności (E 162 – czerwień buraczana), który jest rozpuszczalny w wodzie. Ze względu na niską stabilność i ryzyko rozkładu, a w konsekwencji zmianę barwy, nie może być ona używana w produktach poddawanych działaniu światła, czynników utleniających oraz jonów metali, jak też ogrzewanych w wysokich temperaturach. Nie może również służyć do barwienia żywności o wysokiej kwasowości. Najczęściej betaninę dodaje się więc do jogurtów, galaretek, zimnych napojów.

Badania potwierdziły, że barwniki betalainowe, w tym również betanina, posiadają właściwości prozdrowotne. Dowiedziono, że wykazują aktywność antyoksydacyjną, dzięki czemu mają zdolność hamowania peroksydacji lipidów oraz w pewnym stopniu wpływają hamująco na niektóre rodzaje nowotworów<sup>8</sup>.

## POZYSKIWANIE NATURALNYCH BARWNIKÓW BETALAINOWYCH Z BIOMASY

Ze względu na to, że biotechnologiczna produkcja naturalnych barwników betalainowych jest wciąż ekonomicznie nieopłacalna, przemysł spożywczy ukierunkował się na ekstrakcję pigmentów z biomasy roślinnej. Czynniki ekonomiczne wymagają wysokiej wydajności tego procesu, na co składa się duża początkowa zawartość danego barwnika w biomasie, wysoka stabilność barwnika podczas procesu produkcyjnego i optymalizacja procesu ekstrakcji pod tym kątem. Ponadto, sam barwnik musi spełniać pewne warunki, aby jego pozyskiwanie było opłacalne. Powinien cechować się wysokim statusem higienicznym, neutralnym smakiem i zapachem oraz nie wykazywać negatywnego wpływu na zdrowie ludzkie. Pod uwagę muszą również być brane warunki legalizacji danej substancji.

Głównym komercyjnym źródłem barwników betalainowych jest korzeń buraka ćwikłowego (*Beta vulgaris* L.). Na rynku naturalnych barwników betalainy rozpowszechnione są pod postacią ciekłego koncentratu soku buraczanego lub sproszkowanego preparatu uzyskanego w wyniku suszenia w suszarni rozpyłowej z zastosowaniem maltodekstryny jako nośnika. Wykorzystanie soku z czerwonego buraka jako barwnika zapoczątkowały badania von Elbego we wcze-

---

<sup>8</sup> J. Escribano, M. A. Pedreño, F. García-Carmona, R. Muñoz, *Characterization of the Antiradical Activity of Betalains From Beta vulgaris L. Roots*, "Phytochemical Analysis" 1998, No. 9, s. 124–127; J. Kanner, S. Harel, R. Granit, *Betalains – a new class of cationized antioxidants*, "Journal of Agricultural and Food Chemistry" 2001, No. 49, s. 5178–5185; G. J. Kapadia, M. A. Azuine, R. Sridhar, Y. Yoko, A. Tsuruta, E. Ichiishi, T. Mukainake, M. Takasaki, T. Konoshima, H. Nishino, H. Tokuda, *Chemoprevention of DMBA-induced UV-B promoted, NOR-1-induced TPA promoted skin carcinogenesis, and DEN-induced phenobarbital promoted liver tumors in mice by extract of beetroot*, "Pharmacological Research" 2003, Vol. 47, No 2, s. 141–148.

nych latach siedemdziesiątych XX wieku<sup>9</sup>. Jest to typowe rozwiązanie, wciąż stosowane w technologii barwienia żywności, które jest autoryzowane w Europie i Ameryce Północnej.

## TECHNOLOGIA PRODUKCJI BARWNIKÓW NATURALNYCH Z BURAKA ĆWIKŁOWEGO

Zawartość barwników betalainowych oraz stosunek betacyjanin do betaksantyn zależy od odmiany buraków i warunków hodowli. Generalnie najbardziej pożądanym surowcem do ekstrahowania betalain są niezbyt duże korzenie buraka ćwikłowego, gdyż zawierają one największą ilość tych związków. Zazwyczaj przetwarzane są całe, nieobrane buraki, ponieważ ponad 30% barwnika traci się przez usuwanie skórki. Warto przy tym zwrócić uwagę, iż oksydaza polifenolowa – enzym, który powoduje degradację zarówno betacyjanin, jak i betaksantyn – w największej ilości znajduje się właśnie w skórce.

Pierwszym etapem w technologii produkcji barwników z biomasy buraków ćwikłowych jest wstępne blanszowanie, stanowiące metodę dezaktywacji enzymów. Teoretycznie enzym oksydaza polifenolowa aktywuje swoje właściwości utleniające i hydroksylujące wobec mono- lub difenolowych struktur. W betaksantynach i betacyjaninach struktury te spotyka się tylko wtedy, gdy betalainy uprzednio poddane są hydrolizie pod działaniem enzymu  $\beta$ -glukozydazy. Dlatego dla enzymatycznej degradacji betalain niezbędne jest skoordynowane działanie polifenoloksydazy i peroksydazy oraz hydrolizującego enzymu  $\beta$ -glukozydazy, odcinającego glukozyd<sup>10</sup>.

Rozdrabnianie tkanek roślinnych jest zazwyczaj przeprowadzane przez mielenie. Następnie zakwasza się powstałą masę przez dodanie kwasu cytrynowego aż do osiągnięcia pH 4. Niskie pH uniemożliwia działanie oksydazy polifenolowej. Peroksydazy mogą być nadal aktywne w takich warunkach, ale dezaktywują się w następnym etapie, w którym uzyskany po przefiltrowaniu sok jest ogrzewany do temperatury przekraczającej 75°C. Dzięki zakwaszeniu nie jest potrzebne ogrzewanie do wysokich temperatur. Dlatego też barwniki są mniej narażone na degradację termiczną. W celu sterylizacji stosuje się pasteryzację, co wystarcza, by zabezpieczyć produkt końcowy przed drobnoustrojami.

Przyjęte są różne sposoby filtracji. Oprócz filtracji komorowej stosuje się też ultrafiltrację. Nowsze metody wykorzystujące pulsujące pole elektryczne w ekstrakcji barwników nie mają jeszcze zastosowania w praktyce przemysłowej.

Przefiltrowany sok z buraków po zagęszczeniu może trafić do sprzedaży jako gotowy barwnik (co zaznaczono na schemacie 2) lub zostać poddany suszeniu

---

<sup>9</sup> J. H. von Elbe, I. Y. Maing., C. H. Amundson, *Colour stability of betanin*, "Journal of Food Science" 1974, Vol. 39, s. 334–337.

<sup>10</sup> F. C. Stinzinger, R. Carle, op. cit., s. 87–93, 169–170.

rozpyłowemu z dodatkiem maltodekstryny jako nośnika. W rezultacie otrzymuje się preparat o stężeniu 0,3–1% betaniny. Zwiększenie zawartości betaniny (5–7-krotne) można osiągnąć przez fermentację soku buraczanego z udziałem drożdży *Candida utilis* lub *Saccharomyces*. Niemniej jednak wysoka absorpcja molaowa betaniny sprawia, że już przy stężeniu 50 mg/dm<sup>3</sup> kolor barwionego produktu jest wystarczająco intensywny.

W celu oczyszczenia ekstraktu z buraków poza wymienionymi metodami biologicznymi można także zastosować kolumny chromatograficzne.



Ryc. 2. Schemat procesów produkcji barwnika E 162

Źródło: F. C. Stinzing, R. Carle, *N-heterocyclic Pigments: Betalains*, Ed. Socaciu C., [w:] *Food Colorants. Chemical and Functional Properties*, Boca Raton 2008.

Oprócz rozwoju badań skoncentrowanych głównie na aspekcie stabilności barwników naturalnych w latach osiemdziesiątych XX wieku zaczęto hodować specjalne wysokopigmentowe odmiany buraków do stosowania w produkcji barwników. Nadal stosunkowo niewiele badań było prowadzonych w kierunku znalezienia nowych, alternatywnych źródeł betalain. Jest to tym bardziej zaskakujące, że przetwory buraka czerwonego posiadają nieco nieprzyjemny posmak,



pochodzący od związków pochodnych geosminy i metoksypirazyny<sup>11</sup>. Ponadto, posiadają także zbyt wysoką zawartość azotanów. Istnieje również ryzyko przeniesienia bakterii z gleby. Z drugiej strony wykorzystanie buraków czerwonych jest ekonomicznie opłacalne, ponieważ roczna podaż biomasy to 50–70 ton z każdego hektara upraw, z czego uzyskuje się 40–200 mg betaniny (barwnik E 162) na 100 g biomasy, czego nie można osiągnąć, wykorzystując inne naturalne źródła betalain.

Istotną kwestią jest dokładne rozróżnienie barwników pochodzących z naturalnych źródeł, dla których wymagana jest zgodność z numeracją E (na przykład E 162 dla betaniny – głównego barwnika buraka czerwonego), od barwników zawartych w produktach żywnościowych. Podyktowane jest to obowiązującym nowym prawodawstwem, dążącym do dokładnego oznakowania produktów żywnościowych. W przypadku drugiego typu barwników dozwolona jest jedynie nieselektywna fizyczna ekstrakcja oparta na wodzie lub oleju, po której dokonuje się zateżenia przez ogrzewanie. Tak uzyskane ekstrakty z owoców i warzyw mogą być zastosowane, by wzbogacać określone barwy żywności, zgodnie z zasadą *quantum stasis*, co oznacza, iż daną substancję stosuje się w dawce najniższej niezbędnej do osiągnięcia zamierzonego efektu technologicznego, zgodnie z dobrą praktyką produkcyjną. Takie ekstrakty charakteryzują się typowym smakiem i zapachem roślin uprawnych, z których pochodzą. Oznacza się je jako składniki, na przykład ekstrakt z czerwonych buraków (a nie barwnik E 162). Z drugiej strony, jeżeli w celu usunięcia cukrów kolorowy ekstrakt zostanie poddany procesowi fermentacji z wykorzystaniem drożdży, co służy uzyskaniu większej siły barwienia poprzez 5–7-krotne zateżenie aż do momentu osiągnięcia 65°Bx<sup>12</sup>, uzyskany produkt uznawany jest za barwnik naturalny. Po usunięciu cukrów, soli oraz związków fenolowych naturalnie pozyskany barwnik będzie jednak wymagał oznakowania symbolem E<sup>13</sup>.

## INNE ŹRÓDŁA BETALAIN

Przewiduje się, że alternatywnymi źródłami barwników betalainowych mogą zostać ziarna i liście roślin z rodziny *Amaranthaceae* (na przykład szarłat). Posiadają one duży potencjał odżywczy oraz barwiący. Barwnik zawarty w liściach szarlatu jest wykorzystywany do barwienia napojów alkoholowych w Boliwii, Ekwadorze i północno-zachodniej Argentynie. W Meksyku oraz południowo-wschodniej części Stanów Zjednoczonych dodaje się go dla uzyskania charakterystycznego koloru ciasta kukurydzianego.

---

<sup>11</sup> Ibidem.

<sup>12</sup> Zawartość cukrów w skali Briksa: jeden stopień w skali Briksa odpowiada stężeniu 100 g roztworu, w którym rozpuszczono 1 g sacharozy.

<sup>13</sup> F. C. Stinzing, R. Carle, s. 87–93, 169–170.

Szarłat jest dopuszczony jako surowiec do produkcji barwników naturalnych w Chinach. W zainicjowanym w 1996 roku w Chinach programie uprawy i selekcji przebadano 388 genotypów z 37 gatunków w 8 odmianach. Gatunki poddane kultywacji wykazywały większą zawartość barwnika od dziko rosnących gatunków, a całkowita zawartość betacyjanin wahała się pomiędzy 46 a 199 mg na 100 g świeżej biomasy roślinnej. Dzięki dużej zawartości acylowanych betacyjanin osiągnięto bardzo zadowalającą stabilność tych barwników w preparatach suszonych rozpyłowo. Z powodu większych zdolności adaptacyjnych roślin z rodziny *Amaranthaceae* w porównaniu z burakiem czerwonym w tamtym regionie zaproponowano, aby to one służyły jako nowe źródło naturalnych barwników. Z drugiej strony zawartość saponin sięgająca 0,1% suchego surowca oraz zawartość dopaminy na poziomie 6 mg/g świeżej masy surowca sprawia, że należy dokładnie przeanalizować sens ich zastosowania przed wdrożeniem<sup>14</sup>.

Od 1998 roku przedmiotem zainteresowania w kwestii produkcji barwników betalainowych stały się również owoce opuncji (*Opuntia sp.*). Stanowiąc źródło przede wszystkim betaksantyn, owoce opuncji dają szansę na poszerzenie wąskiej gamy odcieni barwników produkowanych z buraka czerwonego. Właściwości chromatyczne opuncji (*O. ficus-indica*) odmiany „Rossa” okazały się porównywalne z właściwościami buraka czerwonego. W połączeniu z pomarańczowymi owocami innej odmiany opuncji udało się uzyskać więcej barwników o zróżnicowanych odcieniach. Początkowo proces produkcji na skalę półprzemysłową był oparty o ekstrakcję żółto-pomarańczowego barwnika z opuncji *O. ficus-indica* odmiany „Gialla” w postaci soku z owoców. Tę technologię rozszerzono potem o produkcję suszonych proszków oraz koncentratów kolorujących. Odnotowano także próby przetwarzania w skali laboratoryjnej czerwono-purpurowej odmiany opuncji, podczas których dowiedziono konkurencyjności głębokiej, czerwonej barwy koncentratu pozyskiwanego z odmiany *O. stricta* w stosunku do koszenili, czerwonych buraków i handlowych ekstraktów antocyjanin. Chociaż obecnie uzyskiwane stężenie pigmentów waha się w skali pomiędzy 15 a 70 mg na 100 g suchego surowca, nowe hybrydowe gatunki owoców wykazują obiecujące stężenie, sięgające nawet 100 mg/100 g. Stąd przewiduje się, że zwiększenie wysiłków włożonych w hodowlę wpłynie istotnie na znaczenie opuncji w produkcji fioletowych, czerwonych oraz żółto-pomarańczowych barwników, ponieważ najpewniej mają one wiele zastosowań<sup>15</sup>.

## STABILNOŚĆ PREPARATÓW BETALAINOWYCH

Jedynie niewielka liczba badań związanych ze stabilnością betalain została przeprowadzona w barwionych produktach żywnościowych. W większości przypadków skupiano się na badaniu oczyszczonych i nieoczyszczonych roztworów

<sup>14</sup> Ibidem.

<sup>15</sup> Ibidem.

pigmentów oraz soków pod kątem stabilności koloru pod wpływem ogrzewania, światła, różnej aktywności wody, obecności jonów metali i tlenu. Zasadniczo betalainy są uznawane za najbardziej stabilne w warunkach zbliżonych do neutralnych w produktach pozbawionych siarczanów, chronione przed ekspozycją na światło i tlen oraz przechowywane przez krótki czas w niskich temperaturach. Stąd też typowe produkty żywnościowe, takie jak produkty mleczne, nadzienia owocowe, wyroby piekarnicze, przyprawy, produkty instant, słodczyce, substytuty mięsa i kielbasy, bywają barwione betalainami<sup>16</sup>.

## LEGISLACJA

Wszystkie stosowane barwniki syntetyczne przechodzą skomplikowany proces legislacyjny i muszą zostać zatwierdzone. W niektórych przypadkach, gdy uznano je za toksyczne, zakazano ich stosowania, tak jak na przykład w 1977 roku, kiedy cofnięto zezwolenia dla sześciu związków azowych w Niemczech. Z tego względu nie ma mowy o ich jakimkolwiek negatywnym wpływie na ludzkie zdrowie, jednak wciąż brakuje akceptacji w oczach konsumentów. Coraz częściej są one odrzucane i postrzegane jako szkodliwe dla zdrowia. Ponadto istnieją przesłanki, że sztuczne barwniki mogą powodować niekorzystne reakcje fizjologiczne, co także przyczyniło się do ograniczenia ich zastosowania. Dlatego też systematycznie zwiększa się nacisk w środowiskach przemysłowych oraz akademickich na badania w celu poszukiwania naturalnych substytutów. Obecnie wzrasta akceptacja psychologiczna naturalnych i alternatywnych związków pochodzenia naturalnego poprzez promowanie ich dobrej jakości oraz prozdrowotnych właściwości.

Barwienie jedzenia jest ograniczone przez prawo i odpowiednie ustawy, chroniące konsumentów przed nadużyciami producentów oraz wprowadzaniem ich w błąd. Unia Europejska w 1994 roku wprowadziła wytyczne dotyczące barwienia produktów żywnościowych, w rozumieniu barwienia żywności jako potrzeby technologicznej. Dyrektywa Europejska 94/36/EC Parlamentu Europejskiego jasno wymienia listę barwników oraz ich zastosowania w produkcji żywności. Dyrektywa Komisji Europejskiej 95/45/EC zawiera dokładne kryteria czystości barwników w żywności, na przykład maksymalna zawartość ołowiu to 20 ppm<sup>17</sup>.

Ze względu na to, że regulacje prawne państw Unii Europejskiej różnią się między sobą, a także pomiędzy regulacjami obowiązującymi w Stanach Zjednoczonych, Azji i Ameryce Południowej, kwestia zgodności legislacji dotyczącej barwienia żywności, kosmetyków oraz leków jest jednym z najważniejszych aspektów dla producentów. W Europie barwnik spożywczy, będący sam w sobie

---

<sup>16</sup> Ibidem.

<sup>17</sup> Ibidem.

żywnością, choć nie jest to prawnie zdefiniowane, uważa się za produkt pochodzenia roślinnego stosowany do barwienia żywności, jak na przykład koncentrat lub proszek z buraków, marchwi lub czarnego bzu, ponieważ jest on uzyskiwany wyłącznie przy pomocy procesów fizycznych. Jeśli jednak zastosuje się proces selektywnej ekstrakcji, uzyskany produkt uznawany jest za tak zwany barwnik naturalny i wymaga oznakowania znakiem Unii Europejskiej, na przykład E 162 dla buraka czerwonego czy E 163 dla antocyjanin. W związku z tym środki określone jako naturalne barwniki żywności sklasyfikowane jako żywność mogą być stosowane międzynarodowo, aczkolwiek wymagane jest ich odpowiednie oznakowanie. Przepis Federalny Stanów Zjednoczonych (CFR) 21.73.250/260 obejmuje stosowanie warzyw i owoców do barwienia żywności. Wspólna Organizacja ds. Żywnienia i Rolnictwa (FAO), World Health Organization (WHO), Komitet ekspertów ds. Dodatków do Żywności FAO stanowi najważniejszy instrument prawodawczy dla producentów żywności oraz dodatków do żywności.

## PODSUMOWANIE

Barwienie żywności jest potrzebą technologiczną wychodzącą naprzeciw wymaganiom konsumentów. Obecnie, kiedy panuje moda na zdrowy styl życia i dbałość o dietę, stanowi to ważny jej aspekt. Syntetyczne barwniki organiczne tracą na znaczeniu. Rośnie zainteresowanie substancjami pozyskiwanymi z natury, które oprócz właściwości barwiących wykazują dobroczynny wpływ na zdrowie. Stąd korzystne właściwości antyoksydacyjne betalain podnoszą ich rangę wśród dodatków do żywności, a badania nad tymi związkami nabierają coraz większego znaczenia. Wciąż jednak istnieje potrzeba poszukiwania nowych i polepszania trwałości już stosowanych barwników betalainowych.

## OBTAINING OF NATURAL BETALAIN COLORANTS FROM BIOMASS FOR FOOD INDUSTRY

### ABSTRACT

Betalains are natural pigments, which are used as colorants in food industry. Synthesis of these pigments is unprofitable, therefore they are obtained by extraction from a plant biomass in industrial scale. The most beneficial source of betalains are red beet root (*Beta vulgaris* L.), flowers and seeds of several species of *Amarantus* as well as fruits of selected plant among *Cactaceae* family like *Opuntia ficus-indica*. Food colorants, which are commercially available have to meet the legislative requirements of the law and be approved for use by the WHO (World Health Organization) and FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) commission for the food additives.

### KEY WORDS

betalains, betanin, colorants, food industry, natural food additives

## BIBLIOGRAFIA

1. von Elbe J. H., Maing I. Y., Amundson C. H., *Colour stability of betanin*, "Journal of Food Science" 1974, Vol. 39, s. 334–337.
2. Escribano J., Pedreño M. A., García-Carmona F., Muñoz R., *Characterization of the Antiradical Activity of Betalains From Beta vulgaris L. Roots*, "Phytochemical Analysis" 1998, No. 9, s. 124–127
3. Kanner J., Harel S., Granit R., *Betalains – a new class of cationized antioxidants*, "Journal of Agricultural and Food Chemistry" 2001, No. 49, s. 5178–5185
4. Kapadia G. J., Azuine M. A., Sridhar R., Yoko Y., Tsuruta A., Ichiishi E., Mukainake T., Takasaki M., Konoshima T., Nishino H., Tokuda H., *Chemoprevention of DMBA-induced UV-B promoted, NOR-1-induced TPA promoted skin carcinogenesis, and DEN-induced phenobarbital promoted liver tumors in mice by extract of beetroot*, "Pharmacological Research" 2003, Vol. 47, No. 2, s. 141–148
5. Rutkowski A., *Dodatki do żywności*, [w:] *Chemia żywności*, red. Z. E. Sikorski, Warszawa 2007, s. 107–111, 118–120.
6. Stinzing F. C., Carle R., *N-heterocyclic Pigments: Betalains*, Ed. Socaciu C., [w:] *Food Colorants. Chemical and Functional Properties*, Boca Raton 2008, s. 87–93, 169–170.
7. Vogt T., *Substrate specificity and sequence analysis define a polyphyletic origin of betanidin 5- and 6-O-glukosyltransferase from Dorotteanthus bellidiformis*, "Planta" 2002, No. 214, s. 492.