

Estabilidad a pH y temperaturas diferentes para colorantes naturales.

Juan González Pacheco ^{a,b}, Mariela Maldonado ^{a,b,c}

^a CONICET, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de Argentina
C.P.: 5500, Ciudad de Mendoza, Mendoza, Argentina

^b UTN FRM, Departamento de Ingeniería Química, C. Rodríguez 273
C.P.:5500, Ciudad de Mendoza, Mendoza, Argentina

^c Directora de la Tesis

jngonzalez534@gmail.com

Resumen

Los colorantes naturales son extraídos de fuentes vegetales, de esta manera se usan colores inocuos para la salud, además de ofrecer un valor nutricional. Se realizaron diferentes escalas de pH (1 – 14) a distintas temperaturas (0 – 160 °C) con muestras de colorantes artificiales y naturales (E – 127, E – 162, rojo rabanito y rojo de gardenia) para el posterior proceso de coloración de cerezas. Las soluciones mostraron variación de coloración múltiple a medida que el pH y temperatura de la solución variaba. La decoloración de las soluciones se observó en el rango de pH 1 – 3,8, por correspondiente precipitación del colorante en medio ácido, y en el rango de 13 – 14, posiblemente por formación de leucobase. Mientras que, todas las soluciones mostraron ligero aumento de absorbancia a 530 nm, para el caso de altas temperaturas (80 – 160 °C), posiblemente debido a trazas de agua evaporada de las soluciones. En contraste, no se observaron cambios significativos en el rango de temperaturas de 0 – 80 °C. Se utilizó el colorímetro Konica Minolta CR – 400, para analizar el gamut o espacio de color de cada muestra, además de absorbancia, y así establecer la estabilidad del color al variar pH y temperatura. Estos colores tienen aplicaciones potenciales en productos alimentarios, cosméticos y farmacéuticos. Se usó colorante E-127 (eritrosina) entre 235 y 240 ppm como testigo. Colorante E-162 (betalaínas) entre 235 y 240 ppm, colorante rojo de gardenia 235 y 240 ppm y colorante rojo rabanito entre 235 y 240 ppm. A fin de evaluar su estabilidad, se estudió el comportamiento de las soluciones, acidulando con ácido clorhídrico grado alimentario 0,1 N y alcalinizando con hidróxido de sodio 0,1 N. Con estos estudios se determinó concentración óptima de colorante a utilizar, resultando ser de 238 ppm y el pH de acción óptima cuyos rangos se sitúan entre 4 – 12.

Palabras Clave: colorantes naturales – estabilidad a pH y temperatura – espacio de color.

1 Introducción

Los alimentos funcionales mueven más de USD 20.000 millones, un 50 % en EE. UU., 30 % en Japón y el 20 % en el resto de los países desarrollados. Estos productos son una realidad comercial con mercado creciente. Hay alimentos que naturalmente tienen propiedades funcionales y otras que se pueden potenciar con el procesamiento de los mismos. En el caso de las cerezas, alimento de alta perecibilidad, previamente, se desulfitan para conservar la matriz alimentaria a fin de procesarla y darle valor agregado, posteriormente. Si bien esto permite conservar parte integral de la cereza, estas pierden en gran parte sus propiedades benéficas. Es aquí donde surge la oportunidad de incorporarles sustancias que pueden tener propiedades funcionales (prebióticos y bioactivas), volviéndolas a transformar en un alimento que aporte bondades a la salud del consumidor.

Desde el marco económico, las cerezas se encuentran entre los productos más dinámicos del comercio alimentario mundial. Desde el año 2000 al 2010, el volumen transado mundialmente ha crecido más de un 140 por ciento. Su cultivo genera alta rentabilidad en pequeñas superficies y es movilizadora de las economías locales y regionales. Si bien el hemisferio Norte produce el mayor porcentaje de cerezas, hay en el hemisferio Sur una potencial demanda por cubrir la contra – estación. En Argentina, el cultivo se

reparte un 46 % en la Provincia Mendoza, un 26 % en la Patagonia Sur y un 21 % en la Patagonia Norte. La expansión del mercado de cerezas procesadas crece para nichos específicos del mismo, como el de las cerezas al marrasquino y representa una importante oportunidad económica. El destino principal de exportación de cerezas son los países europeos, siendo esta un commodity. Argentina se encuentra dentro del ranking de los nueve primeros exportadores mundiales de cerezas. En lo que se refiere a exportaciones del hemisferio sur, Argentina compite con Chile y con Nueva Zelanda [1, 2].

En cualquier proceso industrial, para maximizar la calidad del producto final y minimizar los costos de elaboración es necesario cuantificar los fenómenos de transporte y fisicoquímicos involucrados en el mismo. En los vegetales usados por el hombre para su alimentación, el fenómeno de difusión ocurre en los distintos tipos de procesamiento debido a una diferencia de gradiente de concentración. Mc. Carty y Heil [3], midieron la difusividad de ácidos en vegetales en conserva, mediante el uso de indicadores de pH. Por otra parte, Tomasulula y Kozaempel [4], establecieron coeficientes de difusión en papas para glucosa, potasio y magnesio. Gekas y col. midieron la transferencia de solutos como glucosa, fructosa, ácido cítrico y algunos iones adicionados al agua de blanqueado durante el procesamiento de papas y establecieron modelos de difusividad de estos solutos a distintas temperaturas en los tejidos de dicho vegetal [5]. Para el caso de vegetales, Nüzhet Türker y Ferruh Erdog˘du [6], determinaron el efecto del pH y la temperatura sobre el coeficiente de difusión de pigmentos antocianos en zanahoria, mientras que Lombardi y Zaritzky [7], estudiaron la difusión del ácido cítrico y el ácido ascórbico en tejidos vegetales. Estos autores establecieron un modelo matemático de la difusión de estos ácidos en tejidos vegetales. Maldonado et al. [8, 9, 10, 11, 12, 13] establecieron modelos de difusión en tejido (epidermis y pulpa) para distintos solutos durante la elaboración de aceitunas en conserva. Por su parte, Zuritz y Maldonado [14] determinaron el coeficiente de difusión del NaOH en la epidermis de aceitunas, estableciendo una metodología sencilla para estudiar difusividad en piel de frutos.

Por otro lado, el estudio y el uso de colorantes naturales ha adquirido relevancia en los últimos años debido a que organizaciones internacionales, como la OMS, han cuestionado el uso de colorantes sintéticos por estar vinculados con el desarrollo de enfermedades degenerativas como algunos tipos de cáncer [15]. Existe una tendencia importante de sustituir los colorantes sintéticos por los de origen natural [16], pero sin perder las cualidades tecnológicas de los primeros, por tanto, se busca la estabilización de los pigmentos naturales por distintos métodos. La eritrosina comúnmente usada en las cerezas candeadas, según Mittal y col. [17] es altamente tóxica, como así también los productos de fotoquímicos y degradación bioquímica. Causa varios tipos de alergia, tiene actividad tiroidea, cancerígena, neurotóxica y daña el DNA. A pesar de ello, es usada frecuentemente en la elaboración de cerezas en conserva y permitida por el CAA [18]. También habilitada por la FDA, ha sido motivo de discusión en diversas ocasiones por su efecto nocivo en la salud. Por esto, es de suma importancia encontrar colorantes naturales no tóxicos que puedan reemplazarla y con efectos terapéuticos [19, 20]. Para tal fin se necesita conocer sus propiedades físico – químicas y se debe cuantificar su mecanismo de difusión, como su estabilidad frente a distintas variables [21] y la matriz en la que se aplica. Las antocianinas se pueden extraer de diferentes tejidos vegetales [22, 23]. A nivel comercial, las antocianinas se obtienen principalmente de los subproductos industriales de la uva y de frutos [24]. Los colorantes antociánicos presentan propiedades antioxidantes [25]. El uso de antocianos extraídos de varios vegetales, para su uso como colorantes naturales fue estudiado por Giusti y Wrolstad [26, 27, 28]. Estos autores obtuvieron cerezas al marrasquino con un atractivo color rojo brillante muy estable, con el agregado de extracto de rábanos, pero no profundizaron sobre los fenómenos de difusión.

Tanto los productos coloreados como los naturales generalmente pierden la coloración durante su vida de anaquel. En cuanto a la pérdida de color en productos envasados, Ochoa y col. [29] estudiaron la cinética de cambio de color en frutillas y cerezas dulces y agrias, envasadas en frascos de vidrio, expuestas a diferentes condiciones de luminosidad y a varias temperaturas constantes. Encontraron una cinética de primer orden para el cambio de color con relación a las condiciones de iluminación y temperatura y determinaron las constantes de velocidad de reacción por análisis de regresión de los datos experimentales. No obstante, en éstos trabajos, no existen estudios del fenómeno de difusión de colorantes naturales en los tejidos de *Prunus Avium* durante su procesamiento de candeado y almacenamiento, materia de estudio de este trabajo.

2 Objetivos

2.1 Objetivo General

- Caracterizar y evaluar diferentes colorantes naturales: rojo rabanito, rojo beterraba y rojo gardenia para ser usados en la elaboración de cerezas en conserva en reemplazo de los colorantes artificiales usados actualmente.
- Evaluar estabilidad de colorantes naturales bajo diferentes condiciones de pH, temperatura, y de almacenamiento (luz y oscuridad).
- Estudiar y cuantificar, en pulpa y epidermis de cereza, el fenómeno de difusión de colorantes naturales, en cerezas candeadas con polialcoholes, empleando distintas temperaturas y concentraciones de estos, con el fin de identificar los parámetros más importantes y sus interacciones e influencias.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudiar las condiciones físico- químicas de estabilidad de los colorantes naturales.
- Estudiar y cuantificar la cinética de difusión de los colorantes en la epidermis de cereza.

3 Metodología y actividades

Se estudiaron diferentes concentraciones y solubilización de colorantes en agua, en un rango de temperaturas constantes entre 0 y 160° C. Se usó:

- Eritrosina (colorante E-127) entre 235 y 240 ppm (238 ppm) como testigo.
- Betaínas (colorante E-162) entre 235 y 240 ppm (238 ppm).
- Colorante rojo de gardenia entre 235 y 240 ppm (238 ppm).
- Colorante rojo rabanito entre 235 y 240 ppm (238 ppm).

A fin de evaluar su estabilidad, se estudió el comportamiento de las soluciones colorantes en el rango de pH de 1 a 14, acidulando con ácido clorhídrico grado alimentario 0,1 N y alcalinizando con hidróxido de sodio 0,1 N [30]. Se utilizó un baño termostático Cole – Parmer con agitador Technicon para el rango de temperaturas de 10 a 99,9 °C. Se reprodujeron todos los ensayos, a diferente temperatura y escalas de pH, por triplicado. Luego se utilizó el colorímetro Konica Minolta CR – 400, para analizar el gamut o espacio de color de cada muestra, además medición de absorbancia mediante espectrofotometría U.V. – visible, y así establecer estabilidad del color al variar pH y temperatura.

4 Grado de avance

Luego de realizar las escalas de pH para los colorantes E – 127, E – 162, rojo de gardenia y rojo rabanito en el rango de 1 – 14, se encontró una notable precipitación de los cuatro colorantes en el rango de pH 1 – 3, mientras que una leve precipitación en el rango 3,1 - 3,8. Por otro lado, la coloración fue homogénea y estable para el rango de 4 – 12 para el rango de temperaturas de 0 – 160 °C (Fig. 1), mientras que se perdió coloración, volviéndole violácea para E – 127 y rojo de gardenia y transparente para rojo rabanito y E – 162 para el caso de pH alcalinos (13 – 14), posiblemente por la formación de leucobase. A modo ilustrativo, se presenta la escala de pH para eritrosina (Fig. 2), rojo de gardenia (Fig. 3), rojo rabanito (Fig. 4) y E – 162 (Fig. 5) a 25°C.

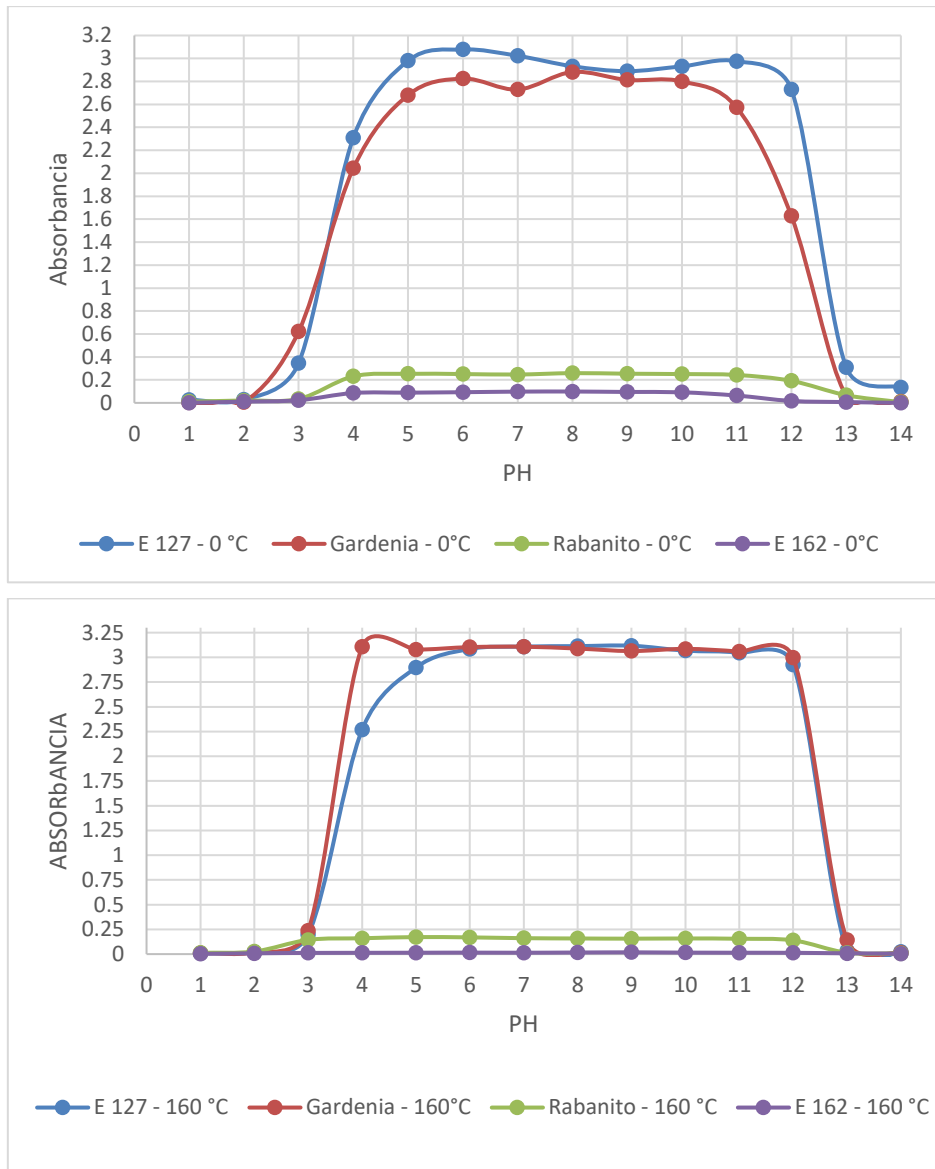


Fig. 1. Presentación de los casos extremos de temperatura. Evolución de las señales de absorbancia en cada punto de pH para los cuatro colorantes. Imagen superior es a 0 °C e inferior a 160 °C.

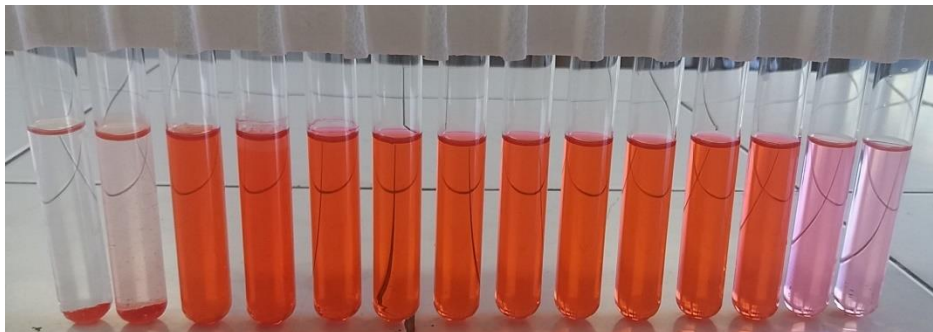


Fig. 2. Escala de pH 1 – 14 de izquierda a derecha para el caso del colorante E – 127 a 25°C.

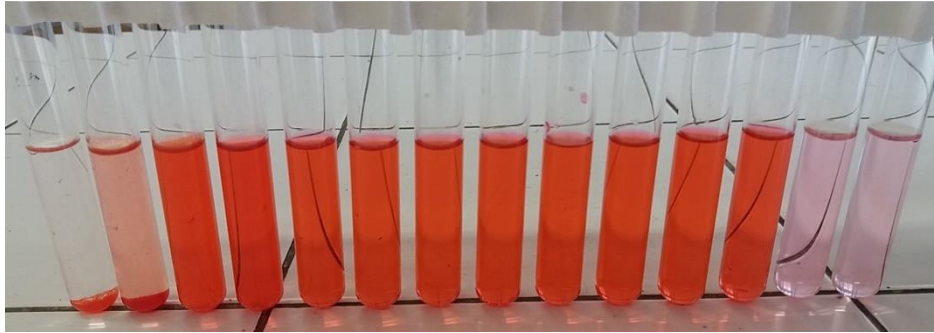


Fig. 3. Escala de pH 1 – 14 de izquierda a derecha para el caso de rojo de gardenia a 25°C.

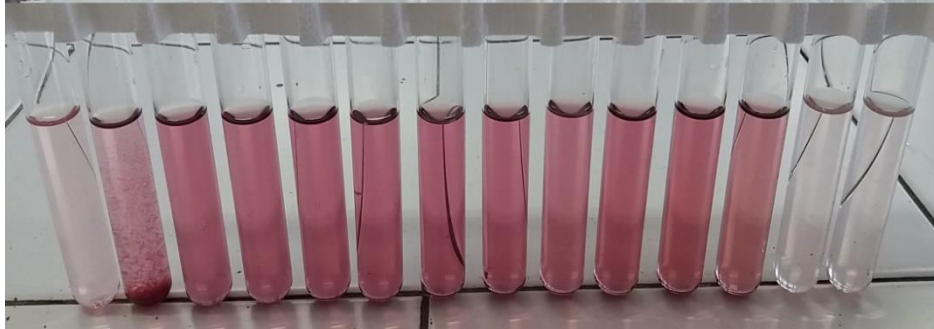


Fig. 4. Escala de pH 1 – 14 de izquierda a derecha para el caso de rojo rabanito a 25°C.



Fig. 5. Escala de pH 1 – 14 de izquierda a derecha para el caso de E – 162 a 25°C.

Las soluciones no mostraron un cambio considerable en coloración al variar la temperatura de 0 a 160 °C, sin embargo, hubo un leve aumento de coloración en el rango de 80 – 160 °C, que se evidenciaron en las mediciones de absorbancia por espectrofotometría U. V. – visible, posiblemente por trazas evaporadas de agua de las muestras (Fig. 1).

Lo mismo sucedió para condiciones de almacenamiento de luz y oscuridad. Sin embargo, se puede apreciar una disminución de la señal de absorbancia para el caso de las muestras sometidas a luz durante 10 días, en contraste con las almacenadas en condiciones de oscuridad, posiblemente debido a degradación y descomposición de los colorantes por radiación solar (Fig. 6).

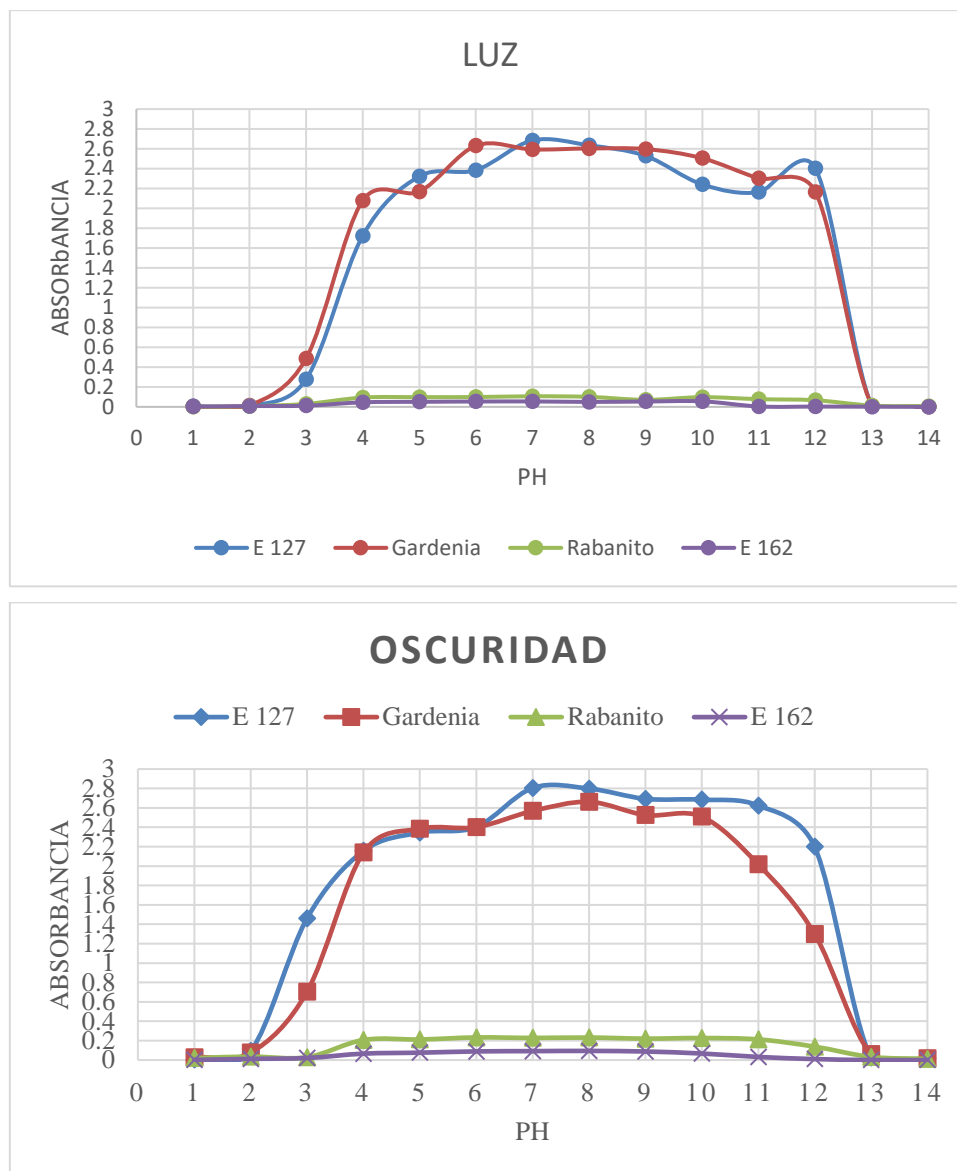


Fig. 6. Evolución de las señales de absorbancia en cada punto de pH para los cuatro colorantes a 25 °C. Imagen superior para condiciones de almacenamiento con luz (radiación solar) e imagen inferior en condiciones de oscuridad al cabo de 10 días.

5 Conclusiones

Se realizaron escalas de pH (1 – 14) para colorantes E – 127, E – 162, rojo de gardenia y rojo rabanito, de concentración 238 ppm, en el rango de temperaturas de 0 – 160 °C. Los colorantes mostraron estabilidad al pH en el rango de 4 – 12 para las diferentes temperaturas posibles. Además, se generó decoloración por precipitación en medio ácido en el rango 1 – 3,8 y posible formación de leucobase en el rango de 13 – 14 para todos los ensayos a distintas temperaturas.

Las respuestas de absorbancia para condiciones de temperatura elevada (80 – 160 °C), mostraron un leve aumento, esto puede deberse a evaporación de trazas de agua de las muestras de colorante. Por otra parte, disminuyó la señal de absorbancia para el caso de las muestras sometidas a luz, en contraste con las almacenadas en oscuridad, en el transcurso de 10 días, posiblemente debido a degradación y descomposición por radiación solar.

Agradecimientos

Los autores reconocen a Universidad Tecnológica Nacional, a través del proyecto (PAUTIME0006571TC) “Fabricación de conservas de cerezas reducidas en valor calórico y coloreadas con colorantes naturales”, por brindar los fondos e infraestructura necesarios para realizar este trabajo. Además, esta investigación contó con el apoyo del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de Argentina (CONICET).

Referencias

- [1] Gerencia de Calidad y Tecnología. Corporación del Mercado Central de Buenos Aires. (2018). Boletín de Frutas y Hortalizas – Cereza. Abril 2018.
- [2] Cadena del Cerezas – Resumen. (2018). Secretaría de Alimentos y Bioeconomía. Dirección Nacional de Alimentos y Bebidas. Dirección de Cadenas Alimentarias.
- [3] McCarthy, M. J. and Heil, J. R. (1988). Measurements of acid diffusion in canned vegetables using pH-sensitive indicators. *Journal of Food Science*, 53(2): 494-495,499.
- [4] Tomasulula, P. and Kozaempel, M.F. (1989). Diffusion coefficients of glucose, potassium, and magnesium in Maine Russet Burbank and Maine Katahdin potatoes from 45 to 90 degrees. *Journal of Food Science*, 54(4):985-989, 1046.
- [5] Gekas, V., Oeste, R. and Lamberg, T. (1993). Diffusion in heated potato tissues. *Journal of Food Science*, 58(4):827-831.
- [6] Nüzhet Türker and Ferruh Erdog̃du. (2006). Effects of pH and temperature of extraction medium on effective diffusion coefficient of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucus carota* var. L.). *Journal of Food Engineering* 76(4): 579-583.
- [7] Lombardi, A. y Zaritzky, N. (1997). Mathematical modeling of the simultaneous diffusion of citric acid and ascorbic acid in vegetable tissue. *Investigación Aplicada Latinoamericana*. 27(1-2): 25-38.
- [8] Maldonado, M. B. and Zuritz, C. A. (2004). Difusión de Sodio Durante el Tratamiento Alcalino de Aceitunas Variedad Aloreña. *International Journal of Fats and Oils. Revista Grasas y Aceites*. 55(5):409-414.
- [9] Maldonado, M. B. and Zuritz, C. A. (2004). Determination of Variable Diffusion of Sodium During the Debittering of Green Olives. *Journal of Food Process Engineering*. 27(5):345-358.
- [10] Maldonado, M. B., Zuritz, C. A. and Assof, M. (2008). “Diffusion of glucose and sodium chloride of green olives after lye treatment”. *Journal of Food Engineering*. 84 (2008) 224–230.
- [11] Maldonado, M. B. Zuritz, C. A. and Miras, N. (2008). “Influence of brine concentration on sugar and sodium chloride diffusion during the processing of green olives variety Arauco”. *International Journal of Fats and Oils. Revista Grasas y Aceites*. 59 (3):267-273.
- [12] Maldonado, M. B., Zuritz, C. A., Wuilloud, R. G., Bageta, C. R., Terreni, J. and Sánchez, M. J. (2011). “A simple model of the diffusion phenomena taking place during the debittering process of green table olives”, 2011. *Journal of Fats and Oils. Revista Grasas y Aceites*”.62 (1), Enero-Marzo, 39-48.
- [13] Maldonado, M., Fonzar, M., Carparelli, A., Polenta. G., Vaudagna, S., Denoya, G., Bauzá, M., Videla, I., Sanow, C., Robles. N. (2014). Alternative sugar substitutes in canned cherries with improved nutritional value suitable for special diet consumers. *Int. J. Biotechnol. Food Sci.* 2(7): 116-120. ISSN: 2384-7344.
- [14] Zuritz, C. A. and Maldonado. M. B. (2004). “A simple method to determine diffusion of sodium in epidermis of green olives”. *Journal of Food Process Engineering. Journal of Food Process Engineering*. Vol. 27 (5):328-344.
- [15] Gamarra, F.M., Leme, G.C., Tambourgi, E.B., Bittencourt, E. (2009). Extração de corantes de milho (*Zea mays* L.): *Ciênc. Tecnol. Aliment.* 29(1): 62-69.

- [16] Muñoz, M., O. Editor. (2003). Antocianos y Betalaínas. Colorantes naturales de aplicación industrial. CYTED-CONICYT. Santiago de Chile.
- [17] Mittal, A., Mittal, J., Kurup, L. and Singh, A. K. (2006). Process development for the renewal and recovery of hazardous dye erythrosine from wastewater by waste materials bottom ash and de-oiled soya as absorbent. *Journal of Hazardous Materials*. B138:95-105
- [18] Argentino, C. A. (2011). Código Alimentario Argentino.
- [19] Maldonado, M., Zanon, M., Marcela, A., Barroso, M., Polenta, G., Denoya, G. y Sanow, C. (2016). Uso del colorante azul brillante en cerezas en conserva. e-ISSN: 1135-3074 -- *Revista Espanola De Nutrición Comunitaria-Spanish Journal Of Community Nutrition*. Vol 22.N 2. Pag: 1-4.
- [20] Maldonado, M., Zanon, M., Polenta, G., Denoya, G. y Sanow, G. (2017). Use of brilliant blue dye on canned cherries. *Revista Nutrición Clínica y Dietética Hospitalaria es el órgano de expresión de la Sociedad Española de Dietética y Ciencias de la Alimentación (SEDCA)* 37:149-155.
- [21] Pan, X.; Ushio, H. and Ohshima, T. 2005. Effects of molecular configurations of food colorants on their efficacies as photosensitizers in lipid oxidation. *Food Chemistry*, 92:37-44.
- [22] Pereira – Kechinski, C., Ramos-Guimaraes, P. V., Zapata-Noreña, C. P., Tessaro, I. C., Ferreira-Marczak, L. D. (2010). Degradation kinetics of anthocyanin in blueberry juice during thermal treatment, en: *Food Science*, 75(2): 173-176.
- [23] Garzón, G. (2008). Las antocianinas como colorantes naturales y compuestos bioactivos: revisión. *Acta biol. Colomb.* Vol. 13 No. 3, 2008 27 – 36.
- [24] Arrazola, G., Herazo, I. y Alvis, A. (2014). Obtención y Evaluación de la Estabilidad de Antocianinas de Berenjena (*Solanum melongena* L.) en Bebidas. *Inf. tecnol.* vol.25 no.3. La Serena 2014.
- [25] Von Elbe, J. H. y Steven, J. (2000). Colorantes. (pp.773-854). En: FENNEMA, O.R. *Química de los Alimentos*. Zaragoza: Acribia SA.
- [26] Giusti, M. and Wrolstad, R.E. (1996). Radish Anthocyanin Extract as a Natural Red Colorant for Maraschino Cherries 688. *Journal of Food Science*. Volume 61, No. 4, 688-694.
- [27] Giusti, M. and Wrolstad, R. (2001). Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-Visible Spectroscopy. *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*. F1.2.1- F1.2.13
- [28] Giusti, M. M. and Wrolstad, R.E. (2003). Acylated anthocyanins from edible sources and their applications in food systems. *Biochemical Engineering Journal*, 14(3):2 17-225.
- [29] Ochoa, M.R; Kessler, A.G.; De Michelis, A.; Mugridge, A. and Chaves, A.R. 2001. Kinetics of colour change of raspberry sweet (*Prunus avium*) and sour (*Prunus cerasus*) cherries preserves packed in glass containers: light and room temperature effects. *Journal of Food Engineering*, 49(1):55-62.
- [30] Federation, W. E., & APH Association. (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA.