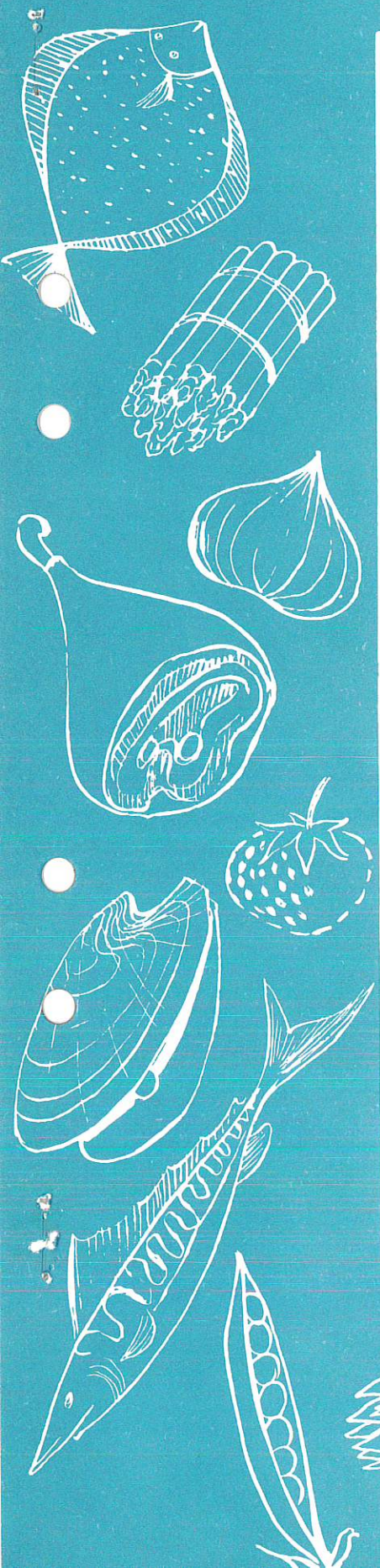
SIK

RAPPORT

Svenska Institutet för Konserveringsforskning Kallebäck, Göteborg 16



SIK-Rapport

1967 Nr 224

Karotinoider

Tekniska synpunkter på deras användning som livsmedelsfärger och på utvecklingen av stabila kommersiella former av dessa.

av

Dr.ing.chem. Heinrich Kläui

Karotinoider

Tekniska synpunkter på deras användning som livsmedelsfärger och på utvecklingen av stabila kommersiella former av dessa.

av

Dr.ing.chem. Heinrich Kläui
F. Hoffmann-La Roche & Co., Basel

Föredrag hållet vid seminarium på SIK om
"Tillsatser i Livsmedel" den 18 maj 1967

Summary

In this paper, carotenoids are considered primarily as colouring agents for foods to impart, standardize or enhance natural colour. Carotenoids are widespread both in animals and plants, and a great variety of foods owe their colour to the presence of these compounds.

The industrial synthesis has made available an assortment of carotenoids to the food industry. Some properties of carotenoids, particularly their instability, their poor solubility and slow solution rate made the development of a special technology necessary, the crystalline products as such being of very limited practical usefulness. Suitable market forms had to be created to satisfy the requirements of the food industry within the limitations imposed by the properties of the carotenoids themselves. Since the carotenoids are fat-soluble pigments, the only difficulty encountered in colouring fat-based foods, the slow solution rate, was overcome by development of a micropulverized dispersion.

The occurrence in nature of water-dispersible carotenoids and the techniques allowing the development of market forms suitable for use in water-based foods are shortly reviewed. The use of ascorbylpalmitate for the production of a water-soluble market form of carotenoids is described.

1. Inledning

Som en inledning till denna överblick av användningen av carotinoider i födoämnen, låt mig kortfattat se tillbaka på den allmänna situationen beträffande födoämnesfärger och deras lagliga användning.

Vanliga tillsatser i livsmedel, som t.ex. salt, har använts sedan lång tid tillbaka. Fisk har rökts långt innan människan insåg att hon därigenom satte ämnen till sin föda.

Allt eftersom befolkningen ökar, och särskilt i länder med stora och i hög grad befolkade stadsområden, måste födan bli importerad, fraktad långa sträckor och hållas lagrad. Därför har användningen av tillsatser i livsmedel avsevärt ökat i vår industrialiserade tidsålder. Ju mer emellertid vår föda bearbetades, destu fler farmakologiska och toxikologiska undersökningar gjordes rörande livsmedelstillsatser. Ett första omfattande studium av livsmedelsfärger av Fühner 1923 (H.Fühner, 1923, Handbuch der exp. Pharmakologie 1, 1199 f) redovisar helt allmänt, att basiska färgämnen är relativt giftiga, medan däremot sura färger är relativt harmlösa. Ett mycket viktigt resultat av senare toxikologiskt arbete är igenkännandet av den så kallade summeringsaktionen, speciellt av carcinoga föreningar, vilka bara återfinnes efter ständig användning. Därför blev nya undersökningar på djur nödvändiga, vilka så vitt möjligt skulle pågå hela deras livstid. Dessa undersökningar tog sin början i hela världen efter 1940. Som ett resultat av dessa och andra studier, reducerades drastiskt antalet av tillåtna livsmedelsfärger och i de flesta länder blev alla fettlösliga azofärger borttagna. T.ex. Schweiz' förteckning över syntetiska ämnen, tillåtna i livsmedel, blev reducerad från 28 till 12 år 1957, och i Storbritanien var 30 färger tillåtna till helt nyligen, men Food Standards Committee rekommenderade 1964 att 6 av dem skulle dras in och denna rekommendation har blivit innefattad i "Colouring Matter in Food Regulations 1966". Som ett tredje och sista exempel kan USA nämnas, där förteckningen över godkända livsmedelsfärger omfattade 18 föreningar 1952, då däremot Food Chemical News Guides senaste upplaga av 1967 bara omfattade 8 st.

Av annan betydelse får vi betrakta det faktumet att nästan alla länder har antagit principen för den så kallade positiva förteckningen, d.v.s. förteckningen omnämner de ämnen som är tillåtna, alla andra är utelämnade.

Internationellt sett klassificerar Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives livsmedelsfärger efter deras ofarlighet och baserat på toxiska data och tillgängliga uppgifter. De fyra carotinoiderna Beta-Carotin, Beta-Apo-Carotenal, Etylester av Beta-Apocarotinsyra och Canthaxanthin klassificeras i klass I A, därför att de har - jag citerar - "visat sig vara godtagna för användning i livsmedel". Alltsedan toxikologiska undersökningar tillämpats och sedan nya analyser införts, som t.ex. de nyligen framlagda analyserna för undersökning av mutagena och teratogena effekter, har förteckningarna över livsmedelsfärger och andra livsmedelstillsatser förändrats. Dessutom har, internationellt sett, inte alla statsmakter samtyckt till huruvida en tillsats är ofarlig eller inte. Allvarliga skiljaktigheter kan bli resultatet, t.ex. azofärgen karmosin (azorubin) är tillåten i de flesta länder, men förbjuden i Brasilien, Kanada, Chile, Portugal och USA, då däremot Fast Green FCF är tillåten bara i Kanada, Finland, Japan, Norge, Sydafrika, Sverige och USA men förbjuden i de andra länderna.

Å andra sidan är carotinoider tillåtna i de flesta länder såsom färgämne för livsmedel. Följande förteckning sammanfattar den nuvarande internationella situationen för de ovan nämnda fyra carotinoiderna, vilka produceras genom synteser och i säljbara kvantiteter.

Färgämne	Färgnyans	Länder med speciella förteckningar över livsmedelsfärger	
Beta-Carotin	gul till orange	Argentina Australien Brasilien Chile Colombia Danmark EEC-länderna Finland Grekland Guatemala Indien Iran Israel Japan Jugoslavien Kanada Malaysia Mexico Norge Nya Zeeland Panama	Paraguay Peru Polen Portugal Rumänien Schweiz Spanien Sverige Sydafrika Turkiet UK Ungern Uruguay U.S.A. U.S.S.R. Venezuela Österrike Östtyskland
Beta-Apo-Carotenal (C_{30})	orange till röd	Argentina Australien Chile Colombia Danmark EEC-länderna Finland Guatemala Indien Kanada Mexico	Norge Panama Paraguay Peru Schweiz Sverige Sydafrika UK U.S.A. Österrike
Canthaxanthin	djup orange till tomatröd	Argentina Australien Chile Colombia Danmark EEC-länderna Finland Guatemala Indien Mexico	Norge Panama Paraguay Peru Schweiz Sverige Sydafrika UK Uruguay Österrike
Etylester av Beta-Apocarotinsyra (C_{30})	gul till orange	Argentina Australien Chile Danmark EEC-länderna Finland Guatemala Indien	Norge Paraguay Peru Schweiz Sverige Sydafrika UK Österrike

Innan jag diskuterar de teknologiska synpunkterna på användningen av carotinoider som livsmedelsfärger, skulle jag vilja kommentera synteserna för dessa färger. De inblandade kemiska ämnena i synteserna av Beta-Carotin och andra carotinoider-och här hänvisar jag till det välkända arbetet gjort av dr Isler och hans medarbetare - står i nära relation med Roches´syntes av vitamin A. I detta förfarande är jonon förvandlat till C_{14}- aldehyd, vilken genom ytterligare steg ger vitamin A. C_{14}- aldehyd kan också överföras till C_{16}- aldehyd och sedan till Beta-C_{19}- aldehyd, av vilken två mol kondenseras med acetylendimagnesiumbromid och efter ytterligare behandling erhålles Beta-Carotin. (Synthesis of Vitamin A and Beta-Carotene O. Isler et al.: Food Technol. 12, October 1958, a.o.).

Beta-C_{19}- aldehyden är nyckelsubstans i våra carotinoidsynteser: etyl-Beta-apo-8' - carotinat och Beta-apo-8' - carotinal kan också framställas.

Beta-jonon kan också tillverkas genom total syntes av aceton via dehydrolinalool och jonon. Den senare kan också framställas av citral genom kondensation med aceton, den kan också användas i syntesen av vitamin E.

Den nära kemiska likheten av carotinoidernas och vitamin A:s synteser förklarar varför ett farmaceutiskt företag som F. Hoffmann-La Roche siktade på utvecklingen av kommersiella synteser för några carotinoider som livsmedelsfärger, vilka delvis har provitamin aktivitet.

Och nu, skall jag ta itu med de teknologiska synpunkterna på användningen av carotinoider som livsmedelsfärger och på utvecklingen av stabiliserade handelsformer. Jag skall börja med att diskutera några egenskaper hos carotinoiderna, vilka är betydelsefulla för deras användning och särskilt också för utvecklingen av passande användningsformer.

Sedan skall jag nämna de olika produkterna för färgning av fetthaltiga livsmedel och slutligen beskriva de utvecklade huvudprodukterna för färgning av vattenhaltiga livsmedel; i båda grupperna kommer exempel på livsmedel, färgade med motsvarande carotinoidprodukter att nämnas.

2. Egenskaper hos carotinoiderna

De kemiska och fysikaliska egenskaperna hos carotinoiderna, speciellt deras brist på stabilitet och svåra upplösningsförmåga, är särskilt betydelsefulla när dessa produkter används som livsmedels- eller fodertillsatser.

De rena kristalliniska carotinoiderna är mycket känsliga för oxidation och måste förvaras i neutral gas eller i vakuum. P. Budowski och A. Bondi(Arch. Biochem. Biophys. 89, 66 (1960)) har redogjort för autoxideringen av Beta-carotin i paraffinoljelösning. De har också studerat effekten av åtskilliga antioxidationsmedel. Alltsedan carotinoiderna har blivit använda som livsmedelsfärger, är den anmärkningsvärda stabiliseringseffekten av tocopherolerna och vitamin C och dess fettsyra-estrar av särskild betydelse. Carotinoidernas oxidation påskyndas av ljus och - i närvaro av oljor, som huvudsakliga oxidationssubstrat - av metallkatalysatorer, särskilt koppar, magnesium och järn. Fettsyrehydroperoxider, som t.ex. linoleathydroperoxid, sätter igång en genomgående nedbrytning; de kan också angripa Beta-carotin direkt i oljelösningar (J.A. Blain: Carotine und Carotinoide, Wissenschaftl. Veröffentl. Deutsche Gesellschaft für Ernährung 9, 378 (1963); M. Elahi och E.R. Cole: Nature 203, 186 (1964). Gamma-strålning förorsakar också carotinoidpigments förstörelse genom sekundära reaktioner. (A.Lukton och G. Mackinney: Food Technol. 10, 630 (1956)). Carotinoider kan också förstöras genom enzymatisk oxidation, vilken har en avgjord roll i förmultnandet av grönsaker. En jämförelse av Beta-carotininnehållet i torkade morötter preparerade med tre olika dehydreringsprocesser visar, att vakuumfrystorkning i allmänhet är överlägsen spraytorkning och denna är gynnsam jämfört med konventionell lufttorkning (E.S. Della Monica och P.E. McDowell: Food Technol. 19, 141 (1965)).

Ett annat problem påträffades under den praktiska användningen av carotinoiderna beroende på den dåliga upplösningsförmågan hos dessa naturliga pigment. Fullständig olöslighet i vatten, låg upplösningsförmåga i oljor och en mycket låg lösningshastighet är i allmänhet karakteristiska egenskaper hos alla carotinoiderna. Ju renare sammansättningarna är, dessto mer begränsad är deras upplösningsförmåga.

Upplösningsförmågan och andra fysikaliskkemiska data över de fyra ovan nämnda carotinoiderna, vilka är kommersiellt tillgängliga, står uppställda i följande tabell:

Fysikalisk-kemiska data för carotinoiderna

	β-Carotin	β-Apo-8'-carotenal (C_{30})	β-Apo-8'-carotinsyra etylester (C_{30})	Canthaxanthin
Färg i oljelösning (olika koncentrationer)	gul - orange	orange-röd	gul - orange	röd
Smältpunkt för kristalliniska ämnen	176 - 182°C	136 - 140°C	134 - 138°C	c:a 210°C
Löslighet (g/100 ml lösning, 20°C)				
Fett, oljor	0.05 - 0.08	0.7 - 1.5	c:a 0.7 (Jordnötsolja)	c:a 0.004 (Jordnötsolja)
Apelsinolja	0.5 - 1.0	1.8		
Vatten	olöslig	olöslig	olöslig	olöslig
Glycerol	olöslig	olöslig	olöslig	olöslig
Etanol	under 0.01	c:a 0.1	under 0.1	under 0.01
Metanol	under 0.01	under 0.1	c:a 0.5	under 0.01
Cyclohexan	c:a 0.1	c:a 0.8	c:a 2	under 0.01
Petroleumeter (80 - 105°C)	c:a 0.1	c:a 0.4	c:a 0.7	under 0.01
Eter	c:a 0.1	c:a 1.5	c:a 2.5	c:a 0.03
Metylen klorid	c:a 0.5	c:a 25	c:a 25	c:a 3
Benzen	c:a 2	c:a 12	c:a 16	c:a 0.2
Kloroform	c:a 3	c:a 20	c:a 30	c:a 10
Aceton	c:a 0.1	c:a 1.8	c:a 1.2	c:a 0.03
Koldisulfid	c:a 0.5	c:a 1.8	c:a 15	c:a 0.4
Spektrofotometriska data *				
(E^{1}_{1} max i cyklohexan)	456 mμ ≥ 2400	461 mμ ≥ 2530	449 mμ ≥ 2440	470 mμ ≥ 2110
(Handelsprodukter)	485 mμ ≥ 2030	488 mμ ≥ 2030	475 mμ ≥ 2000	

* Carotinoiderna isomeriserar i lösning under lagring eller vid upphettning; dominerande isomer i denna jämviktsblandning är transformen. Angivna värden motsvarar transisomerer.

Då man karakteriserar carotinoiderna är ett av de viktigaste kännetecknen bestämningen av absorptionsmaxima. Dessa föreningar visar vanligtvis 2 till 3 skarpa absorptionsband i det synliga verkningsområdet 400 - 600 mμ. Läget och extinktionen av dessa band kan noggrannt fastställas och dessa data tillsammans med andra fysikaliska konstanter, särskilt resultaten av tunnskikts kromatografi, kan användas för identifiering.

Många av carotinoiderna är också vitamin A:s förstadium och äger således en viss vitamin A aktivitet. Utöver färgegenskaper är de också av fysiologisk betydelse.

	Ett g av det rena ämnet är lika med c:a
Beta-carotin	1,600,000 I.E. vitamin A
Beta-Apo-8'-carotenal (C_{30})	1,200,000 I.E. vitamin A
Beta-Apo-8'-carotinsyra etylester	400,000 I.E. vitamin A
Canthaxanthin	---

3. Produkter för färgning av fetthaltiga livsmedel

I de små mängder som Beta-carotin sätts till fetthaltiga livsmedel i industrin vållar upplösningen inget problem, men den mycket låga lösningshastigheten för kristalliniskt pigment är en väsentlig olägenhet. Denna svårighet, som påträffades under utvecklingen av Beta-carotin för praktiskt bruk, har övervunnits genom att minska kristallstorleken (U.S. Pat. 2,477,928).

Tack vare dess stora yta är mikrokristalliniskt Beta-carotin oerhört känsligt för oxidation i luft; genom att suspendera mikrokristallerna i olja eller fett hämmans oxidationen.

Suspensionerna av mikrokristaller är mycket lämpliga för färgning av margarin, olja, snacks och liknande produkter. Denna användning anses vara den viktigaste marknaden för Beta-carotin. Mikrokristallerna upplöses inom några minuter under den vanliga fabrikationsprocessen. Däremot upplöses det äkta kristalliniska materialet inte helt efter en timme vid 50°C. (Upplösningsförmågan är emellertid under dessa förhållanden flera hundra gånger högre än den mängd, som används i praktiken, vilken är omkring 4 mg carotin per kg fett.)

Smör kan framgångsrikt färgas med en oljelösning av Beta-carotin eller med en fast suspension av Beta-carotinmikrokristaller. Den oljiga suspensionen är fysikaliskt stabiliserad genom tillsats av en liten mängd mättad fettsyra, så att en tixotrop gel bildas (U.S. Pat. 2,916,385; Suspensioner, som innehåller anhopningar av mikrokristaller är inte lämpliga för färgning av smör, eftersom dessa inte upplöses snabbt nog vid den använda låga temperaturen, omkring 9° C). Smör, framställt genom batchprocessen, kan också färgas med vattendispergerbara Beta-carotinprodukter. Smör däremot, som tillverkas genom någon kontinuerlig process, kan endast färgas med en oljelöslig form.

Mjukost kan också färgas med en oljelöslig form, som t.ex. en suspension av mikrokristalliniskt Beta-carotin.

Mikrokristallindispersionen ökar lösningshastigheten för carotinoiden men minskar mängden upplöst substans. En ökning av koncentrationen nås genom upphettning av Beta-carotin och andra carotinoider i oljor eller fetter, särskilt över 100°C (U.S. Pat 2,830,908; 2,861,891; 2,874,058; 3,227,561; Jap. Pat. 21,476/61).

En stabiliserad produkt innehållande BHA, propylgallat, nordihydroguaiaretsyra eller BHT som antioxidationsmedel har blivit utvecklade speciellt för preparering av gula pop-corn (U.S. Pat. 3,039,877), vilket representerar en betydande marknad i t.ex. USA.

Mycket fasta oljiga carotinoidlösningar prepareras genom tillsats av 25 till 75 % sojabönslecitin till ett oljigt carotinoidmaterial, som t.ex. xantofyllolja (U.S. Pat. 3,081,171).

Beta-carotinets effekt vid färgning av pommes frites har nyligen beskrivits (R.J. Krukar & W.A. Schnyder: Quick Frozen Foods, juni 1966). Stekoljor färgade med Beta-carotin, - i oljesuspensioner - är lämpliga både att framställa och använda; processen kan även användas till färgning av andra stekta livsmedel, såsom stekta franska lökringar, fiskprodukter, kycklingdelar etc.

Beta-carotin kan också användas i smörsåser för grönsaker och fiskbullar, sålda antingen i fryst tillstånd eller konserverade, där det är nödvändigt att grönsakerna inte skall adsorbera något av färgen. Detta är en förmån gentemot azofärger, vilka slutligen kommer att färga enbart grönsakerna.

4. Produkter för färgning av vattenhaltiga livsmedel

De hittills beskrivna handelsformerna är lämpliga vid färgning av oljor och fetter, men de kan inte användas i vattenmedia. Naturen har emellertid inte begränsat carotin och carotinoider helt och hållet till feta system; många carotinoider är mycket finfördelade och i denna form är de kapabla att färga vattenmedia. Carotinoiderna i apelsin-, tomat- och morotsjuice kan tjäna som välkända exempel. Det är högst troligt, att de finns i form av komplex med proteiner eller lipoproteiner (W.Menke: Naturwiss. 28, 31 (1940); E.L. Smith: J. Gen. Physiol. 24, 565 (1940)). Den framträdande stabiliteten hos färgen hos dessa naturella vattendispersibla carotinoidkomplexer kanske beror på deras submikroskopiska struktur (A. Frey-Wyssling: Submicroscopic Morphology of Protoplasm, Elsevier Publ. Co., 1953). Nyare upptäckter angående ultrastrukturen hos kromoplasterna i moroten har nyligen publiserats (A. Frey-Wyssling och K. Mühlethaler: Ultrastruct. Plant Cytology, Elsevier Publ. Co., 1965: A. Frey-Wyssling och F. Schwegler: J. Ultrastruct. Res. 13, 543 (1965); A.E. Purcell et al.: J. of Rio Grande Valley Horticultural Soc. 17, 123 (1963)).

Innan jag förklarar mer i detalj problemen vid förvandlingen av de helt vattenolösliga carotinoiderna till vattendispergerbara produkter, skulle jag kortfattat vilja hänvisa till antocyaninerna. Antocyaninerna är vattenlösliga. Därför lämpar de sig för färgämnen i vattenhaltiga livsmedel. Dessutom är de glänsande färger och finns i många ätbara frukter och särskilt i bär. Alla dessa föreningar är glykosider av 2-fenyl-benso-pyriliumsalter och de flesta av dem är hydroxylerade derivat. Hållbarhetstester utförda under en serie försök med syntetiska aglukoner- eller antocyanidiner - visade emellertid att de flesta antocyanidinerna inte var stabila i närvaro av t.ex. citronsyra eller askorbinsyra; dessutom kan de uppföra sig som indikatorer och ändra färg då pH växlar.

Antocyanidinernas obeständighet blev det största skälet till att försöken upphörde med utveckling av naturliga vattenlösliga föreningar. Å andra sidan förklarar det varför de möjliga vägarna att använda

carotinoider i vattenhaltiga livsmedel blev undersökta. En möjlighet innefattar användningen av naturliga carotenoidkällor för produktionen av färgpreparat.

Naturliga växtpigment kan användas som färgmaterial; en process för extraktionen av morötter och renandet av de vattenlösliga substanser, erhållna genom bildning av blysaltet, beskrivs i Jap. Pat. 1,646/63. Förvandlingen av vattenhaltiga citrusfruktextrakt till torrt pulver sker genom blandning med vattenolösliga förtjockningsmedel, såsom cellulosa, stärkelse och pektin, enligt Germ. Pat. 1,096,177.

En koncentrerad morotssaft prepareras genom mjölksyrajäsning av morotsmos (t.ex. enligt East Germ. Pat. 43, 064). Gula ätliga färgämnen erhålls genom att blanda växtceller av kryddor, såsom gurkmeja, paprika eller saffran med ett skyddande material, såsom gelatin eller stärkelse. Blandningen suspenderas i vatten och torkas (Germ. Pat. 1,173,780). En färgprodukt baserad på stärkelse och stärkelsederivat och som innehåller carotinoider av citrusfrukter beskrivs i Germ. Pat. 1,096,177. Dessa metoder kan emellertid leda till varierande nyanser och koncentrationen av det rena pigmentet är ofta mycket låg. Marknaden för naturliga carotiner och extrakt har minskat ansenligt sedan syntetiskt Beta-carotin införts.

Möjliga vägar att tillverka vattendispergerbara carotinoider av de rena kristallerna, innefattar bildandet av kolloidala suspensioner, emulgering av carotinoidernas oljelösningar och dispersion i passande kolloider, särskilt med tillsats av ytaktiva ämnen.

Kolloidala suspensioner bildas vanligen genom att först lösa upp carotinoider i vattenblandbara lösningsmedel, såsom alkohol eller aceton och sedan hälla denna lösning i vatten och slutligen ta bort det organiska lösningsmedlet genom avdunstning (Den Bergh, V.; Müller och Brockmeyer: Biochem. U. 106, 279 (1920); Fodor och Schönfeld: Biochem. Z. 233, 243 (1931); Ratscheskij: Z. Vitaminforschg. 6, 113, 203 (1937);T.K. With: Nordisk Med. 3, 2903 (1939); E.L. Sexton et al.: J. Nutr. 31, 299 (1946); H,D. Eaton et al.: J. Dairy Sci. 34, 1073 (1951)).

Oljeemulsioner av carotinoider i vattenmedia kan tillverkas, men den dåliga lösligheten av carotinoderna i oljor begränsar emulsionerna till låga koncentrationer (t.ex. US. Pat. 2,876,160). Högre koncentrationer kan erhållas genom upphettning av oljan över 100°C (US.Pat. 2,861,891). Den erhållna emulsionen kan erhållas antingen som en

vätska eller torkas till pulver, t.ex. genom spraytorkning eller andra lämpliga metoder.

Förutom att använda värme, vilket i allmänhet leder till en viss isomerisation av den upplösta carotinoiden, är det också möjligt att öka koncentrationen genom att använda ett bättre lösningsmedel. Sådana lösningsmedel, som löser relativt stora mängder carotinoider är:

Apelsinolja	Jap. Pat. 21,476/61 Jap. Pat. 8,532/62
Diterpensyraestrar, abietinsyraestrar och andra derivat	Jap. Pat. 6,284/63 appl. No. 12,447/61 (U.S. Pat. 3,227,561)
Acetoglycerider	Jap. Pat. 21,760/64
Aromatiska aldehyder och aromatiska alkoholer och deras derivat	Jap. Pat. 18,018/65

Den specifika lukten av många av dessa lösningsmedel begränsar användningen av sådana produkter. Abietinsyraestrarna har visat sig lämpliga för större användning (M. Terasaki et al.: J. Jap. Soc. Food Nutr. 17, 195 - 8 (1964)).

Mycket fina dispersioner av carotinoider erhålles vid användning av lösningsmedel kombinerade med ytaktiva ämnen och emulgering av dessa lösningar i vatten eller vattendispersioner av speciella kolloider, sådana som:

Polyhydrerade alkoholestrar av fettsyror (t.ex. sockerfettsyraestrar) som emulgeringsmedel och kolloider	Jap.Pat. appl.No. 23,165/57
eller polyvinylpyrolidon, BHA och BHT lösta i ett lösningsmedel; den fasta återstoden efter avdunstningen är löslig i vatten. Andra kolloider, sådana som copolymerer av vinylpyrolidon och vinylacetat eller metylcellulosa kan också användas.	Jap.Pat. 8,476/63
Blandningar av metylcellulosa och pulverformiga vattenlösliga polysackarider, socker eller polyhydrerade alkoholer, BHA, BHT och andra, med en carotinoidlöslig form, efter upphettning, produkter som är lösliga i vatten.	Jap.Pat. 10,978/66

De erhållna emulsionerna är helt stabila; i likhet med vattenutspädningar, kan carotin ytterligare stabiliseras genom att tillsätta askorbinsyra (Jap. Pat. 9,535/60: H. Kläui: Carotin und Carotinoide, Wissenschaftl. Veröffentl. Deutsche Gesellschaft für Ernährung 9, 390 (1963)).

Carotinoidpigment baserade på proteinkomplex erhålles enligt U.S. Pat 3,125,451 genom att emulgera en oljehaltig carotinoidlösning i en vattendispersion av ett protein, som är lösligt i vatten endast vid pH 5-9, sådana som mjölk, soja och jordnötsproteiner. Den erhållna blandningen homogeniseras och hålles vid ett pH mellan 5-9 och under temperaturen för värmedenaturering tills ett komplex av carotinoiden och proteinet erhålles. I ett sådant carotinoid/proteinkomplex blir huvuddelen av carotinoiden icke extraherbar med petroleumeter.

Vattendispergerbara carotinoidpreparat, vilka dispergeras lätt i vatten, erhålles genom att emulgera en lösning av en carotinoid i ett flyktigt lösningsmedel i en vattnlösning av en hydrofil kolloid. Lösningsmedlet avdunstas och dispersionen överförs till en torr produkt(U.S. Pat 3,110,598). Ännu finare dispersioner tillverkas medelst salter av askorbylpalmitat som ytaktiva ämnen (U.S. Pat. 3,206,316: H. Kläui: Carotine und Carotinoide, Wissenschaftl. Veröffentl. Deutsche Gesellschaft für Ernährung 9, 390 (1963)).

Den höga graden av dispergerbarhet är karakteristisk för färgämnen tillverkade enligt denna process: vattenlösningarna äger en stor färgkraft och de visar en ljusabsorptionskurva, som är lik den för en riktig lösning: en kolloidal suspension,som framställts genom en av de vanliga processerna (sid 11) har å andra sidan en låg och ospecifik absorption. Man har antagit att carotinoiderna i dessa färgämnen föreligger som hydrofoba partiklar av kristallinisk struktur och kolloidal storlek. Partiklarna är stabiliserade med en hydrofil skyddande kolloid. I vattenlösningar löses kolloiden och denna hydrering och laddningen av de kolloidala partiklarna hindrar dem från att flockas. Elektronmikroskopisk undersökning av resten efter avdunstning av en vattenlösning visar den extrema finheten hos partiklarna (H. Kläui och K. Münzel: Pharm. Acta Helv. 40, 153 (1965)).

De vattenlösliga pulvren av beta-carotin, apocarotenal, apocarotinsyraester och canthaxanthin, utvecklade av Roche, innehåller 10 % av den rena aktiva substansen och är bruna till brunvioletta. De löses i vatten och ger en lätt grumlig dispersion: beta-carotin och apocarotinsyrans etylester ger en gul till röd-orange färg (beroende på koncentrationen): apocarotenal ger en gulaktigt röd färg och canthaxanthin en röd färg.

I praktiken tillverkas en stamlösning genom att tillsätta önskad mängd av pulvret till 10-20 gånger så mycket vatten.

De vattenlösliga carotinoidprodukterna kan användas var och en för sig eller i kombination. Om mera intensiv gul färg önskas, utan röda nyanser, kan riboflavin tillsättas i form av det mera lösliga saltet natriumfosfat, i kombination med lägre koncentration av beta-carotin. En ren gul färg erhålles också med crocetindietylester. Denna carotinoid finns emellertid ännu inte på marknaden.

Den största användningen av dessa vattenlösliga preparat är inom "soft drinksindustrin". Lösningar med varierande koncentrationer eller kombinationer av dem täcker färgnyanser, som tillfredställer de flesta krav inom detta område. Carotinoiderna är stabila i närvaro av vitamin C (askorbinsyra), då däremot de flesta azo- eller anilinfärgämnen blekes av detta vitamin, som så småningom förstörs. Därför kan dessa nya färgämnen också användas i drycker, rika på vitamin C. En tillsatt mängd av ca 50 mg askorbinsyra per liter av den färdiga drycken rekommenderas för att skydda aromen och att öka färgens stabilitet. För att färga drycker, sådana som apelsindrinkar är det tillräckligt att tillsätta 10-50 g av ett bestämt pulver till 1000 liter av den färdiga drycken, d.v.s. 1-5 mg av den rena carotinoiden per liter.

Det bästa resultatet erhålles om dessa drycker är kolsyrade. Den färg, som fås med de vattenlösliga carotinoiderna förblir stabil under flera månader, även om den utsättes för direkt solljus. En ytterligare faktor, som inverkar på dryckernas stabilitet är den använda mängden av fruktkoncentratet. De flesta lemonader och liknande drycker innehåller överhuvudtaget inga fruktkoncentrat eller endast mycket små mängder och färgade med beta-carotin blekes dessa i solljus på en relativt kort tid. Den kritiska gränsen då det gäller apelsinkoncentrat är ca 3 g per liter, d.v.s. drycker, som innehåller mindre än 3 g apelsinkoncentrat per liter är inte tillfredsställande stabila.

Utomordentligt glänsande nyanser får man genom att homogenisera stamlösningen av färgen med fruktkoncentratet- eller med en blandning av koncentratet, sockerlösning och citronsyra - innan den färdiga drycken tillverkas. Homogenisering ger dessutom fysikalisk stabilitet och intensiv färg.

Räknat på vikten är carotinoiderna mera intensiva livsmedelsfärger än azo-färgerna: det är möjligt att med dem erhålla en given färg även då de tillsättes i en väsentligt mindre mängd. (H. Kläui och U. Manz: Beverages 8, No. 1, 16 - 18 (1967): U. Manz: Chimia 21, 1967, in press).

Vattenlösliga carotinoidpulver kan också användas för färgning av ost. Carotinoiden, d.v.s. apocarotenal eller carotin löses i en förblandning av vatten eller mjölk, som sedan sättes till den mjölk, som osten skall tillverkas av.

En annan användning är färgning av soppulver, till vilka carotinoid-pulvren kan tillsättas direkt.

Apocarotenal- och canthaxanthinpulver är båda särskilt lämpliga för färgning av tomatprodukter. Färglösningen sättes till råvaran, tomatjuice eller puré. Då det gäller pulverformiga produkter, sättes färglösningen till koncentratet före torkningen eller carotinoid-pulvret kan blandas som det är, direkt i den slutliga produkten efter torkningen. Tomatsås till spagetti och bönor kan färgas på detta sätt.

Beta-carotin användes för att få en gul krämfärg på höns- och champinjonsoppor - antingen kan pulver eller suspensioner användas - i en koncentration av 2-3 mg beta-carotin per liter.

Fisk, räkor och liknande produkter kan färgas med t.ex. canthaxanthin. I en del fall, beroende på fabrikationsprocessen kan det emellertid vara nödvändigt att ändra dispergeringsgraden hos det vattenlösliga pulvret.

De vattenlösliga carotinoiderna är lämpliga för färgning av andra livsmedel, sådans som hårda och mjuka kakor, pajfyllning, gumdrops, karameller, marmelader och småbröd. Bakverk färgas genom att sätta beta-carotin till den nödvändiga mängden vatten i en koncentration av 2,5-10 mg per kg mjöl. Liknande färgning av karameller kan göras med 10-20 mg carotinoid per kg av smältan.

Färgning av kakmix, d.v.s. pulverblandningar färdiga till försäljning, där pulverytorna är mycket stora, är ännu svårt att genomföra. Därför bör även carotinoid tillsättas kakmixen, men dessa färgpartiklar dispergeras först när vatten tillsättes av konsumenten.

Vattenlösliga carotinoider är också lämpliga för färgning av sockerdragerade tabletter och andra farmaceutiska preparat (H. Kläui, A. Capeder, och K. Münzel: Pharm. Ind. 25, 173 (1963): H. Kläui och K. Münzel: Pharm. Acta Helv. 40, Nr. 3, 153 (1965)).

I denna redogörelse har carotinoiderna huvudsakligen framställts som ämnen, vilka ger livsmedlen en mer attraktiv och standardiserad färg. Lämpliga marknadsförda former har utvecklats för att tillfredsställa livsmedelsindustrins behov. Hänsyn har därvid tagits till

gällande livsmedelslagar och till den begränsning som carotinoiderna har, kemiskt och fysikaliskt. Endast de viktigaste punkterna i utvecklingsarbetet har kunnat diskuteras i denna korta redogörelse, men jag hoppas emellertid ha visat hur långt man har att gå från en syntes till en marknadsförbar produkt.

Carotinoidernas klassificering som säkra livsmedelsfärger visar människans förtroende till dessa produkter, som redan har funnits i "vårt dagliga bröd" under 1000-tals år.