

SUBSÍDIOS PARA O ESTABELECIMENTO DE METODOLOGIA PARA O CONTROLE DE CORANTES NATURAIS PARA ALIMENTOS *

Helena Yuco YABIKU **
Mickiko Yamasaki TAKAHASHI **
Mirian S.F. CARUSO **
Cristian A.S. MENEZES **

RIALA6/605

YABIKU, H.Y.; TAKAHASHI, M.Y.; CARUSO, M.S.F. & MENEZES, C.A.S. Subsídios para o estabelecimento de metodologia para o controle de corantes naturais para alimentos. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 46(1/2):11-18, 1986.

RESUMO: Dezesete amostras de corante urucum, 6 de cúrcuma, 9 de cochonilha, 10 de vermelho de beterraba, 4 de antocianinas de casca de uva e 4 de clorofilina cúprica, num total de 50 amostras de corantes naturais, foram analisadas para verificar se estes corantes atendiam às Normas de Identidade e Qualidade estabelecidas pela "Food Agricultural Organization/World Health Organization". Para todas as amostras foram traçados espectros de absorção na região do ultravioleta e visível para caracterização do corante natural. Também foram pesquisadas impurezas, tais como arsênico e chumbo, além de adulterantes, como corantes artificiais. Do total de 50 amostras analisadas, 20 apresentaram especificações fora dos padrões de Identidade e Qualidade da "FAO/WHO", bem como dos padrões propostos nas monografias de um grupo brasileiro de estudo de corantes naturais para alimentos.

DESCRITORES: corantes naturais para alimentos, controle de qualidade; urucum, cúrcuma, cochonilha, vermelho de beterraba, antocianinas de casca de uva, clorofilina cúprica.

INTRODUÇÃO

Os corantes naturais pertencem a uma das classes de aditivos permitidos pela legislação para alimentos. Estes aditivos estão sendo usados há bastante tempo, ainda que em pequena escala.

Atualmente há grande interesse em substituir os corantes artificiais pelos naturais. Destes corantes, os mais utilizados em alimentos, que se encontram no mercado, são por ordem: urucum, cúrcuma, cochonilha, vermelho de beterraba, clorofilina cúprica e antocianinas de casca de uva¹.

O extrato de urucum (*Bixa orellana*) contém vários corantes, incluindo a bixina (extrato lipossolúvel) e a norbixina (extrato

hidrossolúvel). A cúrcuma (*Curcuma longa* L.) tem como principal corante a curcumina. Cochonilha (carmim) é a laca de alumínio ou de cálcio-alumínio extraída dos corpos dessecados de fêmeas do inseto *Dactylopius coccus* Costa; o princípio ativo deste corante é o ácido carmínico. Vermelho de beterraba é o corante extraído das raízes da beterraba vermelha (*Beta vulgaris* L.). A clorofilina cúprica é obtida da clorofila por remoção dos grupos ésteres, metila e fitila, por saponificação com álcalis e substituição parcial do magnésio por cobre. As antocianinas, glicosídeos das antocianidinas, são encontradas em vários frutos; atualmente, a única antocianina encontrada no comércio é a enocianina, que é corante extraído da casca de uva².

* Realizado na Seção de Aditivos e Pesticidas Residuais do Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, SP.

** Do Instituto Adolfo Lutz.

Na legislação brasileira especializada, a expressão "sem limite", para o uso de corantes naturais, significa "dentro das quantidades estritamente necessárias para o efeito desejado" (boa técnica de fabricação).

A determinação de corantes naturais nos alimentos está limitada somente à identificação e não à quantificação. Os processos de obtenção, extração e purificação dos corantes naturais levam a um determinado e específico produto. Neste último é que devem ser feitos os controles, de acordo com Normas de Identidade e Qualidade. Assim, pode-se verificar se o corante analisado é o corante natural permitido pela legislação, ou seja, aquele que tem uma avaliação toxicológica ⁸.

O presente trabalho tem por objetivo caracterizar o corante natural, determinando o teor do princípio corante, e detectar impurezas como arsênico, chumbo, cobre e fraudes como cromatos e corantes artificiais.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram analisadas 17 amostras do corante urucum, 6 de cúrcuma, 9 de cochonilha, 10 de vermelho de beterraba, 4 de antocianinas de casca de uva e 4 de clorofilina cúprica, totalizando 50 amostras, sendo que a maioria foi recebida para análise prévia, isto é, para fins de registro, no Instituto Adolfo Lutz.

Todos os reagentes e drogas empregados eram de grau de pureza "pró-análise", de acordo com a metodologia específica para cada corante.

Os métodos utilizados constam de "Monografias de corantes naturais para fins alimentícios: padrões de identidade e qualidade" ⁶. Para a pesquisa de corantes artificiais foi usado o método de Arata ⁷. A determinação de arsênico foi baseada no método do dietilditiocarbamato de prata ¹ e o chumbo foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica com chama ⁵.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram traçados espectros de absorção, nas regiões do ultravioleta e visível, de todas as amostras analisadas para caracterização do corante natural.

Para avaliar a qualidade do corante, não só o teor do princípio corante é importante, mas também os teores das impurezas que ele apresenta, como contaminantes. Neste sentido, determinamos as quantidades de arsênico e chumbo em todos os corantes estudados, já que estes são genericamente considerados contaminantes tóxicos.

Uma das maneiras de adulterar o corante natural é pela utilização de corantes artificiais; assim, pesquisamos os mesmos em todas as amostras estudadas, não tendo sido verificada a sua presença em nenhuma delas.

Corante urucum

A figura 1 mostra o espectro de absorção deste corante nas regiões do ultravioleta e visível. Das 17 amostras analisadas, 6 apresentaram espectros incompatíveis com o do padrão. Esta incompatibilidade é importante para controlar estes tipos de corante, já que eles são empregados sem limite e devem, portanto, atender às especificações dos padrões.

A tabela 1 apresenta os teores de bixina e norbixina encontrados nos corantes. A bixina é o corante do extrato de urucum lipossolúvel, que pode estar presente sob as formas cis e trans. É o éster monometílico da norbixina. Esta, por sua vez, é o corante principal do extrato de urucum hidrossolúvel, produto da hidrólise da bixina, na forma de sal de sódio ou de potássio. Os extratos lipossolúveis e hidrossolúveis se diferenciam só pela maneira de extração dos pigmentos da semente de urucum. Altos teores de bixina e norbixina foram encontrados nos extratos concentrados.

Todas as amostras analisadas apresentavam níveis de arsênico com um valor máximo de 0,30 mg/kg e um mínimo de não-deteção. Em nenhuma das amostras o nível atingiu o valor de 3 mg/kg, que é o limite máximo permitido pela FAO/WHO ². Quanto ao chumbo, os valores encontrados variaram desde o limite de não-deteção até 1,68 mg/kg, todos muito aquém do limite máximo permitido pela FAO/WHO, que é de 20 mg/kg.

Corante cúrcuma

O espectro de absorção nas regiões do ultravioleta e visível do padrão de curcumina pode ser visto na figura 2. Todas as 6 amostras do corante cúrcuma analisadas mostraram espectros característicos, idênticos aos do padrão. Os teores de curcumina encontrados são mostrados na tabela 2.

O produto comercial (pó de cúrcuma) possui normalmente de 1 a 5% de curcumina e o seu rendimento pode ser aumentado, prolongando-se o período de colheita do rizoma de onde o pó é obtido.

Os valores de arsênico e chumbo encontrados nas amostras de cúrcuma mostraram teores bastante baixos, dentro dos limites permitidos pela FAO/WHO ³, que são de 3 e 10 mg/kg, respectivamente (tabela 2).

Ao pó de cúrcuma, que é corante de tonalidade amarela, pode vir adicionado, intencionalmente ou não, o corante artificial amarelo tartrazina. A sua presença é uma maneira de adulterar o produto. Enquanto que em nenhuma das amostras analisadas se constatou a presença de corante artificial, o mesmo não aconteceu em relação aos cromatos. A reação com difenil-carbazida revelou a presença de cromatos nas amostras de n.^{os} 16 e 44, que foi confirmada também por outro método, o da espectrofotometria de absorção atômica.

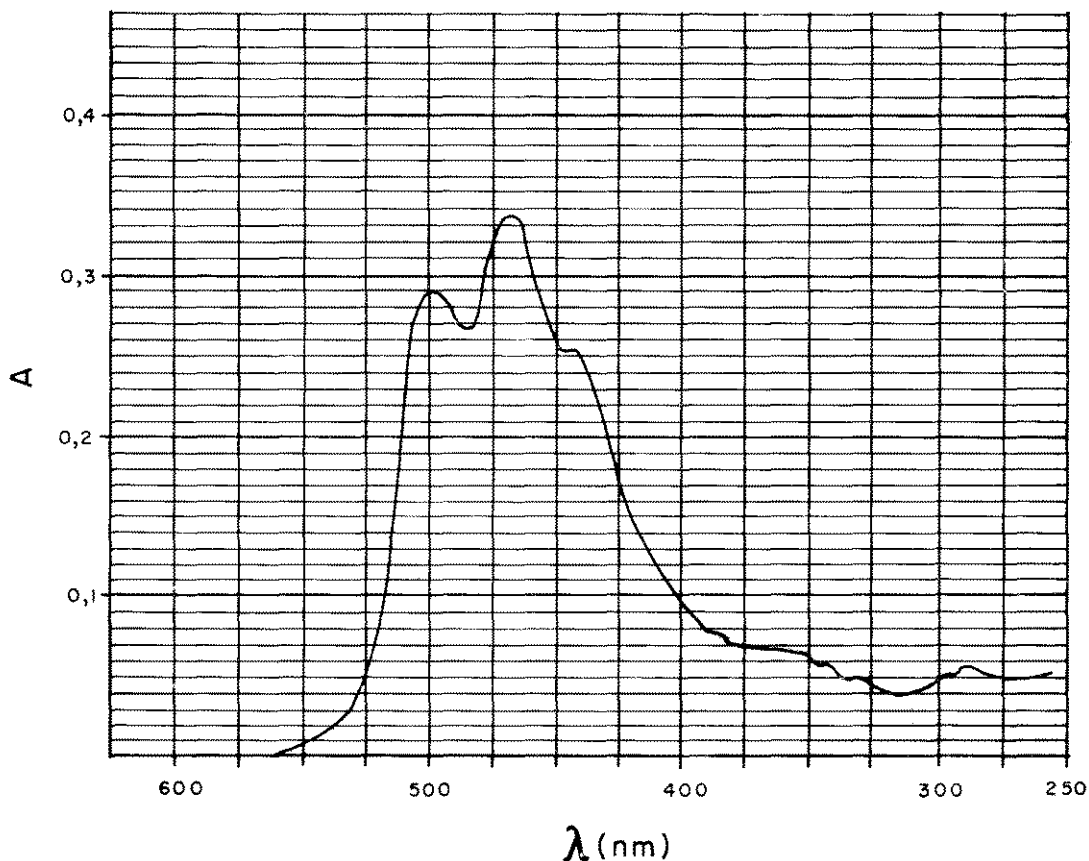


FIGURA 1 — Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta e visível do padrão de urucum (bixina). Solução: 0,0002% em clorofórmio.

TABELA 1

Teores de bixina, norbixina, arsênico e chumbo nas amostras de corante de urucum

Amostra n.º	Bixina %	Norbixina %	Arsênico mg/kg (ppm)	Chumbo mg/kg (ppm)
1	—	0,42	0,08	ND
2	—	0,15	0,16	0,55
3	—	0,39	0,19	ND
4	0,02	—	0,02	0,21
5	—	38,53	0,11	0,33
6	—	1,58	0,13	0,74
7	—	10,88	ND	1,68
8	—	38,08	0,05	0,82
9	20,42	—	0,05	0,89
10	0,35	—	ND	ND *
11	—	11,18	ND	ND
12	6,80	—	ND	0,34
13	0,10	—	0,23	0,89
46	—	0,10	0,01	ND
47	22,79	—	0,26	0,82
48	16,89	—	0,17	0,52
49	—	6,95	0,30	0,45

* ND = não detectado por estar abaixo da sensibilidade do método.

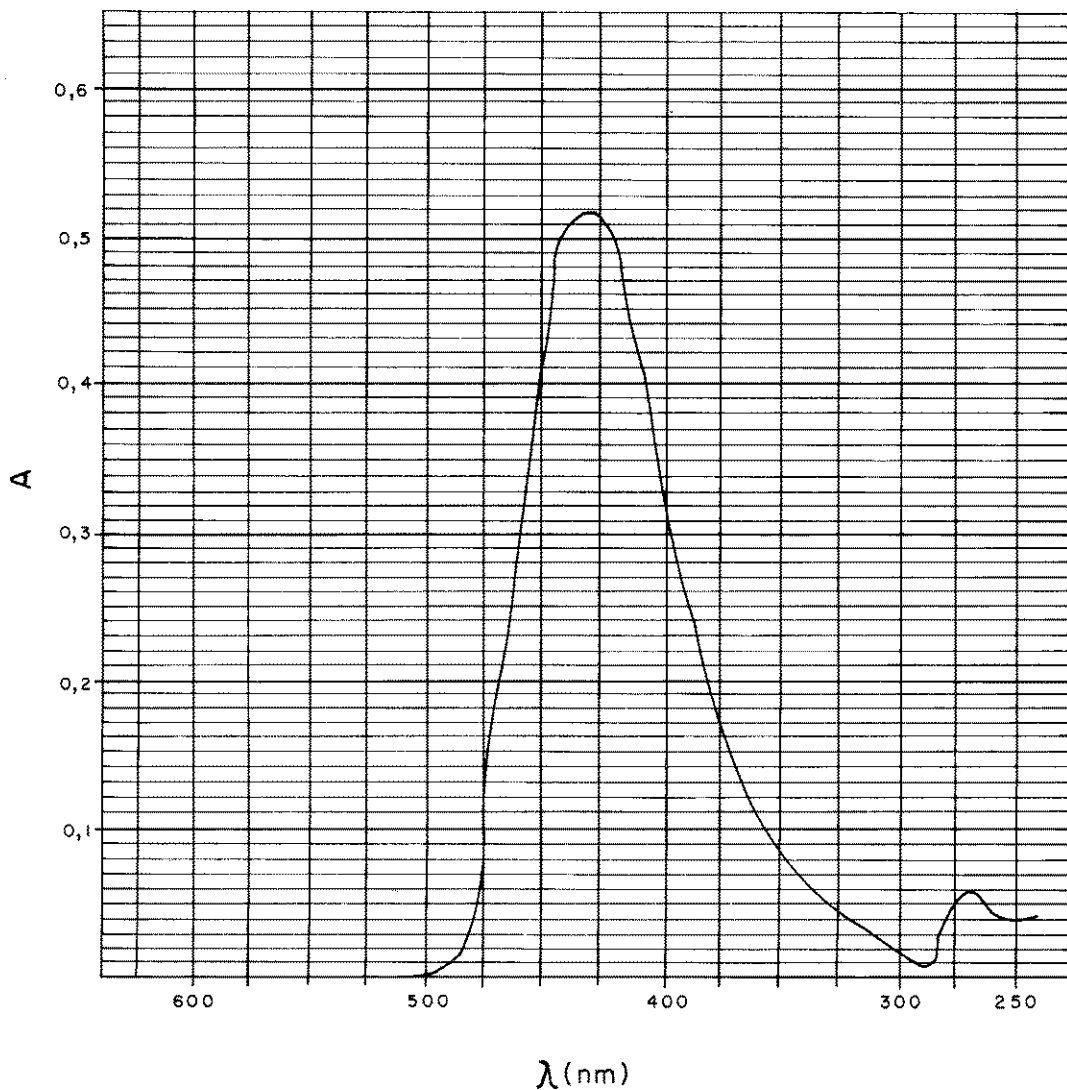


FIGURA 2 — Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta e visível do padrão curcumina. Solução: 0,0002% em etanol.

TABELA 2

Teores de curcumina, arsênico e chumbo nas amostras de corante cúrcuma

Amostra n.º	Curcumina %	Arsênico mg/kg (ppm)	Chumbo mg/kg (ppm)
14	4,50	0,11	0,26
15	8,66	0,10	0,27
16	10,00	0,49	0,57
17	0,25	ND *	ND
44	7,72	0,20	0,67
45	10,05	0,26	0,54

* ND = não detectado.

Corante cochonilha (carmim)

O espectro de absorção, nas regiões do ultravioleta e visível, do ácido carmínico (princípio do corante de cochonilha) pode ser visto na figura 3. As 9 amostras do corante de cochonilha analisadas apresentaram identidade com o padrão.

Os teores de ácido carmínico das amostras estão na tabela 3. As amostras com baixos teores de ácido carmínico, são as líquidas, isto é, tinturas de cochonilha, enquanto que as de altos teores deste ácido são pós e pasta que normalmente apresentam teores não abaixo de 42%.

Segundo a FAO/WHO³, os limites máximos de arsênico e de chumbo para este corante são de, respectivamente, 3 e 10 mg/kg. Nenhuma das amostras estudadas apresentou teores acima do permitido, como vemos na tabela 3. Os corantes artificiais não foram detectados em nenhuma destas amostras.

Corante vermelho de beterraba

Dentre as 10 amostras do corante vermelho de beterraba analisadas, as de n.ºs 31 e 34

não apresentaram características espectrofotométricas compatíveis com as do padrão, isto é, não apresentaram picos máximos característicos da betanina, o pigmento corante do vermelho de beterraba. Estas não-identidades também se verificaram para as duas amostras acima citadas, quando foi utilizado o método de cromatografia em camada delgada. Por sua vez, as amostras consideradas boas mostraram compatibilidade com o padrão, pelo mesmo método, apresentando manchas amarelas e Rf nitido de betanina.

Os teores de betanina encontrados nas amostras líquidas analisadas estavam todos abaixo dos produtos pela "FAO/WHO"³, que é de 1%, no mínimo (tabela 4). No caso de amostras em pó, o limite mínimo seria de 4%, calculado como betanina.

Os teores de arsênico e chumbo, como impurezas, estão todos dentro dos limites estabelecidos², que são respectivamente de 3 e 10 mg/kg (tabela 4).

TABELA 3

Teores de ácido carmínico, arsênico e chumbo nas amostras de corante cochonilha

Amostra n.º	Ácido carmínico %	Arsênico mg/kg (ppm)	Chumbo mg/kg (ppm)
18	50,14	0,07	0,40
19	1,38	0,02	2,51
20	46,35	0,02	2,55
21	1,84	ND *	0,26
22	0,97	ND	0,95
23	0,86	0,59	0,49
24	76,54	0,08	0,78
25	21,75	0,18	1,27
26	44,15	0,14	2,27

* ND = não detectado.

TABELA 4

Teores de betanina, arsênico e chumbo nas amostras de corante vermelho de beterraba

Amostra n.º	Betanina %	Arsênico mg/kg (ppm)	Chumbo mg/kg (ppm)
27	0,42	0,26	1,83
28	0,30	0,09	1,50
29	0,30	0,17	0,60
31	0,31	0,02	0,20
32	0,41	0,09	0,26
33	0,30	0,94	0,72
34	0,26	0,21	0,33
35	0,35	0,16	1,05
36	0,18	0,19	0,70
37	0,44	0,14	0,58

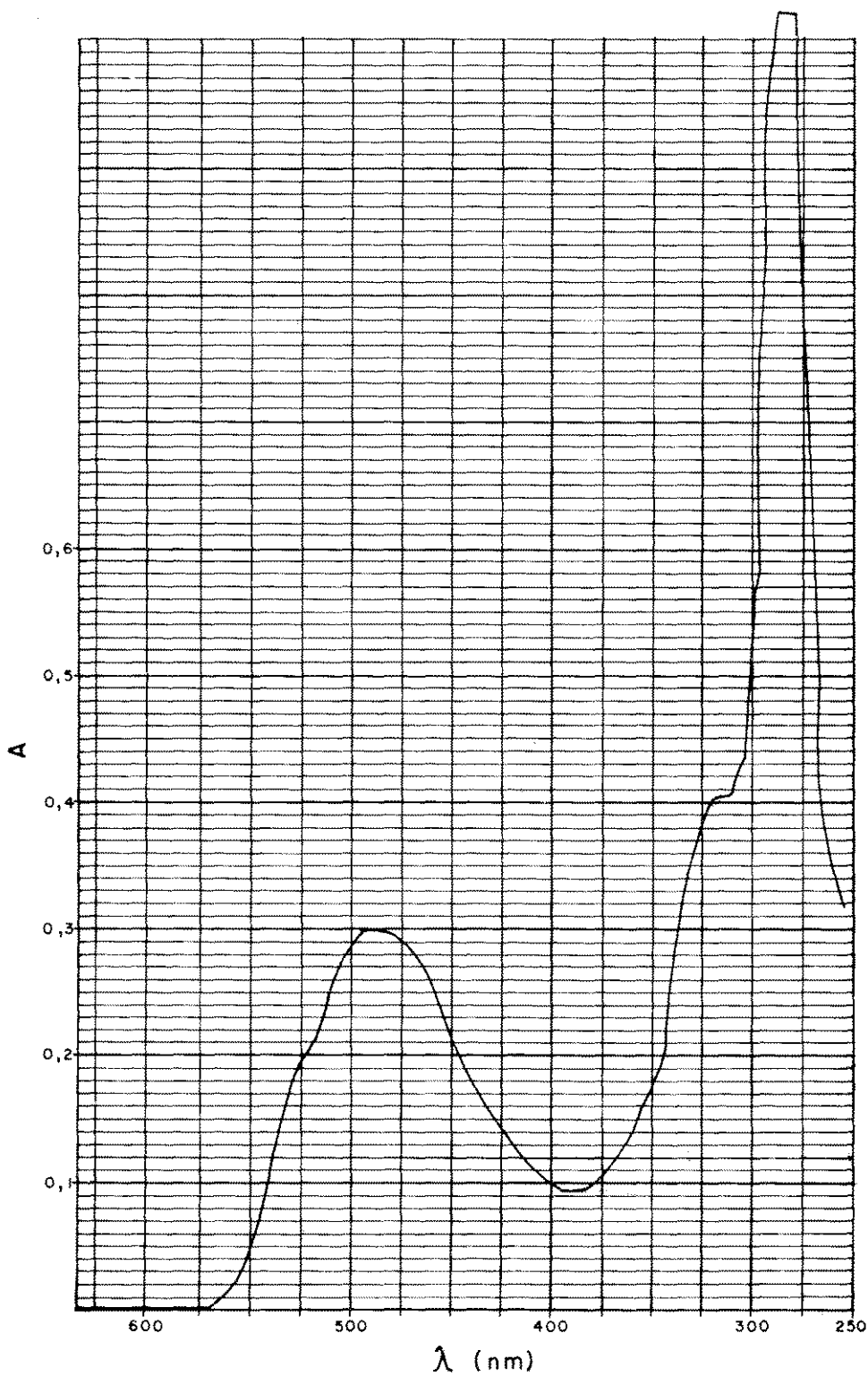


FIGURA 3 — Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta e visível do padrão de ácido carmínico. Solução: 0,003% em ácido clorídrico 0,06 N.

Nas amostras analisadas, apesar de os teores de betanina estarem abaixo do mínimo exigido³, não se apresentaram adulterados em relação à presença de corantes artificiais.

Corante clorofilina cúprica

Quatro amostras de clorofilina cúprica foram analisadas. Duas amostras, as de n.ºs 39 e 41, mostraram espectros compatíveis com absorção máxima a 405 nm, enquanto que outras duas, as de n.ºs 38 e 40, não mostraram tal identidade. Estes fatos podem ser explicados pelos altos teores de cobre livre ionizado encontrados (tabela 5), bem acima do estabelecido pela FAO/WHO, que é de 200 mg/kg (ppm). Estes teores indicam que o processo de fabricação do referido corante não foi bem realizado, isto é, a substituição do átomo de magnésio da clorofilina nativa por átomo de cobre, na formação da clorofilina cúprica, não foi total. Esta substituição é interessante pois o corante clorofilina cúprica é muito mais estável que o pigmento de clorofila no vegetal.

A tabela 5 mostra os teores de arsênico e chumbo encontrados, bem abaixo dos estabelecidos pela "FAO/WHO"³, que são de 3 e 10 mg/kg.

Não se verificaram corantes artificiais nas amostras do corante clorofilina cúprica.

Corante antocianinas de casca de uva

Todas as quatro amostras de antocianinas analisadas mostraram absorvência máxima em torno de 525 nm, característica destes corantes. A quantificação do teor de antocianinas, que se traduz pela intensidade da cor, é mostrada na tabela 6.

Os valores de arsênico e chumbo encontrados nas amostras estudadas são apresentados na tabela 6; todos estão dentro dos limites estabelecidos pela "FAO/WHO", que são de 3 e 10 mg/kg, respectivamente³.

Neste corante natural também foi pesquisada a presença de corantes artificiais, não tendo sido estes encontrados em nenhuma das amostras analisadas.

TABELA 5

Teores de cobre livre ionizado, arsênico e chumbo nas amostras de corante clorofilina cúprica

Amostra n.º	Cobre livre ionizado %	Arsênico mg/kg (ppm)	Chumbo mg/kg (ppm)
38	1.000 — 2.000	ND *	0,65
39	abaixo de 200	ND	0,65
40	400 — 1.000	0,03	0,24
41	abaixo de 200	0,54	ND

* ND = não detectado.

TABELA 6

Valores de cor e teores de arsênico e chumbo nas amostras de corante antocianinas de casca de uva

Amostra n.º	Intensidade de cor *	Arsênico mg/kg (ppm)	Chumbo mg/kg (ppm)
30	2,51	0,09	0,80
42	52,30	ND	1,29
43	12,76	ND	0,63
50	7,85	0,12	0,84

* Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives².

CONCLUSÕES

Os dados obtidos nas condições do presente trabalho permitem concluir que:

- Entre as 17 amostras de urucum analisadas, 6 mostraram identidade com o padrão estabelecido pela FAO/WHO².
- Quanto aos teores de arsênico e chumbo, todas as amostras estavam dentro dos limites estabelecidos pela FAO/WHO, variando desde um mínimo de não-deteção até o máximo de 0,94 mg/kg para o arsênico, e um mínimo, também, de não-deteção até o máximo de 2,55 mg/kg para o chumbo.

- Duas amostras do corante cúrcuma revelaram presença de cromatos, como adulterantes das mesmas.
- Todas as 10 amostras do corante vermelho de beterraba, em solução, analisadas mostraram teor de pureza abaixo do estabelecido pela "FAO/WHO", que é de 1%.
- Teores elevados da impureza de cobre livre ionizado, nos corantes de clorofilina cúprica, bem acima do limite máximo de 200 mg/kg (ppm)², foram encontrados em duas amostras.

Há necessidade urgente no estabelecimento de Normas de Identidade e Qualidade, oficiais, para o controle dos corantes naturais permitidos pela legislação brasileira.

RIALAG/605

YABIKU, H.Y.; TAKAHASHI, M.Y.; CARUSO, M.S.F. & MENEZES, C.A.S. — A contribution to the method for controlling natural dyes for foods. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 46(1/2):11-18, 1986.

ABSTRACT: A total of 50 samples of natural dyes for use in Brazil products were tested regarding their meeting the requirements set by the FAO/WHO Norms of Identity and Quality. The samples tested included 17 samples of bija (*Bixa orellana*), 6 of saffron 9 of cochineal, 10 of beet red, 4 of anthocyanin from grape shell, and 4 samples of cupric chlorophyllin. Absorption spectra in the visible and ultraviolet regions were obtained for each sample. Besides, impurities such as arsenic, lead, and artificial dyes were searched for. Only 30 of the 50 samples complied with the requirements of the FAO/WHO Norms as well as those set by a Brazilian Group for the Study of Natural Dyes for Foods.

DESCRIPTORS: dyes (natural) for foods, quality control; bija (*Bixa orellana*), saffron, cochineal, beet red, grape shell anthocyanins, cupric chlorophyllin.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS — *Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. 13th ed. Washington, D.C., AOAC, 1980. p. 385-8.
2. JOINT FAO/WHO EXPERT COMMITTEE ON FOOD ADDITIVES, Rome, 1984. *Specifications for identity and purity of buffering agents, salts; emulsifiers, thickening agents, stabilizers; flavouring agents, food colours, sweetening agents and miscellaneous food additives*. Rome, FAO, 1982. p. 22. (FAO Food and Nutrition Paper, 25)
3. JOINT FAO/WHO EXPERT COMMITTEE ON FOOD ADDITIVES, Rome, 1984. *Specifications for identity and purity of food colours*. Rome, FAO, 1984. p. 23, 59, 63, 67, 87. (FAO Food and Nutrition Paper, 31/1).
4. KIGER, J.L. & KIGER, J.G. — Colorants naturels. In: GAUTIER, J.A. & MALANGEAU, P. — *Mises au point de chimie analytique organique-pharmaceutique et bromatologique*. 13^{eme} série: les colorants naturels et de synthèse a usage pharmaceutique et alimentaire. Paris, Masson, 1964. p. 97-205.
5. LARA, W.H.; SAKUMA, A.M.A. & YABIKU, H.Y. — Níveis de chumbo em alimentos infantis. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 42(1/2): 35-8, 1982.
6. MONOGRAFIAS de corantes naturais para fins alimentícios: padrões de identidade e qualidade. São Paulo, 1984. 33 p.
7. SÃO PAULO. Instituto Adolfo Lutz — *Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz*. v. 1: métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 3.^a ed. São Paulo, 1985. p. 107.
8. VETTORAZZI, G.U. — *Metodi di studio di additivi e residui tossici negli alimenti*. Milano, Ermes, 1980, p. 15-20.

Recebido para publicação em 23 de janeiro de 1986.