

Hodnotenie potravinárskych prírodných farbív

I. Antokyaníny z bazy čiernej *Sambucus nigra* na práškových nosičoch

TERÉZIA ŠINKOVÁ - MILAN KOVÁČ - ALENA ORAVKINOVÁ
- STANISLAV ŠILHÁR - MILAN SUHAJ - ELENA BELAJOVÁ

SÚHRN. Hodnotili sa fyzikálne vlastnosti nových potravinárskych farbív, vyvinutých v Biocentre Výskumného ústavu potravinárskeho. Farbivá sa podrobili sledovaniu v modelových roztokoch pri podmienkach predpokladaných aplikácií, pričom hlavná pozornosť sa sústredila na dynamiku zmien antokyanínových farbív. Výsledky ukázali, že pri vhodnom výbere práškového nosiča možno ovplyvniť farebný efekt roztokov. Najlepšie sa ako práškový nosič osvedčil inertný materiál - syloid.

V posledných rokoch prevláda vo svete tendencia náhrady syntetických farbív prírodnými, ktorých aplikácie do potravín sú však zložitejšie. Antokyanínové farbivá (antokyaníny, E 163) pripravené fyzikálnymi postupmi z rastlinných surovín sú schválenými potravinárskymi prísadami v SR i EÚ bez osobitného obmedzenia.

Charakteristika antokyanínov

Antokyaníny sú polyhydroxy- a polymetoxyderiváty 2-fenylbenzopyrýlia alebo flavýliových solí a patria do skupiny flavonoidov. V súčasnosti poznáme vyše 240 druhov antokyanínov, odlišujúcich sa navzájom štruktúrou. Medzi antokyaníny bazy čiernej patria napríklad cyanidín-3-galaktózid (idaeín), cyanidín-3-sambubiozid, cyanidín-3-sambubiozid-5-glukozid a ďalšie. Molekula antokyanínov sa skladá z aglykónu (antokyanidínu), ktorý je esterifikovaný jednou alebo viacerými molekulami sacharidu (glykozidu). Prírodné antokyaníny bývajú esterifikované sacharidmi v polohe 3 a 5. Glykozidickou zložkou sú monosacharidy, disacharidy, alebo trisacharidy, pričom najrozšírenejšia je glukóza. Molekula sacharidu môže byť acylovaná jednou alebo

Ing. Terezia Šinková, CSc., Ing. Milan Kováč, CSc., Ing. Alena Oravkinová,
Doc. Ing. Stanislav Šilhár, CSc., Ing. Milan Suhaj, CSc., Ing. Elena Belajová,
Výskumný ústav potravinársky, Priemyselná 4, 820 06 Bratislava.

viacerými molekulami organických kyselín (kyseliny p-kumárová, kávová, ferulová, p-hydroxybenzoová, malónová, octová, jantárová, oxalová, mliečna).

Stabilita antokyanínov

Stabilitu antokyanínov ovplyvňuje chemická štruktúra, pH prostredia, teplota, svetlo, prítomnosť kyslíka a kyseliny askorbovej, sacharidov, kovov, kopigmentov a enzýmov. Glykozidická zložka a prítomnosť acylových skupín zvyšujú stabilitu a rozpustnosť molekuly antokyanínu. Farbu v kyslom prostredí výrazne ovplyvňuje stupeň hydroxylácie kruhu B aglykónu. Pri vyššom stupni hydroxylácie sa stabilita znižuje a farbivo nadobúda modrý odtieň. Opačnú tendenciu vyvoláva metoxylácia jednej alebo viacerých hydroxylových skupín [1-4].

Antokyaníny výrazne menia farbu so zmenou pH prostredia, čo súvisí s ich štruktúrnou transformáciou [5]. Pôsobením vysokej teploty sa mení farba pri vzniku degradačných produktov [6-9]. Podobne svetlo pôsobí na antokyaníny negatívne, pričom miera pôsobenia závisí od ich štruktúry [10-11]. Synergický vplyv na degradáciu farbiva majú kyselina askorbová a kyslík [12]. Antokyaníny vytvárajú komplexy s niektorými kovovými iónmi, ktorých farba sa takisto mení v závislosti od pH prostredia, komplexy však bývajú stabilnejšie [13]. Veľmi nízke koncentrácie oxidu siričitého pôsobia na niektoré antokyaníny stabilizujúco v dôsledku deaktivácie väzby aglykónu a glykozidu, čím sa blokuje hydrolýza a následná degradácia molekuly [14]. Prítomnosť sacharidov urýchľuje degradáciu antokyanínov, ktorá prebieha ako reakcia 1. poriadku [15-17].

Antokyaníny reagujú s alkaloidmi, aminokyselinami, kyselinou benzoovou, kumarínom, kyselinou škoricovou a rozličnými flavýľiovými zložkami. Pri reakciách dochádza k vytvoreniu tzv. intermolekulových, prípadne stabilnejších intramolekulových kopigmentov a k zmene farby z červenej na modrú. Podobne môže dochádzať ku kondenzačným reakciám, ktorých výsledkom sú hnedé polyméry [18]. Niektoré enzýmy spôsobujú hydrolýzu antokyanínov pri vzniku produktov, ktoré môžu ďalej reagovať so zložkami prítomnými v prostredí (napr. bielkovinami alebo aminokyselinami) a vytvárať hnedé polyméry [19, 37-46].

Metódy stanovenia antokyanínov

Pri hodnotení farebných roztokov sa najčastejšie využíva spektrometria vo viditeľnej a ultrafialovej oblasti spektra. Absorpčné charakteristiky závisia od hodnoty pH, prítomnosti a polohy acylovanej skupiny, polarita rozpúšťadla a od prítomnosti tzv. auxochrómov (skupín s voľnými elektrónovými párami, t.j. -OH, -SH, -NH₂, halogény), ktoré pôsobia stabilizujúco. Jednotlivé štruktúrne odchýlky antokyanínov sa prejavujú posunmi absorpčných maxím, pričom tieto sú v jednotlivých prípadoch presne definované [20, 21]. Podľa obsahu interferujúcich zložiek v roztokoch možno využiť priame (odčítacie) metódy, alebo diferenciálne metódy [47, 48].

Jednoduché stanovenie farby na základe pomeru absorbancií pri dvoch vlnových dĺžkach vychádza z poznatku, že hromadením hnedých degradačných produktov sa zvyšuje ich absorbanca v oblasti medzi 400 a 440 nm a zároveň sa znižuje absorbanca pri vlnovej dĺžke absorpčného maxima antokyanínov [22]. Rozliční autori pri sledovaní stupňa degradácie antokyanínov v prírodných šťavách využívali pomery absorbancií pri nasledujúcich vlnových dĺžkach (nm): 440/500 (jahodová šťava) [23], 520/430 (čučoriedkové víno) [24], 515/415 (brusnicová šťava) [25], 515/340 (hroznové víno) [26], 420/520 (hroznové víno) [28], 520/420 (hroznová šťava) [27].

Stabilitu farbív možno hodnotiť podľa absorbancie pred a po degradácii farbiva, alebo pred a po opracovaní farbiva rozličnými chemikáliami (siričitan sodný, peroxid vodíka a i.) [22]. Takto možno stanovovať farbivá vo vínach, kde sa po opracovaní s disiričitanom sleduje koncentrácia komplexu tanínu s farbivom ako súčet absorbancií pri 420 a 520 nm [29, 30]. Orientačne sa dá stabilita antokyanínov hodnotiť aj podľa rozdielu absorbancií pri rozličných hodnotách pH (diferenciálna metóda), pričom sa vyjadruje tzv. degradačný index (DI) [22].

Obsah antokyanínov v purifikovaných farbivách možno stanoviť na základe koeficientu absorbancie, ktorý je definovaný ako absorbanca 1 % roztoku meraného v 1 cm kyvete pri špecifickej vlnovej dĺžke, príp. molárneho koeficientu absorbancie [1]. Antokyaníny sa vyskytujú zväčša ako zložité zmesi, preto tieto koeficienty nie sú vždy známe, pre antokyaníny z jednotlivých zdrojov sa však navrhli konkrétne hodnoty, ktoré sú publikované [31-33].

Široko využívaná metóda na dôkaz a stanovenie antokyanínov je kvapalinová chromatografia (HPLC). Na separáciu sa používajú najmä kolóny s reverznou fázou C₆ a C₁₈, pri postupoch izokratickej i gradientovej elúcie [20-36]. Spôsob extrakcie a úpravy vzorky pred vlastnou analýzou závisí od typu vzorky, pričom treba dbať na to, aby počas zakoncentrovania farbiva nedošlo k jeho degradácii [35, 49-52]. Metóda je citlivá aj na nízke koncentrácie farbív.

Experimentálna časť

Materiál

Koncentráty farbív zo šťavy a výliskov bazy čiernej (*Sambucus nigra*), pripravené v Biocentre VÚP patentovaným postupom (PV 2086-92) v práškovej forme, sušením v prúde horúceho vzduchu na jednotlivých nosičoch ako uvádza tabuľka 1. Základné charakteristiky vzoriek farbív uvádza tabuľka 2.

Sylolid je obchodné označenie amorfného oxidu kremičitého, ktorý vyrába firma W. R. Grace Co., Švédsko.

Prístroje

- 1) Spektrofotometer SPECORD M 40, výr. C. Zeiss, Jena, NDR
- 2) pH meter OP-208/1, výr. Radelkis, MLR

Tabuľka 1. Vzorky farbív z bazy čiernej.
Table 1. Samples of dye from elder-berry.

Č.VZORKY ¹	PÔVOD ²	PRÁŠKOVÝ NOSIČ ³
1	výlisky	škrob + sušené mlieko
2	výlisky	sušené mlieko
3	výlisky	syloid
4	šťava	syloid + sušené mlieko
5	šťava	syloid

1 - sample No, 2 - origin, 3 - powder carrying agent.

Tabuľka 2. Základná charakteristika práškových farbív (BC Modra, 1993).
Table 2. Basic characteristics of powder dyes (BC Modra, 1993).

Vzorka ¹	Sušina ² (105 °C)	Redukujúce sacharidy v sušine ³ [1]	Titračná kyslosť vzorky ⁴ [2]	Antokyánové farbivá ⁵ [3]	
				vo vzorke ⁶	v sušine ⁷
			[g/kg]		
1	939,8	197	22,9	5,3	5,6
2	919,9	305	29,4	4,9	5,3
3	906,0	108	84,8	14,1	15,5
4	894,8	243	35,9	7,7	8,6
5	861,4	151	39,1	11,8	13,7

1 - sample, 2 - dry matter (150 °C), 3 - reducing saccharides in dry matter,
4 - titration acidity of sample, 5 - anthokyanes dyes, 6 - in sample, 7 - in dry matter.

Metodika hodnotenia farbív

Vychádzajúc zo základných charakteristík pripravených farbív sa na ďalšie sledovanie zvolili vzorky č. 2 a 3, ktoré sa podrobili sledovaniu stability v roztokoch (pri predpokladaných podmienkach potravinárskych aplikácií). Z každej vzorky sa pripravili dve sady šiestich roztokov v rozsahu pH od 3,5 do 7,5 (spolu 24 roztokov) pomocou monohydrátu kyseliny citrónovej ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) s koncentráciou $c=0,1$ mol/l a dodekahydrátu hydrogénfosforečnanu disodného ($Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$) s koncentráciou $c=0,2$ mol/l. Východisková koncentrácia farbív v roztokoch sa upravila tak, aby sa dosiahla podobná intenzita sfarbenia, t.j. v prípade farbiva z bazových výliskov na sušenom mlieku 2000 mg v 250 ml roztoku a v prípade farbiva z bazových výliskov na syloide 500 mg práškového farbiva v 250 ml roztoku.

Jedna sada roztokov z každej vzorky sa podrobila 30-minútovému zohrevu pri 65 °C (vzorky 2a a 3a), druhá sada zostala neošetrená (vzorky 2 a 3). Vzorky

sa uzavreli do polyetylénových fliaš s objemom 250 ml a nechali voľne uložené pri laboratórnych podmienkach po dobu 22, resp. 25 dní, kým nedošlo k ich zreteľnému samovoľnému znehodnoteniu.

Vo východiskových vzorkách sa zmerali absorpčné čiary vo viditeľnej oblasti, aby sa upresnili hodnoty vlnových dĺžok ich maximálnych absorbancií. Keďže sa antokyaníny pri vyšších hodnotách pH menia na bezfarebnú karbinolovú formu (pseudobázu), spektrá východiskových roztokov s vyšším pH nevykazovali maximum. Preto sa ďalšie merania pre tieto roztoky uskutočňovali pri vlnových dĺžkach absorpčných maxím, zistených pre roztoky s nižším pH. Vzhľadom na charakter vzoriek sa tieto vždy tesne pred meraním odstreďovali (8 minút pri frekvencii otáčok $83,3 \text{ s}^{-1}$).

Po dobu pokusu sa vizuálne hodnotila farba roztokov, sledoval sa hodnoty obsah redukujúcich sacharidov a absorbancia. Na záver pokusu sa opätovne premerali hodnoty pH a absorpčné čiary roztokov.

Výsledky a diskusia

Hodnoty posunu vlnových dĺžok maximálnych absorbancií sledovaných roztokov uvádza tabuľka 3.

V tabuľkách 4. a 5. sú uvedené východiskové a konečné hodnoty redukujúcich sacharidov. Tendenciu zmien hodnôt pH sledovaných roztokov farbív uvádza tabuľka 6.

Zmeny absorbancií roztokov farbív v závislosti od času uskladnenia pri rozličných hodnotách pH prostredia znázorňujú obrázky 1, 2, 3 a 4.

Východiskové charakteristiky práškových farbív

Ukázalo sa, že množstvo farbív zachytených na práškovom nosiči, významne závisí od druhu nosiča. Pri danom spôsobe prípravy sa najmenej farbív viazalo na sušené mlieko (v prepočte na sušinu $5,3 \text{ g/kg}$), podobne sa prejavila aj zmes sušeného mlieka so škrobom, naproti tomu približne

Tabuľka 3. Zmeny vlnových dĺžok maximálnych absorbancií roztokov.
Table 3. Wavelength changes of solution maximum absorbances.

Vzorka ¹	Vlnová dĺžka ² [nm]		Posun ⁵ [nm]
	východisková ³	konečná ⁴	
2	520,5	521,6	+ 1,1
2a	520,5	519,5	- 1,0
3	516,2	515,2	- 1,0
3a	516,2	514,1	- 2,1

1 - sample, 2 - wavelength (nm), 3 - starting, 4 - final, 5 - shift.

Tabuľka 4. Zmeny redukujúcich sacharidov, vyjadrené ako obsah glukózy (mg/l) v čerstvo pripravenom (vzorka 2) a tepelne ošetrovanom roztoku (vzorka 2a).

Table 4. Changes of reducing saccharides expressed as a glucose content (mg/l) in fresh solution (sample 2) and thermally treated solution (sample 2a).

pH	Redukujúce sacharidy ¹		Úbytok ⁴ [%]
	východiskové ²	konečné ³	
VZORKA 2			
3,5	19,8	17,9	10
4,0	19,8	17,9	10
4,5	19,5	6,3	68
5,0	19,5	4,4	77
6,0	17,6	2,4	86
7,5	18,9	2,6	86
VZORKA 2a			
3,5	20,2	19,2	5
4,0	20,2	17,2	15
4,5	20,5	17,2	16
5,0	20,5	19,2	6
6,0	17,2	2,6	85
7,5	19,5	1,9	90

1 - reducing saccharides, 2 - starting, 3 - final, 4 - loss.

Tabuľka 5. Zmeny redukujúcich sacharidov, vyjadrené ako obsah glukózy (mg/l) v čerstvo pripravenom (vzorka 3) a tepelne ošetrovanom roztoku (vzorka 3a).

Table 5. Changes of reducing saccharides expressed as a glucose content (mg/l) in fresh solution (sample 3) and thermally treated solution (sample 3a).

pH	Redukujúce sacharidy ¹		Úbytok ⁴ [%]
	východiskové ²	konečné ³	
VZORKA 3			
3,5	1,9	1,8	9
4,0	1,6	1,3	21
4,5	2,1	1,6	25
5,0	1,9	1,9	0
6,0	1,7	1,5	10
7,5	2,4	2,0	15
VZORKA 3a			
3,5	2,9	0,8	72
4,0	2,0	1,3	39
4,5	2,4	1,5	38
5,0	1,8	1,7	5
6,0	2,3	2,3	1
7,5	1,6	1,6	1

1 - reducing saccharides, 2 - starting, 3 - final, 4 - loss.

Tabuľka 6. Zmeny hodnôt pH roztokov farbív.

Table 6. pH value changes of dye solutions.

pH		pH	
pred uskladnením ¹	po uskladnení ²	pred uskladnením ¹	po uskladnení ²
VZORKA 2		VZORKA 2a	
3,54	3,71	3,50	3,57
3,99	4,29	4,03	4,08
4,47	4,35	4,48	4,57
4,98	6,15	5,00	5,07
5,98	6,52	5,96	6,04
7,54	6,99	7,55	6,98
VZORKA 3		VZORKA 3a	
3,56	3,72	3,51	3,69
3,99	4,22	3,98	4,13
4,46	4,80	4,45	4,59
4,95	5,59	4,99	5,24
5,96	6,62	5,99	6,15
7,51	7,37	7,52	7,32

1 - before storage, 2 - after storage.

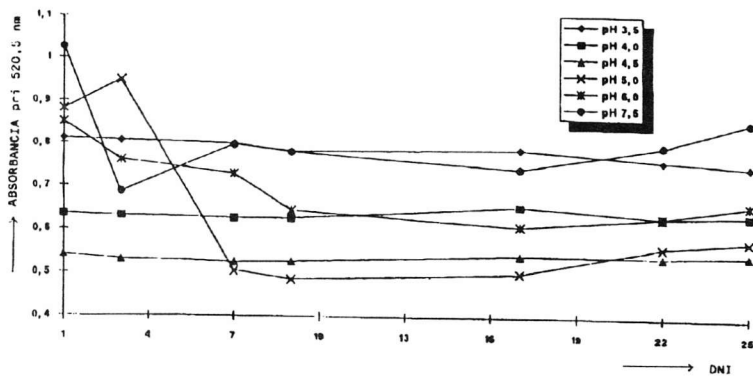
3-násobné množstvo farbív sa zachytilo na syloide. Po skombinovaní syloidu so sušeným mliekom sa množstvo adsorbovaných farbív na práškovom nosiči znížilo.

Vysoký obsah sušiny vo vzorke farbiva z bazových výliskov na syloide (vyše 900 g/kg) dáva predpoklad menšej mikrobiálnej kontaminácie materiálu, teda i lepšej údržnosti. Výrazne nízky obsah redukujúcich sacharidov v sušine v porovnaní s ostatnými vzorkami (108 g/kg) je predpokladom menšej pravdepodobnosti Maillardových reakcií a teda i nežiadúcich farebných zmien. Vysoká kyslosť farbiva spôsobuje priaznivý chuťový efekt, ak sa využije vo vhodnom výrobkovom sortimente. Jednoznačnou výhodou prípravku je vysoký obsah účinnej farebnej zložky, ktorý je približne 3-krát vyšší ako v prípade rovnakého druhu farbiva, naneseného na sušenom mlieku.

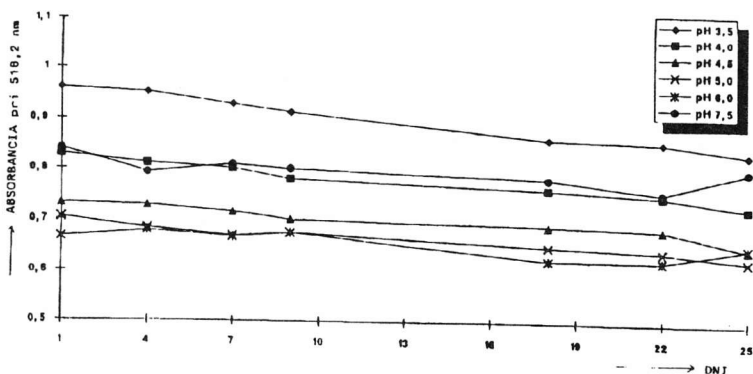
Sledovanie stability farbív v roztokoch

Vzorky farbív na syloide sa vyznačovali vyššou kyslosťou ako vzorky obsahujúce sušené mlieko, ktoré kyslosť čiastočne neutralizovalo. Vzhľadom na charakter výrobkov, kde sa predpokladajú aplikácie preparátov je ich prirodzená kyslá chuť vhodná.

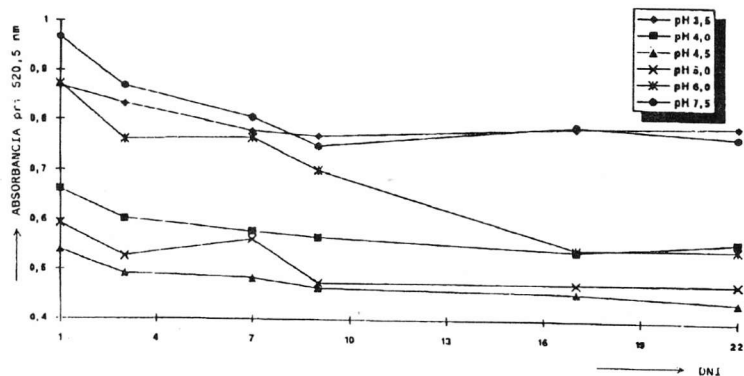
Hodnoty pH roztokov farbív sa počas uskladnenia mierne zmenili. Tendencia zmien bola podobná pre vzorky so syloidom i sušeným mliekom. V oblasti pH 3,5 až 6,0 sa kyslosť roztokov po uskladnení mierne znížila, v oblasti okolo



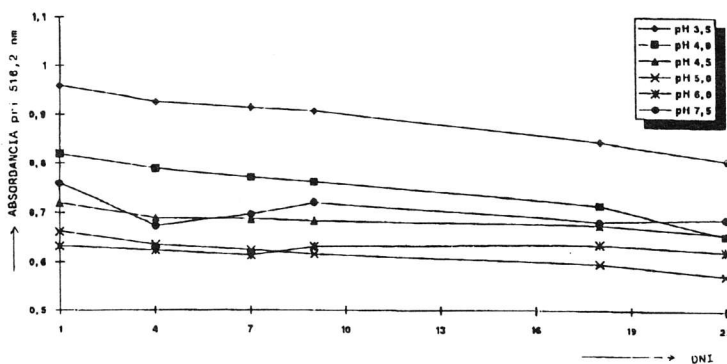
Obr. 1. Zmeny hodnôt absorbancií pri uskladnení vzorky 2.
Fig. 1. Absorbance value changes during storage of sample 2.



Obr. 2. Zmeny hodnôt absorbancií pri uskladnení vzorky 3.
Fig. 2. Absorbance value changes during storage of sample 3.



Obr. 3. Zmeny hodnôt absorbancií pri uskladnení vzorky 2a.
Fig. 3. Absorbance value changes during storage of sample 2a.



Obr. 4. Zmeny hodnôt absorbancií pri uskladnení vzorky 3a.
Fig. 4. Absorbance value changes during storage of sample 3a.

pH 7,5 sa kyslosť všetkých roztokov zvýšila. V prípade roztokov so sušeným mliekom bol pokles pH výraznejší ako v prípade inertného nosiča, čo možno vysvetliť prirodzenými biochemickými procesmi prebiehajúcimi v roztokoch pri laboratórnej teplote.

V súlade s poznatkami o transformácii jednotlivých foriem antokyanínov vplyvom zmeny pH prostredia (t.j. chinoidná anhydrobáza modrej farby pri pH 5 až 7, bezfarebná karbinolová pseudobáza pri pH 4 až 5, prechádzajúca v tautomérskej rovnováhe pri rovnakých podmienkach na bezfarebný chalkón a flavýliový kation červené farby pri pH 1 až 3) sa prejavila zmena priebehu absorpčných čiar roztokov jednotlivých vzoriek farbív. Pri potravinárskych aplikáciách je nevyhnutné uvedomiť si túto vlastnosť prírodných farbív, pretože už malé zmeny prostredia sa výrazne prejavujú zmenou farebného efektu.

Pri vizuálnom hodnotení mali čerstvo pripravené roztoky červenú farbu (pH 3,5), ktorá strácala na intenzite pri pH 4,5 až 5 a menila sa na šedočervenú (vzorka 2), resp. šedofialovú (vzorka 3) pri pH 6 až 7,5. Vzhľad roztokov vzorky 2 (so sušeným mliekom) negatívne ovplyvnil zákal a vyvločkovaná zrazenina bielkovín. Po tepelnom ošetrovaní roztoky zmenili farbu najmä v oblasti vyšších hodnôt pH. Pri oboch typoch vzoriek boli roztoky v oblasti pH 6,0 až 7,5 šedohnedé až žltohnedé.

Pri hodnotení závislosti absorbancie roztokov od pH prostredia sa prejavila zreteľne nižšia farebnosť roztokov v oblasti približne medzi pH 4 až 6,5 s prechodom do výraznejšieho (modrého) sfarbenia v rozmedzí pH 6,5 a 7,5 a do výraznejšieho (červeného) sfarbenia v oblasti hodnôt pH nižších ako 4.

Obsah redukujúcich sacharidov bol zreteľne vyšší vo východiskových vzorkách farbiva v kombinácii so sušeným mliekom (asi 10-násobný pri porovnaní so vzorkami na syloide). Počas pokusu došlo k úbytku redukujúcich sacharidov v roztokoch, pričom vo vzorke so sušeným mliekom išlo najmä v oblasti hodnôt pH 6 až 7,5 o výrazné rozdiely (85 - 90 % úbytok).

Pri uskladnení vzorky 3 (syloidový nosič) nedošlo k výrazným zmenám farebnosti roztokov. Vzorka 2 vykazovala pomerne veľké rozdiely farebnosti,

pričom tieto boli zvlášť výrazné pri vyšších hodnotách pH prostredia a len málo výrazné v oblasti pH cca od 3,5 do 4,5. Obsah redukujúcich sacharidov vo všetkých roztokoch poklesol, zmeny však boli oveľa významnejšie v roztokoch obsahujúcich sušené mlieko, preto aj zmeny farebnosti, ktoré sa prejavili aj čiastočne odlišným priebehom absorpčných čiar, možno vysvetliť prebiehajúcimi Maillardovými reakciami. Tiež posun absorpčných maxím sledovaných vzoriek po uskladnení bol v prípade rozdielnych práškových nosičov odlišný, čo jednoznačne svedčí o tom, že druh nosiča významne ovplyvňuje farebný efekt.

Súhrnne možno konštatovať, že pri hodnotení práškových nosičov použitých na fixáciu antokyánových farbív sa ako najvhodnejší javil syloid, ktorý zabezpečil asi dvoj- až trojnásobnú farbiacu mohutnosť prípravku pri porovnaní s rovnakým množstvom prípravkov na iných nosičoch (približne 12 až 15 g antokyánových farbív v 1 kg). Vizuálne hodnotenie roztokov ako aj sledovanie hodnôt absorbancií pri vlnových dĺžkach absorpčných maxím a obsahu redukujúcich sacharidov ukázalo, že stabilita roztokov farbív fixovaných na syloide je oveľa lepšia pri porovnaní s roztokmi farbív fixovanými na sušenom mlieku.

Záver

Syloid (ako inertný práškový nosič) je na zakotvenie antokyánových farbív vhodnejší ako klasické potravinárske suroviny (škrob, sušené mlieko). Výsledky dokázali, že roztoky farbív so syloidom sú tiež stabilnejšie ako roztoky farbív fixovaných na sušenom mlieku. Prostredie (pH, teplota, enzýmy, ostatné prítomné zložky, doba uskladnenia a i.) spolupôsobí na farebný efekt, preto podmienky aplikácií antokyánových farbív do konkrétnych výrobkov treba vopred optimalizovať modelovými pokusmi.

Literatúra

1. FRANCIS, F.J.: Crit. Rev. Food Sci. Nutr., 28, 1989, s.273.
2. HRAZDINA, G. - BORZELL, A.J. - ROBINSON, W.B.: Am. J. Enol. Vitic., 21, 1970, s.201.
3. TIMBERLAKE, C.G. - BRIDLE, P.: J. Sci. Food Agric., 18, 1967, s.473.
4. TIMBERLAKE, C.G. - BRIDLE, P.: Chem. Ind., 43, 1968, s.1487.
5. BROUILLARD, R. - DELAPORTE, B.: J. Am. Chem. Soc., 99, 1977, s.8461.
6. BROUILLARD, R.: Chemical Structure of Anthocyanins. In: Anthocyanins as Food Colors, (P. Markakis, ed.), 1. ed., Academic Press, New York, 1982.
7. MESCHTER, E.E.: J. Agri. Food Chem., 1, 1953, s.574.
8. KEITH, E.S. - POWERS, J.J.: J. Agric. Food Chem., 13, 1965, s.577.
9. WROLSTADT, R.E. - PUTMAN, T.P. - VARSELRELD, G.W.: J. Food Sci., 35, 1970, s.448.
10. Anon.: Prevention of Discoloration of Anthocyanin. Food Coloring Agents, Japanese Patent 81.035.968, 1981.

11. SWEENEY, J.G. - WILKINSON, M.M. - IACOBUCCHI, G.A.: *J. Agric. Food Chem.*, 29, 1981, s.563.
12. MARKAKIS, P. - LIVIGSTON, G.E. - FELLERS, C.R.: *Food Res.*, 22, 1957, s.117.
13. ASEN, S. - NORRIS, K.H. - STEWART, R.N.: *Phytochem.*, 8, 1969, s.653.
14. ADAMS, J.B.: *Food Manuf.*, 41, 1973, s.19.
15. KURATA, T. - SAKURAI, Y.: *Agric. Biol. Chem.*, 31, 1967, s.170.
16. STARR, M.S. - FRANCIS, F.J.: *Food Technol.*, 22, 1968, s.91.
17. TINSLEY, I.J. - BOCKAIN, A.H.: *Food Res.*, 25, 1960, s.161.
18. ASEN, S. - STEWART, R.N. - NORRIS, K.H.: *Phytochem.*, 11, 1972, s.1139.
19. PENG, C.Y. - MARKAKIS, P.: *Nature*, 199, 1963, s.597.
20. GROSS, J.: *Pigments in Fruits*. Academic Press, 1.ed., London, 1987.
21. FRANCIS, F.J.: *Analysis of Anthocyanins. Anthocyanins as Food Colors*, (P.Markaris, ed.), Academic Press, New York 1982.
22. FULEKI, T. - FRANCIS, F.J.: *J. Food Sci.*, 33, 1968, s.78.
23. LUNKTON, A.C. - CHICKESTER, C.O. - MCKINNEY, G.: *Food Technol.*, 10, 1957, s.427.
24. FULEKI, T.: *Food Technol.*, 19, 1965, s.1287.
25. FRANCIS, F.J. - SERADIO, G.J.: *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.*, 83, 1963, s.406.
26. YANG, H.Y. - WIEGAND, E.H.: *Fruit Prod. J.*, 29, 1950, s.138.
27. PONTING, J.D. - SAKSHUCK, D.W. - BREKKE, J.E.: *Food Res.*, 25, 1960, s.471.
28. RIBEREAU-GAYON, P.: *Annales de Physiologie Vegetale*, Paris 1964.
29. SOMERS, T.S.: *Food Technol. Inst. Aust.*, 24, 1972, s.10.
30. SOMERS, T.S. - EVANS, M.E.: *J. Sci. Food Agric.*, 38, 1979, s.279.
31. NIKETIC, G.K. - HRAZDINA, G.: *Lebensm. Wissensch. Technol.*, 5, 1972, s.163.
32. METIVIER, R.P. - FRANCIS, F.J. - CLYDESDALE, F.M.: *J. Food Sci.*, 45, 1980, s.1099.
33. ZAPSALIS, C. - FRANCIS, F.J.: *J. Food Sci.*, 30, 1965, s.396.
34. FULEKI, T. - FRANCIS, F.J.: *J. Food Sci.*, 33, 1968, s.72.
35. SUMERE, C.Evan - CASTEELE, K. van de - LOOSE, R. de - HEURSEL, J.: *Biochemistry of Platan Phenolics*. Clarendon Press, Oxford 1985.
36. MACRAE, R.: *HPLC in Food Analysis*. Academic Press, Cambridge 1988.
37. FRANCIS, F.J.: *Trends in Food Sci. and Technology*, 3, 1992, s.27.
38. SAURE, M.C.: *Scientia Horticulturae*, 42, 1990, s.181.
39. POSPISIL, J. - GRABARIC, B.S. - LOVRIC, T.: *Monatsch. Brauwissenschaft*, 43, 1990, s.268.
40. CORMIER, F. - CREVIER, H.A. - CHI BAO DIO: *Canadian J. Botany*, 68, 1990, s.1822.
41. DO, C.B. - CORMIER, F.: *Plant Cell Reports*, 9, 1991, s.500.
42. GLÄSSGEN, W.E. - WRAY, V. - STRACK, D.: *Phytochemistry*, 31, 1992, s.1593.
43. MINIATI, E. - DAMIANI, P. - MAZZA, G.: *Italina J. Food Sci.*, 4, 1992, s.109.
44. WESCHE-EBELING, P. - MONTGOMERY, M.W.: *J. Food Sci.*, 55, 1990, s.731.
45. LOFTY, S. - FLEURIET, A.: *Plant Cell Reports*, 8, 1989, s.93.
46. RAYNAL, J. - MOUTOUNET, M.: *J. Agric. Food Chem.*, 37, 1989, s.1051.
47. SINGHA, S. - BAUGHER, T.A. - TOWNSED, E.C.: *J. Am. Soc. Hortic. Sci.*, 116, 1991, s.497.
48. DATZBERGER, K. - STEINER, I. - WASHUETTL, J.: *Z. Lebensm. Unters. Forschung*, 103, 1991, s.462.
49. DRDÁK, M. - DANČÍK, P. - KUBANSKÝ, J. - KAROVIČOVÁ, J.: *Bulletin PV*, 30, 1991, s.325.
50. GOIFFON, J.P. - BRUN, M. - BOURRIER, M.J.: *J. Chromatogr.*, 537, 1991, s.101.
51. CHANDRA, A. - NAIR, M.G. - IEZZONI, A.: *J. Agric. Food Chem.*, 40, 1992, s.967.
52. ROMMEL, A. - HEATHERBELL, D.A.: *J. Food Sci.*, 55, 1990, s.1011.

Do redakcie došlo 21.12.1995.

Evaluation of food natural dyes.
I. Anthocyanins of *Sambucus nigra* on powder carrying agent

TERÉZIA ŠINKOVÁ - MILAN KOVÁČ - ALENA ORAVKINOVÁ
- STANISLAV ŠILHÁR - MILAN SUHAJ - ELENA BELAJOVÁ

SUMMARY. Physical properties of new food dyes developed in Biocentre of Food Research Institute were evaluated. Dyes were tested in model solution in conditions of expected applications, while the main attention was paid to change dynamism of anthocyane dyes. The results have shown that the colour effect of solutions can be influenced by proper choice of a powder carrying agent. As the best powder carrying agent was proved an inert material - syloid.