



[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 56479

C (45) Patentti myönnetty 11 02 1980
Patent meddelat

(51) Kv.lk.*/Int.Cl.² A 23 L 1/275

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknings	2550/73
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	14.08.73
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	14.08.73
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	20.02.74
(44) Nähtäväksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.10.79
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	19.08.72
05.10.72 Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 38761/72, 45922/72	

(71) Beecham Group Limited, Beecham House, Great West Road, Brentford, Middlesex, Englanti-England(GB)

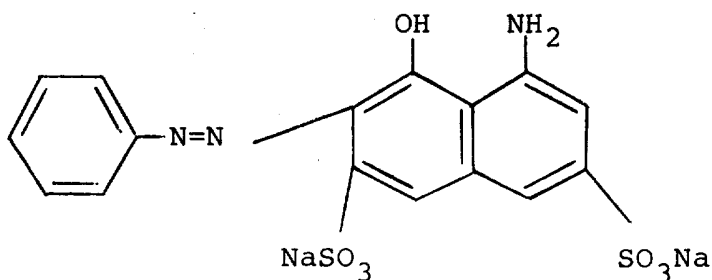
(72) Arthur Ernest Billington, Watford, Herts., Englanti-England(GB)

(74) Berggren Oy Ab

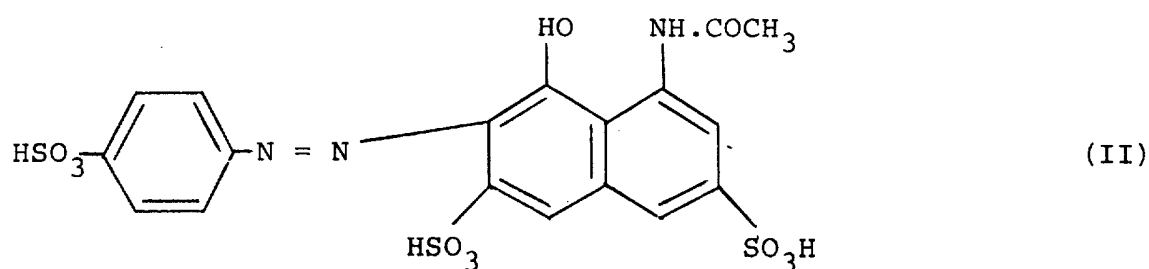
(54) Menetelmä elintarvikkeiden, etenkin virvoitusjuomien ja virvoitusjuomatiivisteiden värjäämiseksi - Förfarande för färgning av livsmedel, särskilt läskdrycker och läskdryckskoncentrat

Tämä keksintö koskee menetelmää elintarvikkeiden, etenkin happaman pH:n omaavien virvoitusjuomien ja virvoitusjuomatiivisteiden värjäämiseksi.

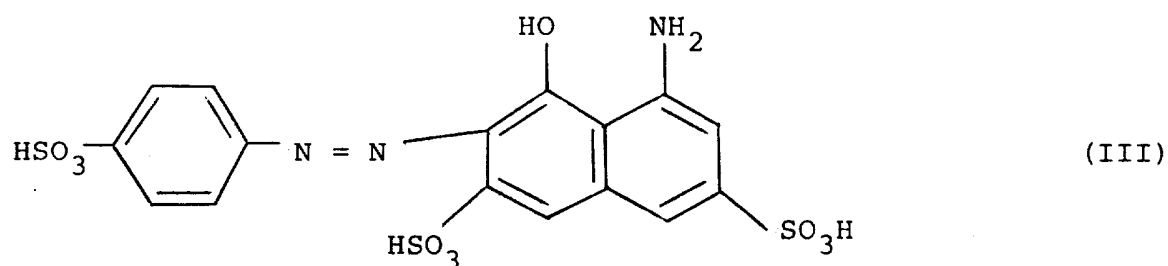
Värjäysaineena virvoitusjuomiin sisällytettäväksi sopivan yhdisteen on täytettävä kolme vaatimusta: sillä on oltava hyvä värjäysvoima; sen on oltava biologisesti hyväksyttävä; ja sen on oltava stabiili hedelmähappojen ja vahvojen pelkistävien aineiden, kuten rikkihapokkeen ja askorbiinihapon läsnäollessa, joita käytetään yleisesti tällaisissa valmisteissa. Eräs punainen väriaine, jota käytetään yleisesti virvoitusjuomien värjäykseen on väri-indeksin n:o 17200 (CI Food Red 12), joka tunnetaan yleisesti nimellä "Red 10B" ja joka on 8-amino-2-(fenyyliatso)-1-naftoli-3,6-disulfonihapon dinatriumsuola, jolla on kaava (I)



Eräs Red 10B-värin ei-toivottava piirre on kuitenkin se, että sen tiedetään aiheuttavan Heinz-aineiden määrän lisääntymistä verenkierrassa, kun sitä annetaan suurina väkevyyksinä koe-eläinten ruokavali-
on yhteydessä. Nämä ovat aineita, joita esiintyy veren vanhenevis-
sa punasoluissa. Tämän johdosta Red 10B-väri ei enää sovellu yleiseen
rajoittamattomaan käyttöön elintarvikkeissa. Punainen värjäysaine,
jonka ei ole osoitettu synnyttävän Heinz-aineita, esitetään englan-
tilaisessa patentissa n:o 1 270 656 ja se on 8-asetamido-2-(atsobent-
seeni-4-sulfonihappo)-1-naftoli-3,6-disulfonihappo, jolla on kaava
(II):



Vaikka yllä olevassa patentissa esitetään yhdisteen II käyttöä useis-
sa eri elintarvikkeissa, se koskee erityisesti makkaralihojen värjä-
ystä. Vaikka se on stabiili makkaralihavalmisteissa, olemme kuitenkin
havainneet, että yhdiste (II) ei ole toivottava käytettäväksi virvoi-
tusjuomissa, kuten hedelmälikööreissä tai hiilihappojuomissa, koska
asetamidiryhmä on suhteellisen epästabiili happamissa olosuhteissa
(pH 3,0-3,5), joita tavataan tällaisissa tuotteissa; yhdiste hydro-
lysoituu yhdisteeksi, jolla on kaava (III):



ja joka on 8-amino-2-(atsobentseeni-4-sulfonihappo)-1-naftoli-3,6-
disulfonihappo.

Yhdistettä (III) on aikaisemmin käytetty kemiallisena reagenssina
(ks. R Oda ja R. Bada, Kogyo Kagaku Zasshi 65 294 (1962); Chemical
Abstracts 58 1450 C (1963) ja samantapaisia yhdisteitä esitetään eng-
lantilaisessa patentissa n:o 858 183 väriaineita tekstiiliaineiden
värjäämiseksi. Yhdistettä (III) ei kuitenkaan ole yhdistetty värjäys-
aineena elintarvikkeisiin. Nyt on havaittu, että yhdiste (III) on
oikeassa käytössään elintarvikkeiden ja etenkin virvoitusjuomien

värjäysaineena. Sillä on suurempi värjaysvoima kuin Red 10B-värillä ja sitä voidaan näin ollen käyttää pienempinä väkevyyksinä (painon mukaan) saman vaikutuksen aikaansaamiseen, mikä johtaa suurempaan turvallisuuteen käytettäessä sitä ravintoaineen lisäaineena. Sitä paitsi tämä yhdiste on stabiili happamissa olosuhteissa eikä synnytä Heinz-aineita vereen.

Keksinnön mukainen menetelmä on näin ollen tunnettu siitä, että värjäämiseen käytetään 8-amino-2-(atsobentseeni-4-sulfonihappo)-1-naftoli-3,6-disulfonihappoa tai sen syötävää suolaa. Mainittu yhdiste on saanut nimeksi "Red AB" ja siitä käytetään jäljempänä tässä selityksessä tätä nimitystä.

Red AB-väriä ja/tai sen suoloja voidaan käyttää värjäämään kaiken-tyyppisiä syötäviä aineita, jotka on tarkoitettu kulutukseen tai kosketukseen suun kanssa. Sopivia laimentimia ja kantoaineita, joita voidaan värjätä, ovat esim. virvoitusjuomat, kuten alkoholittomat juomat, hedelmälimonadit, viinit, virvoitusjuomatiivisteet, kuten siirapit, jauhetiivisteet tai tabletit; ruokavaliotyypiset ravintoaineet; jäätelöt, jäähdytetyt hedelmäjuomat ja jäädykkeet, jäämaitotuotteet; marenki; leivonnaiset, kuten munkit ja leivosten kuorutukset, siirapit, hillot ja mausteet, hedelmähyytelöjälkiruoat, kakukujauhoseokset, lihatuotteet.

Red AB-väri ja sen suolat ovat erityisen edullisia käytettäväiksi hiilihappopitoisten tai hiilihapottomien alkoholittomien juomien ja siirappitiivisteiden värjäykseen, joista voidaan valmistaa tällaisia juomia. Erityisesti olemme havainneet, että Red AB-väri saa aikaan voimakkaan sinertävän punaisen sävyn, joka sopii erityisesti sellaisien värien aikaansaamiseen, jotka totunnaisesti liittyvät tummanvärisiin hedelmiin, kuten mustaviinimarjaan, mustakirsikkaan, karhunvatukkaan, mustikkaan jne.

Suoloja, joita voidaan sisällyttää tämän keksinnön valmisteisiin, voivat olla Red AB-värin mono-, di- ja/tai trisuat. Virvoitusjuomiin sisällytettäväksi sopivia suoloja ovat Red AB-värin alkalimetallisuolat, mieluummin natriumsuolat.

Red AB-väriä tai sen suoloja liitetään värjättävään aineeseen määrä, joka tarvitaan halutun värjäystason saavuttamiseen. Suositeltavia

Red AB-väriä käytettäväksi siirapeissa, likööreissä jne.
ovat 75-300 mg/kg; ja juomavalmiissa virvoitusjuomissa 1-75 mg/kg,
mieluummin 25-50 mg/kg

Keksintöä kuvataan seuraavilla esimerkeillä.

Esimerkki 1

8-amino-2-(atsobentseeni-4-sulfonihappo)-1-naftoli-3,6-disulfonihapon valmistus

Sulfaniilihappoa (14,4 g; 0,0833 mol) ja natriumkarbonaattia (4,42 g; 0,0416 mol) liuotettiin veteen (330 ml), jäähdytettiin 0°C:een ja lisättiin sitten sekoittaen liuokseen, jossa oli natriumnitriittiä (5,25 g; 0,076 mol) vedessä (76 ml) 0°C:ssa. Tämä seos lisättiin sekoittaen 5-N kloorivetyhappoon (32 ml) 0°C:ssa, minkä jälkeen saatu suspensio lisättiin nopeasti liuokseen, jossa oli 8-amino-1-naftoli-3,6-disulfonihapon mononatriumsuolaa (30 g; 0,0839 mol) ja natriumhydroksidia (10 g; 0,25 mol) vedessä (125 ml) 0°C:ssa. violettiä liuosta sekoitettiin 30 min, minkä jälkeen 5-N-kloorivetyhappoa lisättiin tipoittein, kunnes saavutettiin pH-arvo 7,0. Vesi poistettiin kiertohaihduttimessa, minkä jälkeen saatua haurasta kiinteää ainetta lämmitettiin vesihauteella etanolin (750 ml) ja veden (200 ml) kanssa ravistellen silloin tällöin 2 tunnin ajan. Syvän violetti liuos dekantoitiin ja jätettiin sitten jääkaappiin yli yön, jolloin väriaine saostui. Se suodatettiin pois ja kuivattiin sitten 68°C:ssa tyhjiössä. Saalis 30,15 g (76,9 % laskettuna sulfaniilihaposta).

Esimerkki 2

Valmistettiin mustaherukkasiirappi, jolla oli seuraava koostumus:

Mustaherukkamehua	40 % (v/v)
Sokeria	60 % (v/v)
Rikkidioksidia (säilytysaine)	300 mg/kg
Värjäys: Red AB-väriä	125 mg/kg
Tartratsiinia	23 mg/kg
Green S-väriä	2,7 mg/kg

56479

Esimerkki 3Vertailu Red 10B-väriin

Värjäysainemäärät, jotka tarvittiin saman värjäysvaikutuksen aikaansaamiseen mustaherukkasiirapissa käyttäen (i) Red 10B-väriä ja (ii) Red AB-väriä esitetään alla:

(i) Seos, jossa käytettiin		(ii) Seos, jossa käytettiin	
Red 10B-väriä		Red AB-väriä	
Red 10B	133 mg/kg	Red AB	125 mg/kg
Tartratsiinia	23 mg/kg	Tartratsiinia	23 mg/kg
Green S	<u>2,7 mg/kg</u>	Green S	<u>2,7 mg/kg</u>
Väriä yhteensä	158,7 mg/kg	Väriä yhteensä	150,7 mg/kg

Näin ollen pienempi pitoisuus Red AB-väriä riittää aikaansaamaan saman värinvoimakkuuden kuin Red 10B.

56479Patenttivaatimukset

1. Menetelmä elintarvikkeiden, etenkin happaman pH:n omaavien virvoitusjuomien ja virvoitusjuomatiivistesten värjäämiseksi, t u n n e t t u siitä, että värjäämiseen käytetään 8-amino-2-(atsobentseeni-4-sulfonihappo)-1-naftoli-3,6-disulfonihappoa tai sen syötävää suolaa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että juotavaksi valmista virvoitusjuomaa valmistettaessa 8-amino-2-(atsobentseeni-4-sulfonihappo)-1-naftoli-3,6-disulfonihapon tai sen syötävän suolan määrä on 1-75 mg/kg, edullisesti 25-50 mg/kg.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että virvoitusjuomatiivistettä valmistettaessa 8-amino-2-(atsobentseeni-4-sulfonihappo)-1-naftoli-3,6-disulfonihapon tai sen syötävän suolan määrä on 75-300 mg/kg.

Patenttkrav

1. Förfarande för färgning av livsmedel, särskilt läskdrycker och läskdryckskoncentrat med surt pH, k ä n n e t e c k n a t av att för färgningen användes 8-amino-2-(azobensen-4-sulfonsyra)-1-naftol-3,6-disulfonsyra eller ett ätbart salt därav.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att vid framställning av läskdrycker i drickfärdigt skick mängden av 8-amino-2-(azobensen-4-sulfonsyra)-1-naftol-3,6-disulfonsyra eller det ätbara saltet därav är 1-75 mg/kg, företrädesvis 25-50 mg/kg.
3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att vid framställning av läskdryckskoncentrat mängden av 8-amino-2-(azobensen-4-sulfonsyra)-1-naftol-3,6-disulfonsyra eller det ätbara saltet därav är 75-300 mg/kg.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 858 183 (C 09 b), 1 270 656 (A 23 L 1/26).