

## PŘÍRODNÍ BAREVNÉ LÁTKY

JANA ČOPÍKOVÁ<sup>a</sup>, MICHAL UHER<sup>b</sup>,  
OLDŘICH LAPČÍK<sup>c</sup>, JITKA MORAVCOVÁ<sup>c</sup>  
a PAVEL DRAŠAR<sup>c,d</sup>

<sup>a</sup> Ústav chemie a technologie sacharidů, FPBT, VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6, <sup>b</sup> Fakulta chemické a potravinářské technologie, STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, <sup>c</sup> Ústav chemie přírodních látek, FPBT, VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6, <sup>d</sup> Ústav organické chemie a biochemie AV ČR, Flemingovo 2, 166 10 Praha 6

Došlo 8.8.05, přijato 30.9.05.

Klíčová slova: přírodní barvivo, pigment, potravní doplněk, obnovitelné zdroje

### Obsah

1. Úvod
  - 1.1. Přírodní barviva živočišná
  - 1.2. Přírodní barviva rostlinná
  - 1.3. Přírodní barviva minerální
2. Polyenová barviva
3. Chinonová barviva
4. Indolová barviva
5. Pyranová barviva
6. Oligopyrrolová barviva
7. Pteridinová barviva
8. Isochinolinová barviva
9. Ostatní barviva
10. Přehled potravinářských „éček“
11. Závěr

### 1. Úvod

Obecně můžeme barevné substance rozdělit na barviva, která obvykle bývají zpracovatelná ve formě právého či nepravého roztoku a dělí se proto často dále na barviva rozpustná ve vodě, rozpustná v organických rozpouštědlech, barviva disperzní, kypová, atd., a na pigmenty (obvykle nerozpustné, používané např. v suspenzi), a pod. V češtině je pojem barvivo poněkud širší než např. v angličtině (dye/ colorant), neboť často jsou termíny např. barvivo, barevná látka, pigment, zaměňovány.

Barevné látky absorbují část viditelného spektra elektromagnetického záření v rozsahu 380–780 nm. Pro použí-

tí látky jako barvivo či pigment je důležité, aby látka měla i dostatečně vysoký absorpční koeficient ( $10\,000$  až  $40\,000\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ), aby byla dostatečně stálá (proti změnám fotochemickým, chemickým, k oxidaci, atd.) a v neposlední řadě, aby nebyla toxická.

Přírodní barviva jsou předmětem řady studií<sup>1–4</sup>, nicméně, málokdo se zabývá chemismem těchto látek<sup>5</sup>. Samozřejmě, že se téměř v každé učebnici můžeme seznámit s principy barevnosti a spektroskopie. Zajímavé jsou internetové portály, kde se můžeme dozvědět často mnohem více<sup>6–11</sup>. O barvičkách to pak platí ve významné míře<sup>12–23</sup>, velmi užitečnými zdroji informací jsou i chemické encyklopedie<sup>24–26</sup>.

Barviva můžeme dělit i podle barvy, chemického složení či struktury, způsobu vazby na materiál, biologické funkce v přírodním materiálu (chlorofyl, hemoglobin ...), fyzikálních vlastností (rozpustnost aj.) a podobně. V tomto článku se zaměříme na barevné přírodní látky, které jsou většinou sekundárními metabolity a přírodní barviva průmyslově významná a přidržíme se dělení podle chemických struktur.

#### 1.1. Přírodní barviva živočišná

Nejdůležitějším klasickým barvivem získávaným z živočišných zdrojů je přírodní sepie, červenohnědá látka izolovaná z inkoustového vaku sépie obecné (*Sepia officinalis*) či obecně hlavonožců, barva, skládající se hlavně z melaminu. Německé jméno sepie Tintenfisch, inkoustová ryba, ukazuje, jak bylo v historii toto barvivo používáno, ještě před objevením inkoustu duběnkového.

Dalším barvivem je šarlatová či karmínová košenila z vnější krusty oplozených samiček mexického červce nopálového (*Dactylopius coccus* = *Coccus cacti*), žijícího na opuncii (nopal) a podobná, tzv. nepravá košenila, zvaná též alkermesová šláva, červený prášek vyráběný ze zaslých samiček červce *Kermes ilicis* = *Coccus ilicis*, hmyzu žijícího na některých druzích ořešáků ve Středomoří a severní Africe. Byla dříve užívána hojně jako náhrada za mnohem dražší karmín z košenily. Tato červcová barviva obsahují hlavně karmínovou kyselinu.

Třetím příkladem známého živočišného barviva je tyrský purpur vyráběný z ulity ostranky *Murex*. Legendy tvrdí, že purpur objevila Helena Trojská, která při procházce po pobřeží viděla psa, který kousl do vyvrženého mořského živočicha, čímž se potřísnil purpurovou barvou. Jiná legenda praví, že papež Pavel II. v roce 1464 nahradil tyrský purpur mnohem lacinější nepravou košenilou.

#### 1.2. Přírodní barviva rostlinná

Mnoho barviv je tradičně získáváno z kořenů, plodů, květů, kůry a listů různých rostlin. Červená barva z kořenů mořeny barvišské (*Rubia tinctorum*) je v Evropě používána

údajně již od r. 800, další byla získávána z brazilského dřeva (*Caesalpinia echinata*), červené řepy (*Beta vulgaris* subsp. *vulgaris* var. *vulgaris*), medvědice lékařské (*Arctostaphylos uva-ursi*) a světlice barviřské (*Carthamus tinctorius*). Zajímavým příkladem je i červený orcein, získávaný provzdušňováním amoniakálního extraktu z mechů *Rocella tinctoria*, *Ochrolechia tartarea* aj. Známe je i oranžové barvivo z blizen šafránu (*Crocus sativus*); jehož cena odpovídá tomu, že na 1 kg suchého kořene je třeba sto tisíc květů. Zdrojem žlutého barviva býval heřmánek (*Matricaria recutita* či *Chamomilla recutita*), vítod hořký krátkokřídý (*Polygala amara* subsp. *brachyptera*) či kručinka barviřská (*Genista tinctoria*) a hnědou poskytovala henna (*Lawsonia inermis*). Zdrojem zelené barvy může být šafrán a boryt barviřský (*Isatis tinctoria*), rdesno ptačí (*Persicaria maculosa*), rdesno červinec (*Polygonum persicaria*), listy šťovíku kyselého (*Rumex acetosa*), kopřiva dvoudomá a žahavka (*Urtica dioica*, *Urtica urens*) a ambrosie peřenolistá (*Ambrosia artemisiifolia*), kde půjde hlavně o chlorofyl. Modrou poskytne boryt barviřský (*Isatis tinctoria*) a indigo z indigovníku (*Indigofera tinctoria*).

Rostlinná barviva bývala v historii získávána, a jsou získávána v řemeslné praxi většinou i dnes, po roztlučení či rozřezání barevného materiálu, který byl louhován ve vodě zahřáté těsně pod teplotu varu; za této teploty byly barveny různé hmoty (tkaniny, vlákna) do roztoku ponořené. Často bylo při barvení používáno mořidlo, obvykle sůl, které usnadňuje vazbu barevné substance na barvený materiál pomocí nekovalentních vazeb různého druhu. Typickým mořidlem může být směs síranu hlinitého a kyselého vinanu draselného. Pokud jsou jako mořidla použity soli obsahující chrom, měď, cín či železo, může dojít k vybarvení materiálu i na změněnou barvu či odstín.

V současné době se některé látky z typů zde popisovaných dokonce využívají v rostlinné produkci např. jako přírodní antioxidanty<sup>27</sup>, kde příkladem mohou být anthokyanová barviva z brambor<sup>28</sup>. Jiným příkladem může být studium inhibice aldoseduktasy (EC 1.1.1.21, ALR2) rostlinnými chalkony<sup>29</sup>, případně studium některých zde uvedených pyranových barviv jako fytoestrogenů<sup>30</sup>.

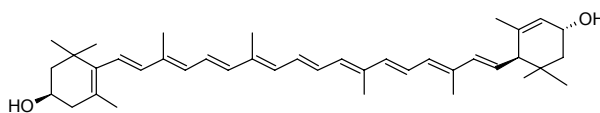
### 1.3. Přírodní barviva minerální

Nejběžnějším minerálním barvivem je okr, směs jílovitých hlín s charakteristicky barevnými oxidy. Jeho barva kolísá od typické okrové či světlé sieny s oxidem hořečnatým až po červenou s limonitem až hematitem. Tmavá umbra obsahuje oxid manganatý. Jako bílé pigmenty se používají vápenec, oxid titaničitý, podobně jako černé pigmenty saze a uhlík, zelené pigmenty malachit, modré pigmenty azurit a tyrkys a červené pigmenty rumělka a čisté oxidy a hydroxidy železa.

Pigmenty se používaly jako suspenze ve vaječném bílku, vodě, tuku či oleji. I zde se používaly nejrůznější příměsi, které zlepšovaly vazbu pigmentu na barvený materiál.

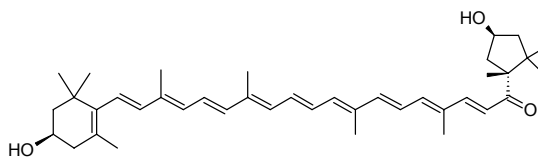
## 2. Polyenová barviva

Polyenová barviva jsou typicky lineární nenasycené konjugované uhlovodíky a jejich deriváty s většinou dvojných vazeb v konfiguraci *trans*. Jsou nerozpustné či prakticky nerozpustné ve vodě. Z nich patří k nejdůležitějším žlutý lutein, který se vyskytuje ve vaječném žloutku a měsíčku lékařském (*Calendula officinalis*) či hojně v Mexiku pěstovaném afrikánu (*Tagetes lucida*), jehož se ročně sklídí 600 tisíc tun ve formě barevné moučky.

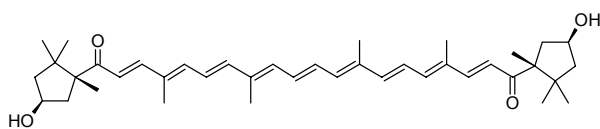


lutein

Barviva přítomná v luscích papriky (*Capsicum annum*) jsou směsí karotenoidů, ve kterých převládá kapsanthin a kapsorubin. Tato barviva jsou v oleji rozpustná, stálá k teplu a pH; nejsou však stálá k působení světla. Sušený paprikový lusk se používá jako barvivo a koření a ročně se jej odhadem vyrobí 45 tisíc tun.

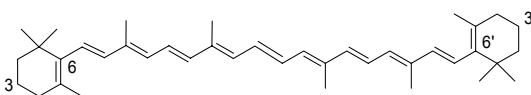


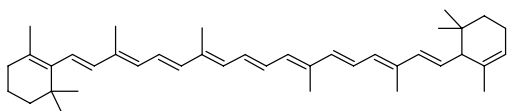
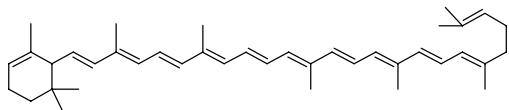
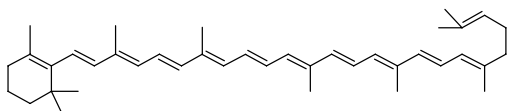
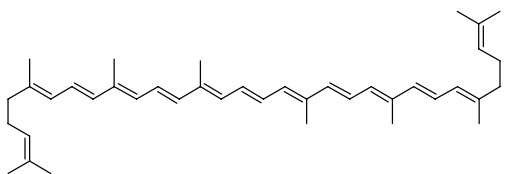
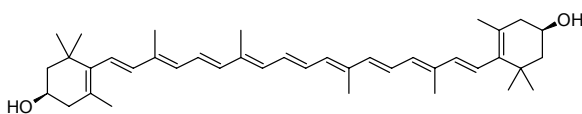
kapsanthin



kapsorubin

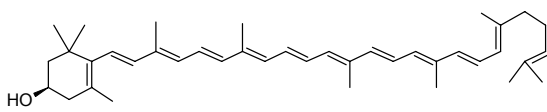
Karoteny patří jak k významným přírodním oranžovým barvivům, tak k důležitým složkám naší stravy (provitaminy). Jak vidno z uvedených vzorců, příliš se od sebe neliší.  $\beta$ -Karoten patří k nejběžnějším, vyskytuje se v mrkvi (*Daucus carota* subsp. *sativus*) a patří k významným potravinářským barvivům ( $\lambda_{\max}$  497, 466 nm). Směs karotenů je označována jako E160a. Ukažme si na několika případech těchto látek diverzitu této knihovny sekundárních metabolitů

 $\beta$ -karoten

 $\alpha$ -karoten $\delta$ -karoten $\gamma$ -karoten $\psi$ -karoten

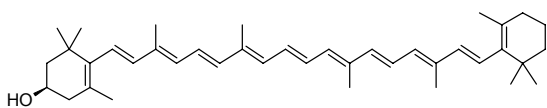
zeaxanthin

Zrna kukuřice (*Zea mays*) obsahují žluté barvivo zeaxanthin ( $\lambda_{\max}$  483, 451 nm), velmi podobné luteinu; oba se používají jako antioxidanty. Podobně plody šípku (*Rosa canina*) obsahují červený rubixanthin ( $\lambda_{\max}$  509, 474, 439 nm).



rubixanthin

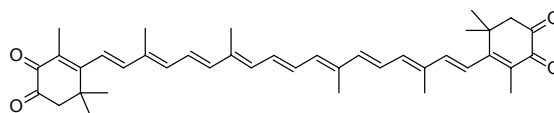
Kryptoxanthin z vaječného žloutku, obilí či plodů jahodníku (*Fragaria vesca*) je opět žlutý ( $\lambda_{\max}$  480, 452 nm).



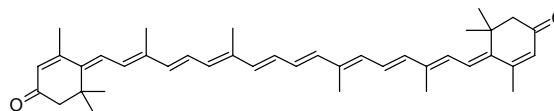
kryptoxanthin

Krásnou červenou barvu některých řas, mořských hub, ryb, uvařených krabů a humrů (*Homarus*) způ-

sobuje astacen (astacin) o  $\lambda_{\max}$  500 nm. Toto polyenové barvivo (CAS RN 514-76-1) je v literatuře často podle názvu zaměňováno za metalloproteinasu HMP1 astacin (CAS RN 143179-21-9) z podobného zdroje, langusty *Astacus astacus*.

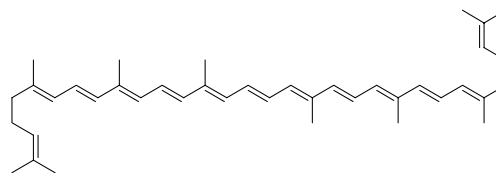


astacen



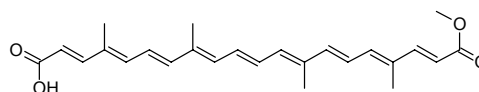
rhodoxanthin

Oranžovo-žlutý rhodoxanthin, který barví podzimní listí a je obsažen v jedovatých semenech tisu (*Taxus baccata*) a v řase *Chlorella* sp., nalezneme i v říši živočišné, např. v barvivech křídel některých holubů.



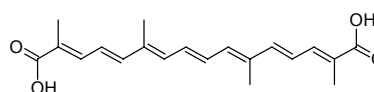
lykopen

Červený lykopen je příkladem nesubstituovaného polyenu. Je základním barvivem rajčete jedlého (*Lycopersicon*),  $\lambda_{\max}$  505, 472, 446 nm.

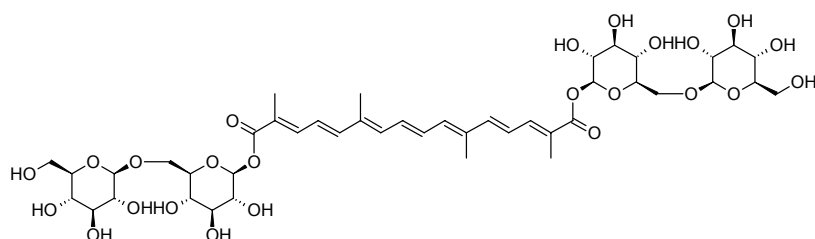


bixin

Annatto (annato) je červené, oranžové až zlatožluté barvivo ze semen tropického keře *Bixa orellana*. Hlavní barevnou složkou je bixin (*cis*-bixin  $\lambda_{\max}$  509, 475, 443 nm), monomethylester kyseliny diapokarotenové. Přítomen je i demethylovaný produkt norbixin, který se nalézá v pryskyřičnatém obalu obklopující semeno. V minoritních množstvích jsou přítomny i *trans*-bixin a *cis*-norbixin. Keř annatto je doma ve střední až jižní Americe, kde se semena používají jako koření. Objem světové roční produkce je odhadován na 10 tisíc tun, je používán jako potravinářské barvivo E160b.

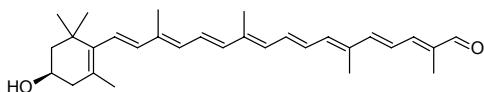
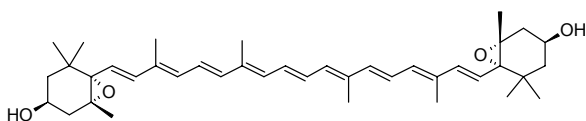


krocetin



## krocín

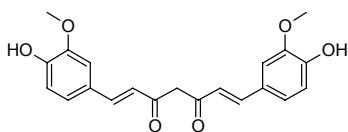
Krocín (krocetin bis-gentiobiosid,  $\lambda_{\max}$  464, 434 nm) se vyrábí z extraktu z vodorozpuštěného barviva z gardénie jasmínové (*Gardenia jasminoides*) a z červených pestíků šafránu (*Crocus sativus*). Barviva nejsou obchodně záměnná, neboť cena šafránu, ale i jeho vůně je v případě přírodního materiálu hodnocena velmi vysoko, protože jde o nejdražší koření na světě. Deglykosylovaný oranžový krocetin je vlastním nositelem barevnosti a je již nerozpustný ve vodě,  $\lambda_{\max}$  464, 436, 411 nm. Odhad světové roční produkce koření šafránu je 50 tun.

 $\beta$ -citraurin

## violaxanthin

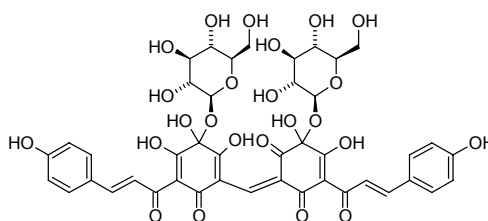
$\beta$ -Citraurin zlatožlutý,  $\lambda_{\max}$  497, 467 nm, zvaný též sladká oranž či oranž „navel“, je karotenoidní barvivo nacházející se pouze v oplodí a plodech pomerančovníku (*Citrus sinensis*). Dalším barvivem ze slupek pomeranče je oranžovožlutý violaxanthin ( $\lambda_{\max}$  471, 442, 417 nm).

Kurkumin je nejvýznamnější barvivo nacházející se v oddenku kurkumy (*Curcuma longa*). Kurkuma je koření používané po mnoho tisíc let a my je známe jako žluté barvivo (E100) z koření kari. Pěstuje se v Indii, Číně a Pakistánu; prodává se jako jemně mletý sušený oddenek, který má kromě charakteristické barvy i významnou vůni. Světový obrat se odhaduje na 15 až 20 tisíc tun za rok. Lipofilní žlutooranžový kurkumin není rozpustný ve vodě a má  $\lambda_{\max}$  425 nm. Označuje se též jako přírodní žlut 3 anebo turmeric yellow. Používá se i v medicíně jako protizánětlivý prostředek a nově i pro potlačování projevů (demencí) Alzheimerovy choroby.



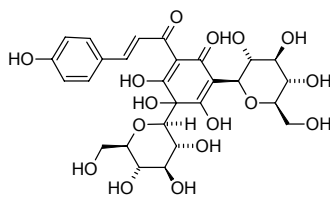
## kurkumin

V přírodní kurkumě se vyskytují i sloučeniny bez jedné či obou methoxyskupin, demethoxykurkumin a bisdemethoxykurkumin.

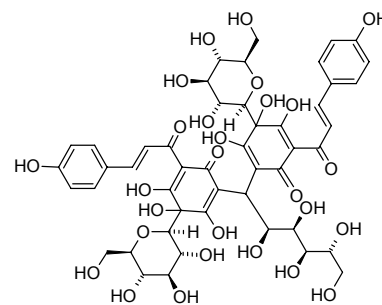


## karthamin

Strukturně je polyenovým barvivům vzdáleně příbuzný i karthamin, který tvoří přirozený přechod mezi nimi a chalkony. Jeho zdrojem je světlice barvířská neboli saflor (*Carthamus tinctorius*), což je prastará kulturní olejnatá rostlina pocházející z východní Indie. Znali ji už staří Egypťané, Řekové a Římané. V polovysychavém oleji dominuje kyselina linolová (někdy nazývaná, zřejmě nesprávně, i vitamín F) a olej je tedy velmi vhodný pro lidskou výživu. Historicky se světlice používala v barvířství, dnes je její použití spíše okrajové. Květy obsahují tři hlavní glykosidová barviva: ve vodě téměř nerozpustný šarlatově červený karthamin a rozpustné „saflorové žlutí“ A



## saflomin A



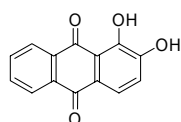
## saflomin B

a B, tzv. saflomin A a B. Je zajímavé, že anglický termín pro označení byrokracie „red tape“ má původ v safloru, který se používal k barvení červených stužek užívaných ke svazování úředních spisů. Karthamin není stabilní na světle. Používá se na barvení tkanin (vlna a hedvábí), potravin, na výrobu líčidel a malířských barev. Někdy se používá na barvení rýže, cukrovinek a pečiva.

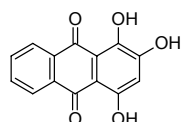
### 3. Chinonová barviva

Patří mezi barviva s dlouhou historií. Vzhledem k struktuře, která je často velmi rozmanitá, můžeme předchozí barviva, tj. karthamin a saflominy, považovat i za deriváty s chinoidní strukturou.

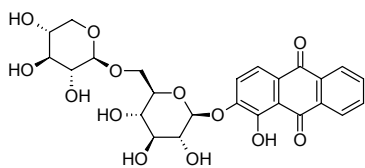
Jedním z hlavních zástupců této skupiny je alizarin, který se vyskytuje ve formě glykosidu (6'-*O*-β-D-xylopyranosyl-β-D-glukopyranosidu, tzv. ruberythrinové či ruberythrové kyseliny a je tudíž jakožto konjugát rozpustný ve vodě) v evropské mořeně barvířské (*Rubia tinctorum*) spolu s purpurinem, který je převážnou barevnou složkou mořeny rostoucí v Indii. Izolace vyžaduje hydrolyzu glukosidového prekurzoru obsaženého v kořenech. Alizarin poskytuje intenzivní červenou barvu po interakci s mořidlem, jímž bývá alkalický sulfát (alum, často *Alumen album* sulfát [kamenec] hlinito-draselný) a alkálie. Podle kationu mořidla je vybarvení materiálu různé od červené, fialové, oranžové, přes lila až ke hnědé. Důležitost přírodního alizarinu byla snížena jeho syntézou (prvč syntetizované barvivo, již 1868). V přírodě se vyskytuje i v plevelu zvaném svízel povázka (*Galium mollugo*) a svízel vonný (*Galium odoratum*). Alizarin, dnes vyráběný uměle, se užívá na barvení textilií, tapet nebo jako malířská barva.



alizarin



purpurin

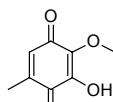


ruberythrinová kyselina

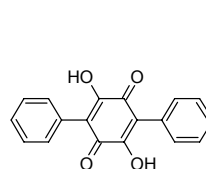
Alizarin je fenolická (kyselá) sloučenina, která může v závislosti na bazicitě prostředí ztrácet jeden nebo dva protony, a měnit tak uspořádání elektronů a v této souvislosti i barevnost. Při pH pod 10 dochází k deprotonaci hydroxylů v poloze 1 a 2 a látka se jeví v roztoku jako fialová ( $\lambda_{\max}$  565 a 610), při pH kolem 7 je deprotonována

pouze hydroxyskupina v poloze 1 a látka se jeví jako červená ( $\lambda_{\max}$  530). V prostředí kyselejších než pH 5,5 je oranžová ( $\lambda_{\max}$  435) s tím, že obě hydroxyskupiny jsou protonovány. Alizarin je tedy příkladem acidobazického indikátoru.

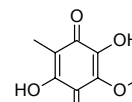
Jednoduché barevné chinoidní sloučeniny se vyskytují v některých plísních. Hnědý plísníový toxin s antibiologickými vlastnostmi fumigatin se vyskytuje v *Aspergillus fumigatus*. Bronzově purpurový spinulosin je sekundárním metabolitem *Penicillium spinulosum*.



fumigatin



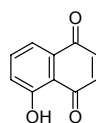
polyporová kyselina



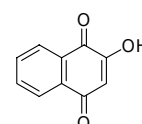
spinulosin

Příbuzná je temně fialová polyporová kyselina z *Polyporus vidulans*, parazitické houby rostoucí na dubech.

Ořešáky, náš vlašský *Juglans regia* a příbuzné jako *J. cinerea*, *J. nigra*, či americké pekany *Carya illinoensis* a hikory *C. ovata*, obsahují zejména ve slupce ořechu volný juglon a jeho glykosid, případně glukosid trihydroxynaftalenu, který po hydrolyze a oxidaci přechází na juglon, tmavé barvivo, používané k barvení na odstíny růžové a hnědé. Toto naftochinonové barvivo je známé také jako juglandová kyselina či nucin; krystaluje jako žlutooranžové krystaly ( $\lambda_{\max}$  420) rozpustné v benzenu, alkoholu a etheru, ale velmi špatně ve vodě. Krystaly se působením alkálií barví do tmavofialova a snadno se rozkládají. Každý, kdo někdy loupal vlašské ořechy, ví, jak dobré je juglon barvivo. Je sice mírně toxický, ale používá se ke stabilizaci nealkoholických nápojů, do opalovacích krémů a šamponů.



juglon

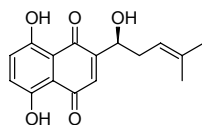


lawson

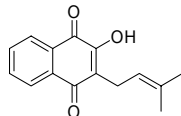
Strukturálně příbuzným naftochinonem je lawson, který je hlavní barevnou složkou tradičního barviva henna (hena), což je prášek z mletých sušených listů a výhonků keře *Lawsonia inermis*. Barviva z henny jsou známa tím, že velmi dobře absorbují ultrafialové záření ze slunečního světla. Henna je známa i tím, že si s ní prorok Mohamed údajně barvil vousy. Dnes se používá pro barvení vlasů a ornamentální tetování barví na odstín hnědé či červeno-hnědé. Roční světová produkce henny je 9 tisíc tun.

Dalšími významnými barvivy jsou barviva z kamejníkového (alkanetového) kořene *Alkannae radix*.

Ten obsahuje červené barvivo alkannin (anchusin, alkanetová červen) používané v Evropě již od pradávna. Přípravuje se z kořene kamejníku barvířského *Alkanna tinctoria*, či orchanetu *Lithospermum tinctorium* jako barvivo pro kosmetické a potravinářské účely.

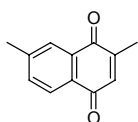


alkannin



lapachol

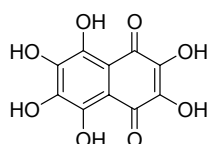
Strukturně příbuzný je žlutý lapachol z tropických dřev stromů *Tabebuia impetiginosa* a jiných zástupců r. *Tabebuia*, který má také antineoplastické vlastnosti.



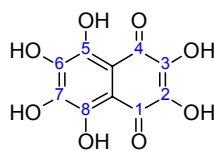
chimaflin

V plodu šeferdie kanadské (*Shepherdia canadensis*) se nachází žlutý naftochinon chimaflin.

Zajímavá skupina benzochinonů je z mořské fauny. Spinochromy (ze „spino“ pro páteř a „chrome“ pro barva) jsou získávány z mořských ježků (*Strongylocentrotus droebachiensis*, *Eucidaris tribuloides*). Jejich struktura je odvozena od spinochromu E, který je substituován či zbaaven hydroxyskupiny. Sám spinochrom E má  $\lambda_{\max}$  533, 497, 462 nm. Ve výsledku má např. *Eucidaris tribuloides* nádherně purpurovou barvu.

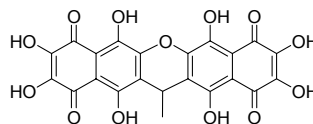
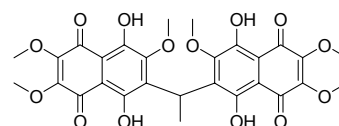


spinochrom E a číslování atomů



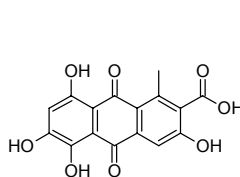
Jak spinochrom D postrádá hydroxyskupinu v poloze 7, tak spinochrom C má acetylovanou skupinu v poloze 3, echinochrom A má v poloze 7 místo hydroxyskupiny ethylovou, dehydroechinochrom má v poloze 7 místo hydroxyskupiny ethylovou a hydroxyly v polohách 2 a 3 jsou oxidovány na ketoskupinu. Trimethylechinochrom A má hydroxyly v polohách 2, 3 a 6 methylovány a v poloze 7 místo hydroxyskupiny ethylovou. Zdvojené spinochromy jsou přítomny také. Zajímavostí těchto sloučenin je, že pomocí snadno deprotonizovatelných hydroxyskupin mohou tvořit stabilní soli.

Košenila, zvaná též šarlat, karmín či magenta, je červené barvivo, použitelné i bez mořidel. Užívá se pro barvení na červeno, růžovo a purpurovo. Jde o přírodní substanci, získanou, jak již bylo řečeno, z rozdrčených těl oplodněných samečků hmyzu červce nopálového (*Coccus cacti* či *Dactylopius coccus*), který žije na opuncích v Mexiku a střední Americe.

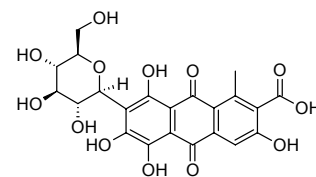


zdvojené spinochromy

Stejně barvy objevili archeologové v 1800 let staré textilii nalezené v Judské poušti. Mayové a Inkové používali toto barvivo ještě před tím, než byl hmyz pěstován uměle. Celková roční produkce tohoto druhu hmyzu je v současné době 300–350 tun. Je jednou z mála povolených krásně červených potravinářských barev (E120) a barví se jí např. nápoj Campari. Obsahuje dvě hlavní barevné látky: kyselinu kermesovou ( $\lambda_{\max}$  498 nm), která je fialovočervená v kyselině sírové, modrá v kyselině borité a fialová v alkalickém prostředí, a kyselinu karmínovou, černočervenou ve vodě a žlutou až fialovou v roztocích kyselin. Kyselina karmínová je z hlediska organické chemie jeden ze zástupců tzv. „C-glykosidů“ v přírodě.



kyselina kermesová

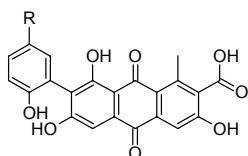


kyselina karmínová

Alkermesová šťáva, kermesové („chermes“) barvivo šarlatové či karmínové barvy, tzv. nepravá košenila, je červený prášek vyráběný ze zaschlých samečků červce *Kermes ilicis* (dříve označovaný *Coccus ilicis*) hmyzu žijícího na některých druhích dubů v Evropě. Byla dříve užívána hojně jako náhrada za drahé barvivo karmín, např. i starými obyvateli Judeje a Římany. Chemická literatura zde mnoho nenapoví, neb existuje značné zmatení a propletení pojmů; nejpravděpodobnějším barvivem, obsaženým v *Coccus ilicis*, je kyselina kermesová, která je v řadě seriálních literárních pramenů označována synonymem kermes. Někdy je uváděna jako komponenta i kyselina xanthokermesová. Významný rozdíl mezi kermesem a košenilou lze nalézt v tom, že kermes je označován jako C.I. Natural Red 3 (podle CAS RN 18499-92-8, kyselina kermesová) a košenila C.I. Natural Red 4 (podle CAS RN 1260-17-9, kyselina karmínová). Pro dovršení zmatku je znám v literatuře i minerální kermes, jímž je sulfid antimonitý a výrazem „kermes“ je také označován malý, stálezelený evropský dub *Quercus coccifera*, na kterém červec žije.

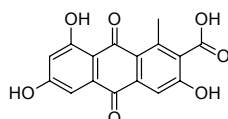
Strukturně příbuznými naftochinony jsou látky z tzv. lac, hmoty žlutočervené barvy získávané z výměšků indického hmyzu *Coccus laccae*. Světový obchod je zde menší

s pouhými 10 tunami ročně. Barvivo obsahuje lacaovou kyselinu A, B, C a D. Typy A–C se liší jen málo. Nejhojnější je typ A, zvaný též karmín.



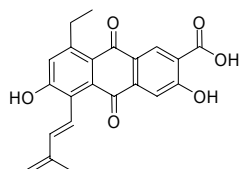
lacaová kyselina A–C

A, R =  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCH}_3$   
 B, R =  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$   
 C, R =  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$



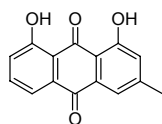
lacaová kyselina D

Lacaová kyselina D je zvána též kyselina xanthokermesová a podobá se značně kyselině kermesové.

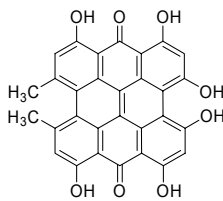


arpinková červeň

*Penicillium oxalicum* var. *Armeniaca* CCM 8242 z půdních vzorků produkuje arpinkovou červeň malinové barvy, která je velmi stabilní.



chrysofanová kyselina



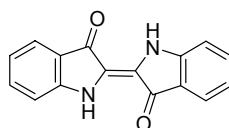
hypericin

Chrysofanová kyselina, barvivo z kořenů reveně bulharské (*Rheum rhaponticum*), se používá k barvení do žluta, oranžova a červena. Sama kyselina je žlutá ( $\lambda_{\text{max}}$  436, 288, 278, 256 nm) a váže se dobře na keratin, proto se používá na barvení vlasů. V našich krajích rostoucí třezalka (*Hypericum*) obsahuje červené, fluoreskující barvivo hypericin, který může vyvolávat u dobytka citlivost na světlo.

#### 4. Indolová barviva

Indigo, jedno z nejstarších člověkem používaných barviv, které bývalo významnou obchodní komoditou, je dnes vytlačeno syntetickými barvivy. Levi Strauss přestal barvit svoje montérky zvané „jeans“ indigem až v 19. století. Ročně se ho vyrobí z přírodních zdrojů asi 50 tun. Jeho zdrojem je indická rostlina indigoovník *Indigofera*

*tinctoria*, či *I. suffruticosa*, případně evropský boryt barvířský (*Isatis tinctoria*), kde se nachází ve formě glykosidu indikanu.



indigo

Struktura (2*E*)-2,2'-biindol-3,3'-(1*H*,1'*H*)-dionu je formálně příbuzná výše popsaným chinonům i proto, že se snadno zapojuje do oxidačně-redukčních reakcí. Toto zapojení má důsledek i praktický. Jeho redukováná forma (indigoběl) je rozpustná ve vodě a může tak být nanesena např. na látku. Materiál je na vzduchu usušen, indigoběl se oxiduje a zmodrá (Schéma 1). Tím, že je špatně rozpustné ve vodě, indigo zůstane na látce. Taková barviva označujeme jako kypová.

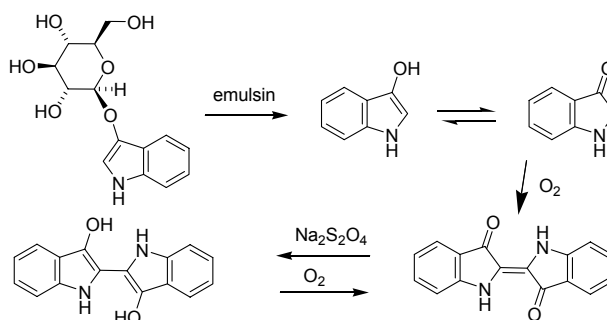
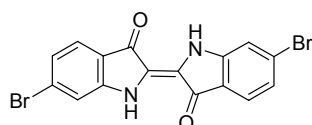


Schéma 1

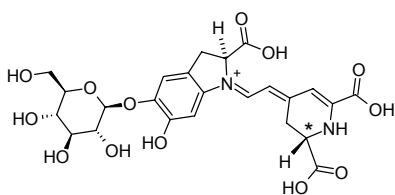
V literatuře je určitá neshoda, zda je indigo *trans* či *cis*. Chemical Abstracts uvádí pod CAS RN 482-89-3 *cis*-derivát jako přírodní indigo (indigotin), uvádí však indigo i pod číslem 68651-46-7, avšak bez uvedení struktury. Pod označením CAS RN 33934-64-4 je např. uvedeno *N,N'*-diacetylindigo avšak v konfiguraci *trans*. Výpočty molekulární struktury však prokázaly, že vypočtená struktura je blíže isomeru *trans*<sup>31</sup>.

Bromovaný derivát indiga, dibromindigo, je známé purpurové barvivo, tzv. punicin antický (tyrský purpur) z měkkýšů *Murex*. Tento, též zvaný císařský (imperiální) purpur, byl vyráběn již starými Fénici z ulit ostranek *Murex brandaris*, *Murex trunculus*, *Helix ianthina* nebo *Purpura lapillus*.

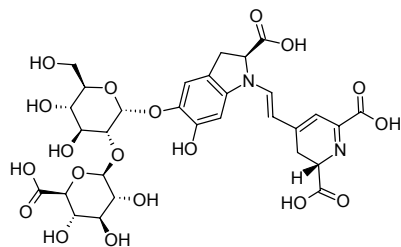


punicin

Dalším derivátem indolu je betanin z červené řepy (*Beta vulgaris* subsp. *vulgaris* var. *vulgaris*) E162, se kterým se běžně setkáváme např. v jogurtech, které mají vypadat jakoby obarvené borůvkami a podobně.



betanin

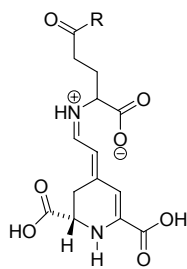


amarantin

Barvivo je sytě tmavočervené a lze jím barvit na odstíny rezavě červené až růžové. Barvivo není příliš stálé a časem bledne. Při pH běžných v potravinách nedochází ke změnám barvy. V kyselém prostředí pod pH 3,5 je betanin červenofialový ( $\lambda_{\max}$  535 nm), v tomto rozmezí pH dochází ke změnám disociace a vytváření zwitteriontových struktur, při kterých však barva není významně ovlivněna. Při změnách pH mezi 3,5 a 7,0 se fialový tón prohlubuje ( $\lambda_{\max}$  538 nm), což je spojeno s tím, že fenol za těchto podmínek deprotonuje. V alkalickém prostředí se dusík v šestičlenném kruhu při pH 9,0 až 10,0 zbavuje protonu a přechází z kvarterního na normální trojvazný; barva se změni na fialovou ( $\lambda_{\max}$  544 nm). Deprotonace hydroxylů cukerné části v silně alkalickém prostředí (pH 12–14) na barevnost nemá vliv.

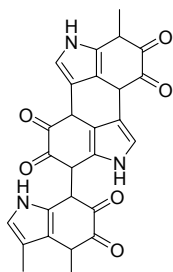
Vedle betaninu a isobetaninu (má opačnou konfiguraci na uhlíku označeném hvězdičkou) je v řepě přítomen ještě žlutý vulgaxanthin I a II.

Betaninu podobné červenofialové barvivo amarantin je z laskavce (amaranthu), který se pěstuje jako obilovina pro velmi jemný škrob a vysoký obsah bílkovin. U nás jsou známy ozdobné kultivary. Všechny jsou začleňovány do skupiny betacyaninů. Syntetické barvivo amaranth CAS RN 915-67-3 je však odlišné struktury.



vulgaxanthin

I, R = OH  
II, R = NH<sub>2</sub>

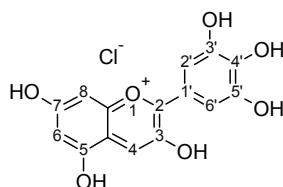


strukturní fragment melaninu

Mezi indolová barviva řadíme i melaniny, které způsobují tmavé zabarvení peří, kůže, šupin, očí, některých vnitřních membrán, kutikul hmyzu, hlíny a některých hub. Albíni melaniny netvoří.

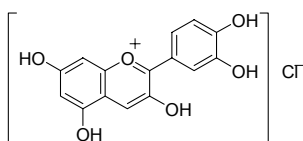
## 5. Pyranová barviva

K nejdůležitějším pyranovým barvivům patří anthokyaniny (lat. anthos – květ), obecně se vyskytující jako glykosidy, jejichž kombinace mohou být nejrůznější. Nejběžněji jsou glykosylovány v polohách 3 a 5, zřídka 7, 3' a 4'. Jejich barva je tmavá, např. červená, modrá a fialová. Jejich barevnost a barevná modifikovatelnost je jedním z divů přírody, která nás obklopuje. Zajímavé je i to, jakou bohatost barev dokázala příroda stvořit z několika aglykonů, které jsou různě konjugovány s cukernými zbytky. Jako cukerná složka se uplatní D-glukosa, L-rhamnosa, D-arabinosa, rutinosa ( $\alpha$ -L-rhamnosyl-(1→6)-D-glukosa) a soforosa ( $\beta$ -D-glukosyl-(1→2)-D-glukosa).



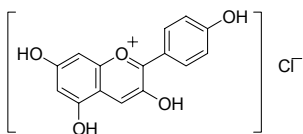
číslování anthokyanidinů

Kyanidin má v kyselém prostředí červenou barvu (květy růže *Rosa*, plody třešně *Cerasus avium*, brusinky *Rhodococcum vitis-idaea*, aj.) a v alkalickém modrou (chrpa modrák, *Cyanus segetum*), opět se zde uplatní známý efekt, kdy se změnou pH dochází k protonacím a deprotonacím a tím k přeskupování elektronů interagujících s fotony viditelného světla. Barevnost je v případě obdivovaných barev podzimního listí, ve kterém degraduje chlorofyl a vystupují m.j. karotenoidy, ovlivněna i komplexací s kovy a skládáním barevných molekul do supramolekulárních uskupení. Proto je paleta podzimu tak rozmanitá v závislosti na kyselosti a alkalitě půd a obsahů různých kationtů v nich.

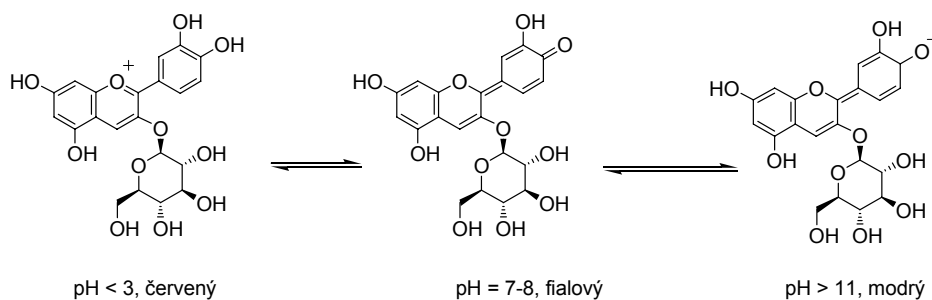
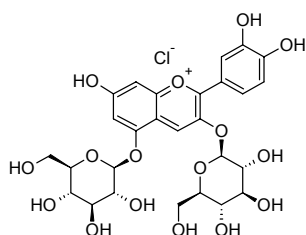


kyanidin

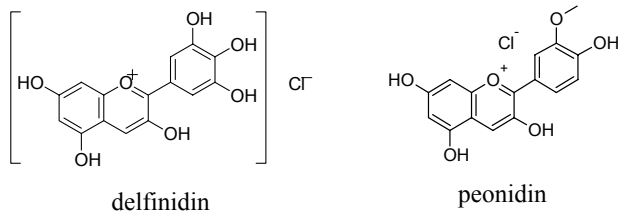
Jak je vidět z připojených vzorců, jsou tyto látky obvykle znázorňovány jako oxoniové soli. Může to být i proto, že jsou po izolaci z protického prostředí jako soli izolovány a takto i charakterizovány.



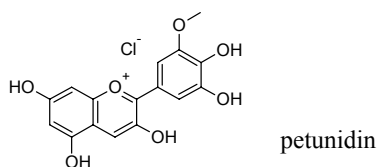
pelargonidin

3-*O*- $\beta$ -D-glukopyranosylkyanidinkyanin, 3,5-di-*O*- $\beta$ -D-glukopyranosylkyanidin

Dalšími zástupci anthokyaninů jsou červený pelargonidin z pelargonie *Pelargonium*, hnědý delphinidin z červeného vína a jeho temně purpurový glukosid myrtillin, poslední se vyskytuje též ve violce *Viola tricolor*.

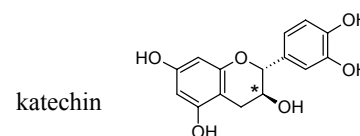
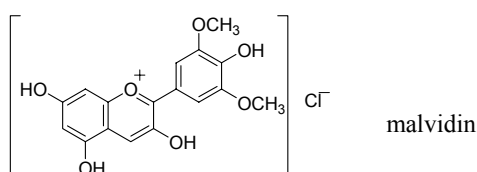


Peonidin z tmavočervených pivoňek *Paeonia officinalis*, je aglykonem peoninu. Peonidin je červenohnědý málo rozpustný ve vodě a jeho alkoholový roztok je purpurově červený. Šedohnědý petunidin z petúnií *Petunia hybrida* a vítodu hořkého krátkokřídlého (*Polygala amara* subsp. *brachyptera*) je aglykonem petuninu, který je v pevném stavu fialový s měděným leskem.



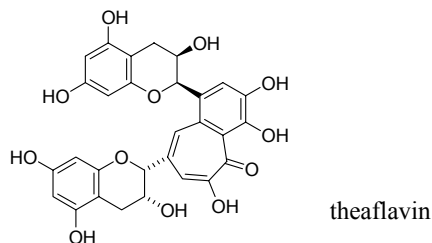
Malvidin se nachází ve formě červenohnědého diglukosidu malvinu v prvosenkách (*Primula*) a slézu lesním *Malva sylvestris* a jako monoglukosid v modrém hroznu z révy (*Vitis vinifera*). Po rozpuštění v methanolu je roztok

zprvu purpurový a postupně z něho vypadávají červené krystaly, které jsou však v procházejícím světle fialové.

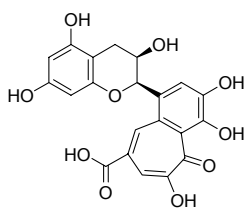


Podobně jako morin (viz dále) se v barevných dřevch vyskytuje světle růžový catechin, používaný proto, že na vzduchu hnědne, jako laciné hnědé barvivo. Tento flavonoid se nachází jako (+)-catechin spolu s isomerem (-)-epikatechinem (který je *cis*, tj. konfigurace hydroxyly je opačná). Nachází se v dřevě khadiru či gambiru *Acacia catechu* a dřevě mahagonu neboli svietenie *Swietenia*.

Světle růžový (-)-epikatechin je součástí listových flavanolů, které tvoří podstatnou část fenolických sloučenin v čaji vyráběného z listů kamélie čínské či čajovníku čínského *Camellia sinensis*, a které jsou odpovědné za charakteristickou barvu a chuť čaje. K dalším patří theaflavinová kyselina, theaflavin a jeho estery s kyselinou gallovou.

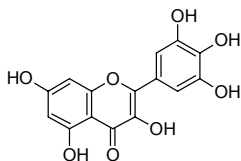


Anthoxanthiny jsou s anthokyaniny příbuzné tak, že v poloze 4 mají karbonylovou skupinu. Nejsou tak tmavé barvy, převážně jsou žluté (xanthos) až hnědé, někdy do oranžova. Jsou děleny na flavonoly a flavony, které navíc postrádají hydroxyl v sousedství karbonylu (v poloze 3). Přispívají k barevnosti řady rostlin, jejich plodů a dřev. Je

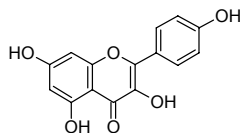


theaflavinová kyselina

všeobecně známo, že různá barva, vůně a tvar květů přitahuje jiný typ opylovačů, vztah mezi barvou květů a typem opylovače je alespoň částečně závislý na obsahu těchto barviv. Podívejme se nejprve na zástupce flavanolů.



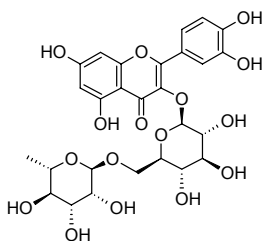
myricetin



kempferol

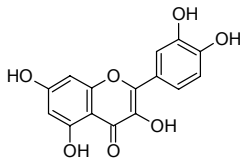
Myricetin a jeho 3-glukosid se nacházejí v rybízu (*Ribes*). Kempferol a jeho 3-glukosid přispívají k barevnosti plodů rybízu a broskvoně obecné (*Persica vulgaris*).

Kvercetin z vnitřní kůry dubu *Quercus velutina*, je oranžovohnědý a vyskytuje se také v chmelu, čaji, kaštanu jírovci maďalu. Je to aglykon rutinu z routy vonné (*Ruta graveolens*) a jeho biologická účinnost je velmi zajímavá, neb ovlivňuje průchodnost buněčné stěny. Rutin bývá označován jako vitamin P a používá se k léčení zvýšené lomivosti a propustnosti krevních vlásečnic, poruch funkce žil dolních končetin a při hemoroidech.

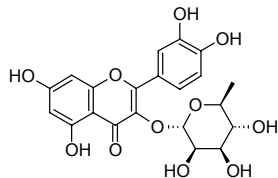


rutin

Rutin je světle žlutý a málo rozpustný ve vodě. Obsažen je i v řebříčku *Achillea* a jinanu dvoulaločném *Ginkgo biloba* či pohance seté (*Fagopyrum esculentum*) a mnoha dalších rostlinách.



kvercetin

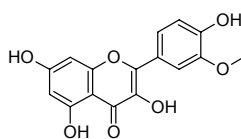


kvercitrin

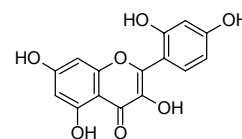
Kvercetin je aglykonem kvercitrinu; je glykosylován obvykle v poloze 3. Pokud je glykosylován D-galaktosou

najdeme jej v jabloni (*Malus domestica*), L-ramnosou tamtéž a navíc v švestce (*Prunus domestica*), révě vinné (*Vitis vinifera*) a jinanu, D-glukosou tamtéž a navíc broskvoni (*Prunus persica*), meruňce (*Prunus armeniaca*), švestce, třešni ptačí (*Cerasus avium*), rybízu.

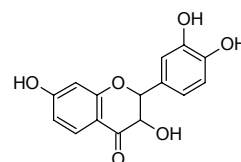
Kvercitrin je žlutooranžová látka izolovaná m.j. z jinanu, zřejmě nejstaršího dosud žijícího druhu stromů, podle geologických údajů druhu starého 150–200 mil let. Čínští mnichové jej považovali za svatý strom, protože jeho léčivé schopnosti jsou velmi zajímavé a droga se používá jako lék m.j. i při Alzheimerově chorobě. Jinan patří k nejlépe prozkoumaným léčivým drogám na světě, zřejmě pro svoje významné farmakologické účinky, za které zodpovídají zejména flavonoidy a terpenické sloučeniny. Kromě rutinu a kvercitrinu obsahuje listová droga jinanu kempferol a isorhamnetin.



isorhamnetin

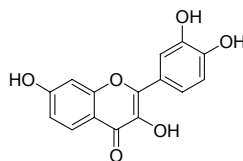


morin

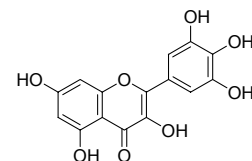


fustin

Morin je dalším zástupcem flavanolových barviv, který se nachází v dřevěch stromů a který se používá v chemické laboratoři. Postříkují se s ním destičky TLC, aby je bylo možno detegovat UV světlem. Morin v ultrafialovém světle fluoreskuje a tam, kde je na desce skvrna adsorbované látky, je tato fluorescence zhasena. Je rozpustný v alkoholu a používá se k barvení vlny. Jako příklady přírodního výskytu uvedme dřeva stromů chlebovníku žakii *Artocarpus heterophyllus*, makluře *Maclura pomifera*, fustiku *Chlorophora tinctoria* (také zvaném *Maclura tinctoria* anebo *Morus inctoria*) z Ameriky, a indické moruše *Morinda citrifolia* z Asie. Ve žlutém dřevě *Morus inctoria* se vyskytuje volně nebo ve formě vápenaté soli; vodný extrakt tohoto dřeva se používá k barvení cigaret a doutníků. V některých dřevěch se vyskytuje spolu s fustinem (dihydrofisetinem). Tato dřeva jsou dnes relativně vzácnými komoditami.

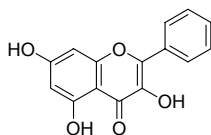


fisetin

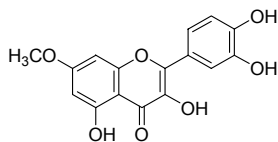


myricitrin

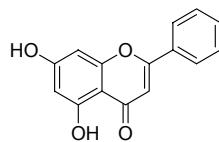
Žlutý flavonoid fisetin je přítomný v kůře a dřevě mnoha stromů; izolován byl např. z *Rhus cotinus*, ruj vlasatá. Žlutý myricitrin byl izolován z kůry myrty *Myrica nagi*.



galangin



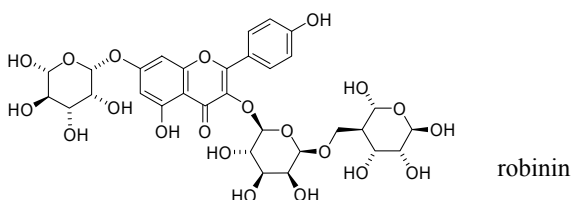
rhamnetin



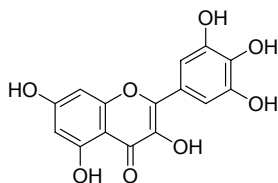
chrysin

Žlutý málo rozpustný ve vodě hesperidin, též zvaný cirantin, byl izolován z citrusů, citronů (*Citrus limon*) a pomerančů (*Citrus sinensis*). Hesperetin téže barvy je jeho aglykonem.

Lehce žlutý galangin je izolován z kořenů galangy, *Alpinia officinarum*. Žlutý rhamnetin je aglykonem xanthorhamninu, vyskytuje se v plodech řešetláku počistivého *Rhamnus cathartica*.



robinin

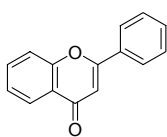


myricetin

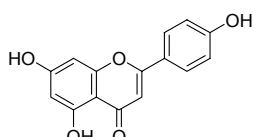
Žlutý robinin je dimorfní flavonoid izolovaný z listů a květů trnovníku (akátu) bílého *Robinia pseudacacia*. Žlutý myricetin se vyskytuje v kůře stromu *Myrica nagi*.

Další skupinou jsou flavanoly, jejich barva je obvykle také žlutá. Nejjednodušším zástupcem je flavon.

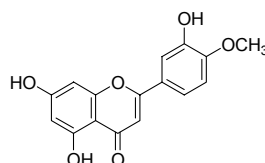
Žlutý ( $\lambda_{\max}$  350, 405 nm), ve vodě nerozpustný flavon byl izolován z prvosenky žahavé *Primula malacoides*, Franch., apigenin téže barvy byl izolován z petržele *Petroselinum crispum*, celeru *Apium graveolens* a heřmánku *Matricaria recutita*.



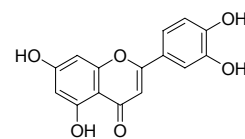
flavon



apigenin

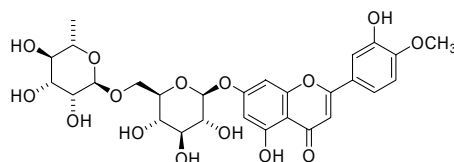


diosmetin



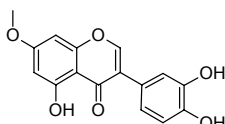
luteolin

Diosmin a jeho aglykon diosmetin jsou žluté látky, které se vyskytují např. v citronech *Citrus limon*. Strukturálně blízký demetylovaný žlutý luteolin, též zvaný digitoflavon, je ve formě 5-glukosidu, galuteolinu, izolován ze semen jestřabiny lékařské *Galega officinalis*, a žlutý luteolin 7-glukosid, zvaný cynarosid, se nachází v řebříčku obecném *Achillea millefolium*. Nať rýty barvířského, rezedy (*Reseda luteola*) a kručinka barvířská *Genista tinctoria* v listech a květech obsahují žluté barvivo luteolin, které se používá k barvení látek (např. plátna a vlny).



diosmin

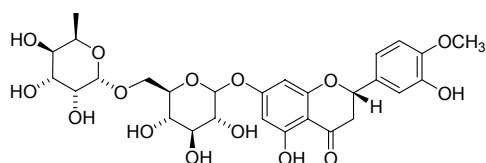
Výše zmíněný přírodní flavonový glykosid, rhamnoglykosid diosmetinu, je izolován z řady zdrojů, mimo citronovou kůru (*Citrus limon*) z routovité *Zanthoxylum avicennae* a květů novozélandského stromu jerlínu kowhai (pelu-pelu) *Sophora microphylla*.



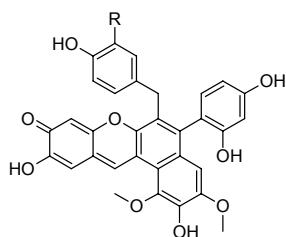
santal

Žlutý isoflavonový pigment santal je přítomen jako jedna z barevných látek v santalovém dřevě (*Santalum album*).

Dále se v santalovém dřevě nacházejí i červené santaliny, jimiž přecházíme ke složitějším pyranovým derivátům. Santaliny jsou jakožto fenoly rozpustné v alkáliích

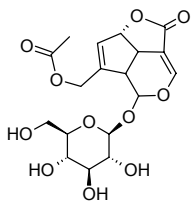


hesperidin

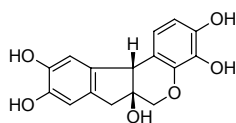


R= OH, santalin A,  
R= OCH<sub>3</sub>, santalin B

a organických rozpouštědlech, ve vodě nikoli. Roční světová produkce dřeva je 50 tun.

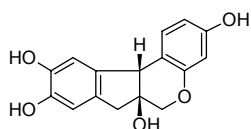


asperulosid



haematoxylin

Žlutý asperulosid zvaný též rubichlorová kyselina se nalézá ve svízeli vonném *Galium odoratum* a svízeli přítule *Galium aparine*. Vnitřní část dřeva stromu *Haematoxylum campechianum* obsahuje cca 10 % bezbarvé sloučeniny, haematoxylinu, který m.j. vyniká tím, že je 12 × sladší než sacharosa. Tato sloučenina na vzduchu oxiduje na červený až fialově modrý haematoxin (haematein). Světový roční obrat je cca 600 tun dřeva. Alkoholický roztok haematoxylinu (0,2 %) se používá jako indikátor. Je žlutý až oranžový v kyselých roztocích a purpurový v alkalických. Jeho roztok se také používá k barvení mikroskopických preparátů. Čerstvě připravený roztok haematoxylinu nebarví. Pokud je však oxidován na haematein, je možno jej použít s amoniakovým mořidlem, které urychluje zrání barviva, k barvení na červenou. Pokud takto obarvenou látku vypereme ve vodě, zmodrá.

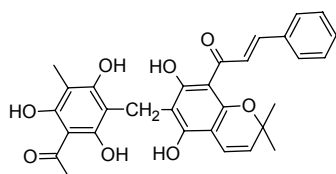


brazilin



brazilein

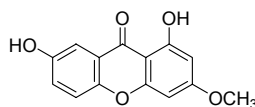
Americké dřevo „brazilwood“ *Caesalpinia echinata* obsahuje ve vodě rozpustnou sloučeninu, brazilin, která přechází oxidací na červené barvivo brazilein. Použitím různých mořidel lze barvit jeho pomocí na jasně červený odstín. „Brazilwood“ byl ve středověku jedním z nejdůležitějších barviv. Jeho sláva skončila v 19. století a dnes je jeho produkce zanedbatelná.



rottlerin

Stále zelený keř *Mallotus philippensis*, kamalský strom opičí tváře, vylučuje z plodů červený rottlerin, který lze izolovat i z kořenů této rostliny. Světová produkce tohoto kdysi populárního barviva není známa. Zařadit jej můžeme i mezi rostlinné chalkony.

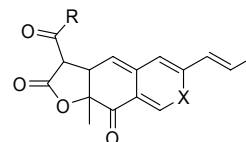
Na závěr této kapitoly uvedme vyšší homolog pyronu, xanthon a jeho deriváty. Patří k nim gentisin.



gentisin

Gentisin je světle žluté xanthonové barvivo z kořenů hořce *Gentiana* sp. o  $\lambda_{\max}$  410, 315, 275 a 260 nm, které charakteristicky barví pravou slovenskou „koreňovici“.

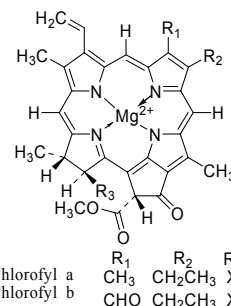
Zajímavé jsou přírodní barvy „Anka“ (ang-kak), které se používají v potravinářství, ovšem mimo Evropu a USA, mající původ v houbě *Monascus*, která se hojně vyskytuje v mnoha variacích, např. na bramborách, rýži a jiných potravinách.



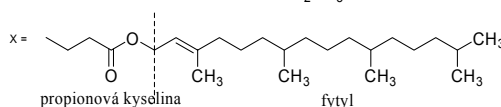
Vyskytují se v řadě variant, např. R = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, X = O purpurový rubropunctatin, X = NH oranžový rubropunctamin, R = C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, X = O oranžový monascorubrin a X = N purpurový monascorubramin. Strukturně příbuzné ankaflavin a monascin jsou žluté.

## 6. Oligopyrrolová barviva

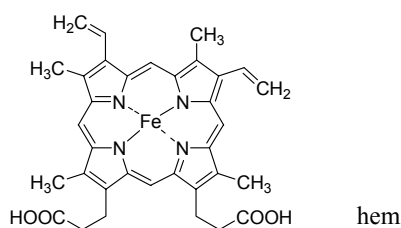
Mezi nejznámější oligopyrrolová barviva patří zelené chlorofyly z rostlin, jež se účastní fotosyntézy, a červený hem z hemoglobinu, který se účastní přenosu kyslíku. V organismu je hem vázán na bílkoviny, jako nař. globin přes histidinový zbytek.



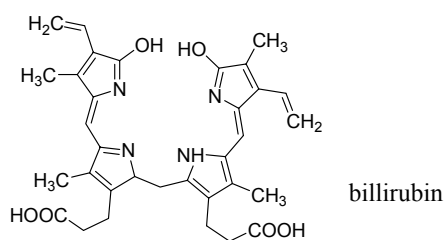
Chlorofyl a R<sub>1</sub> CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub> X  
Chlorofyl b R<sub>1</sub> CHO, R<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub> X



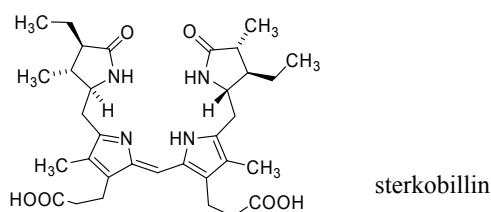
chlorofyl



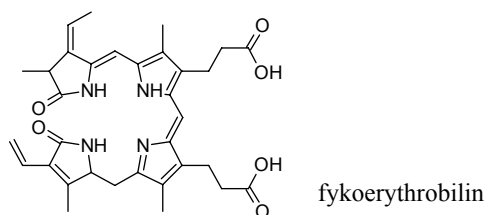
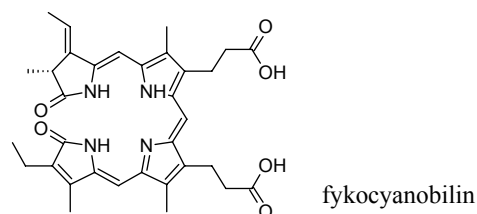
Hemoglobin je strukturálně podobný myoglobin, což je jednořetězcový hemoprotein, sekvenčně i konformačně homologní s  $\beta$ -podjednotkou hemoglobinu. Myoglobin je část sarkoplazmatického proteinu svalu a je odpovědný za více než 90 % barevnosti masa. Jeho koncentrace ve sva-lech je proměnlivá. Je ve vodě rozpustný, též se rozpouští ve zředěných roztocích solí. V obou se na atom železa v hemu může vratně vázat molekula kyslíku.



Billirubin (píše se i s jedním l) je hlavní barvivo žluči, je oranžově červený a tvoří se oxidací hemu. Vyskytuje se konjugován jako glukuronid. Zelený billiverdin je také ze žluči.



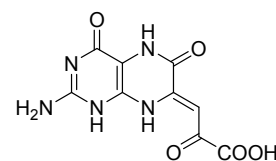
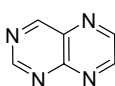
(-)-Stercobillin je jeden z oranžově žlutých urobillinů, který se tvoří ve střevě další obměnou metabolitů hemu.



Biliny fycocyanobilin a fycocerythrin jsou připojeny k cystinovému zbytku apoproteinu thioetherovou vazbou. Jsou to červená a modrá barviva ze tří oddělení řas, *Rhodophyta*, *Cyanophyta* a *Cryptophyta*. Jsou to chemicky tzv. tetrapyrroly s otevřeným kruhem, jsou děleny podle barevnosti na modré fycocyaniny, červené fycocerythrin a lehce modré allofycocyaniny. Tyto pigmenty z řas mají do budoucna velký potenciál jako přírodní barviva potravin, kosmetiky a léků. Fycocerythrin se používá jako fluorescenční značka v imunochémii.

## 7. Pteridinová barviva

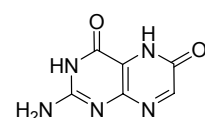
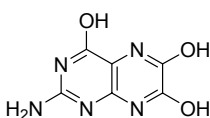
Skupina barviv patřících mezi pteriny je odvozená od bicycklického heterocyklu pteridinu. První žlutý pigment byl izolován z křídel motýlů (řád *Lepidoptera*) již v roce 1889, skupina těchto pigmentů byla nazvána pteridiny (pteron = řecky křídlo). Poměrně vysoké koncentrace pterinů se nacházejí jako pigmenty u hmyzu, obojživelníků, plazů a ryb.



pteridin

erythropterin

Červený erythropterin a žlutý leukopterin jsou obsaženy v křídlech motýlů, barvě mloků a mořském planktonu.

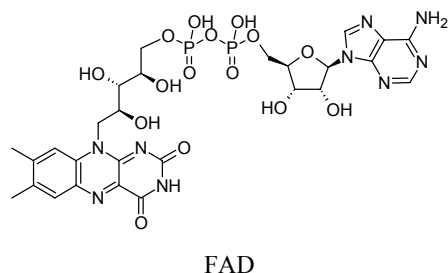
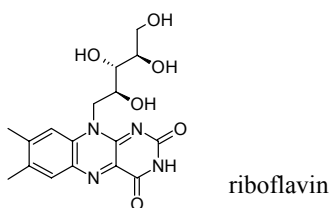


leukopterin

xanthopterin

Oranžový xanthopterin se kromě motýlích křídel vyskytuje i v krabech, hmyzu a lidské moči.

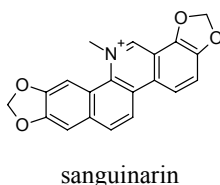
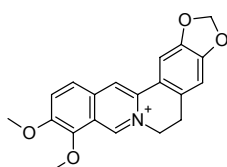
Riboflavinová žluť, derivát pteridinu, označovaná též jako E101 anebo vitamin B<sub>2</sub>, fluorescenční žluté barvivo (*flavus* je latinsky žlutý), se volně nachází pouze v retině oka. Nalézá se v přírodním materiálu konjugovaná jako riboflavin monofosfát v játrech, tučných rybách (rybím tuku/oleji), mléčném tuku, tučných mléčných výrobcích, žlutcích, avokádu, ústřicích, ořechích, luštěninách, zrní,



brokolici, špenátu, chřestu a podobně; případně se vyskytuje také jako flavinadenindinukleotid (FAD).

## 8. Isochinolinová barviva

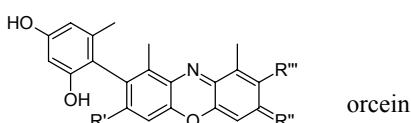
Kořen krvavěnky *Sanguinaria canadensis* se již v prehistorických dobách používal k barvení na oranžovo, růžovo a červeno. Krvavě červenou šťávu můžeme dostat z oddenku rostliny.



Šťáva obsahuje isochinolinové alkaloidy, jmenovitě sanguinarin (bezbarvý alkaloid, jehož soli jsou červené; je antimikrobiální a účinkuje proti plaku) a řadu dalších, včetně žlutého berberinu. Jedovatý berberin je obsažen také v keři dřevitáku obecném (dráči) *Berberis vulgaris*, vlašovičnicku větším *Chelidonium majus* (se sanguinariem) a orlíčku obecném *Aquilegia vulgaris*.

## 9. Ostatní barviva

Orcein je směsí látek s fenoxazonovou strukturou typu hydroxy-orceinů, amino-orceinů a amino-orceiniminů, z nichž např. derivát  $R', R'' = OH$ ,  $R''' = H_2$ , se nazývá  $\alpha$ -hydroxyorcein.



Orcein a orchil jsou barviva z tzv. archilu, lišejníků *Rocella tinctoria*, *Ochrolechia tartarea* (syn. *Lecanora tartarea*), *Everina prunastri*, z druhů *Parmelia*, *Umbilicaria* a *Lasallia*. Obecně jde o směs červených, purpurových a fialových barviv, získávaných z lišejníků působením amoniaku.

## 10. Přehled potravinářských „čech“

Vzhledem k tomu, že nás přírodní i syntetická barviva obklopují ze všech stran, je jejich použití v mnoha výrobcích regulováno. Znakem takové regulace je jednak evidence povolených barviv a na straně druhé stanovení povolených koncentrací. Z důvodů snadné evidence mají potravinářské barvy přiděleny evidenční symboly, které je charakterizují. Uvádíme seznam těchto symbolů s uvedením významu.

E100, kurkumin; E101, riboflavin (vitamin B1) a riboflavin-5'-fosfát; E102, tartrazin; E104, chinolinová žluť; E107, žluť 2G; E110, oranžová žluť S (žluť SY); E120, karmín pravý (košenila); E121, citronová červeň 2; E122, azorubin; E123, amarant; E124, košenilová červeň A (ponceau 4R); E127, erytrosin; E128, červeň 2G; E131, patentní modř V; E132, indigotin (indigokarmín); E133, brilantní modř FCF; E140, chlorofyly (i) a chlorofyliny (ii); E141, chlorofylové (i) a chlorofylinové (ii) komplexy s obsahem mědi; E142, brilantní zeleň kyselá (lisaminová zeleň); E143, fast green FCF (stálá zelená); E150, karamel; E151, černá brilantní BN; E153, medicínální uhlí; E154, hněd FK; E155, hněd HT; E160a, alfa, beta, gama-karoten (provitamin A); E160b, bixin, norbixin (Annato, Orlean); E160c, kapsantin (kapsorubin, paprikový extrakt); E160d, lykopen (rajčatová žluť); E160e, beta-apo-8-karotenal; E160f, ethylester kyseliny beta-apo-8-karotenové; E161a, flavoxantin; E161b, lutein; E161c, kryptoxantin; E161d, rubixantin; E161e, violaxantin; E161g, kantaxantin; E162, betanin (červeň z červené řepy); E163, antokyany; E166, santalové dřevo; E170, uhličitán (i) a hydrogenuhličitán (ii) vápenatý; E171, oxid titaničitý; E172, oxidy a hydroxidy železa (hnědý, červený, žlutý, černý); E173, hliník; E174, stříbro; E175, zlato; E180, rubínový pigment (litholrubin BK).

## 11. Závěr

Nahlédnutí do kuchyně přírody, která v nepřeberné knihovně sekundárních metabolitů stvořila i látky, které jsou barevné a jako barviva i často slouží, je drobnou pomůckou, která může být významná pro potravinářského, farmaceutického (jak je např. uvedeno v odstavci 1.2.), či kteréhokoliv chemika, neboť může napomoci širšímu využití citovaných látek v rámci „obnovitelných zdrojů“ zelené chemie. Výčet barviv zde uvedených je nutno brát jako ukázkou několika zajímavých příkladů ilustrující nepřebernou krásu chemie přírodních látek, které mohou být považovány za typické příklady, a nikoli jako vyčerpávající

přehled. Pro další informace odkazujeme na uvedené literární zdroje. QBFFFQS.

*Autoři tímto děkují MŠMT za podporu v rámci výzkumného záměru č. MSM6046137305. Dále děkují doc. RNDr. Lubomíru Opletalovi, CSc. za významnou pomoc se správnou botanickou nomenklaturou.*

#### LITERATURA

- Dean J.: *The Craft of Natural Dyeing*. Search Press (1995) ISBN: 0855327448.
- Liles J. N.: *The Art and Craft of Natural Dyeing: Traditional Recipes for Modern Use*. University of Tennessee Press, Knoxville (1990) ISBN: 0870496700.
- Buchanan R.: *A Dyer's Garden: From Plant to Pot Growing Dyes for Natural Fibers*. Interweave Press, Loveland (1995) ISBN: 1883010071.
- McRae B. A.: *Colors from Nature: Growing, Collecting and Using Natural Dyes*. Garden Way Publishing Co Pownal (1993) ISBN: 0882667998.
- Epp D. N.: *The Chemistry of Natural Dyes (Palette of Color Series)*. Terrific Science Press, Middletown (1995) ISBN: 1883822068.
- <http://spectra.galactic.com/SpectraOnline/about/collections.htm>, staženo 15.10.04.
- [http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/sdbs/owa/sdbs\\_sea\\_cre\\_frame\\_sea](http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/sdbs/owa/sdbs_sea_cre_frame_sea), staženo 15.10.04.
- <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/menu-e.html>, staženo 15.10.04.
- <http://www.lohninger.com/spectroscopy/dball.html>, staženo 15.10.04.
- <http://www.nist.gov/srd/online.htm>, staženo 15.10.04.
- <http://www.spectroscopynow.com/>, staženo 15.10.04.
- <http://www.gsu.edu/~mstnrhx/edsc84/dye.htm>, staženo 15.10.04.
- <http://www.danielsmith.com/learn/inksmith/200211/>, staženo 15.10.04.
- <http://www.ajantacolours.com/prod.htm>, staženo 15.10.04.
- <http://wwwchem.uwimona.edu.jm:1104/lectures/ecode.html>, staženo 15. 10. 2004.
- <http://www.foodcolour.com/>, staženo 15.10.04.
- <http://www.neelikon.com/foodcol.htm>, staženo 15.10.04.
- <http://www.standardcon.com/food%20colohttp://www.rohadyechem.com/index1.shtml>, staženo 15.10.04.
- <http://www.ukfoodguide.net/enumeric.htm>, staženo 15.10.04.
- <http://www.agsci.ubc.ca/courses/fnh/410/modules.htm#Colour>, staženo 15.10.04.
- <http://www.raise.org/natural/pubs/dyes/annex.stm>, staženo 15.10.04.
- <http://www.dyeman.com/NATURAL-DYES.html>, staženo 15.10.04.
- <http://www.2k-software.de/ingo/farbe/farbchemie.html>, staženo 15.10.04.
- The Merck Index*, 13th Ed., Merck & Co. Inc., Whitehouse Station, 2001, electronic version by CambridgeSoft, Cambridge.
- ACD/Dictionary*, ver. 8.08, ACD/Labs, Toronto, 2004.
- Kodíček M.: *Biochemické pojmy, výkladový slovník*, VŠCHT Praha, verze 1.0, 2004, [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-002/](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-002/), staženo 1.8.05.
- Paulová H., Bochořáková H. Táborská E.: Chem. Listy 98, 174 (2004).
- Lachman J., Hamouz K., Orsák M.: Chem. Listy 99, 474 (2005).
- Chlupáčová M., Opletalová V.: Chem. Listy 99, 320 (2005).
- Vítková M., Macková Z., Fukal L., Lapčík O.: Chem. Listy 99, 1135 (2005).
- Chen P.C., Huang C.C.: Huaxue 52, 127-32 (1994), Chem. Abstr. 122, 293389 (1995).

**J. Čopíková<sup>a</sup>, M. Uher<sup>b</sup>, O. Lapčík<sup>c</sup>, J. Moravcová<sup>c</sup>, and P. Drašar<sup>c,d</sup>** (<sup>a</sup> Department of Carbohydrate Chemistry and Technology, Institute of Chemical Technology, Prague, <sup>b</sup> Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Bratislava, <sup>c</sup> Department of Chemistry of Natural Compounds, Institute of Chemical Technology, Prague, <sup>d</sup> Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague): **Natural Colorants**

A brief survey of the most frequently occurring natural colorants aims to show the importance of this group of renewable materials, which can be utilised, among others, in food and pharmaceutical industry. The beauty and biodiversity of this group of mostly secondary metabolites are illustrated.