

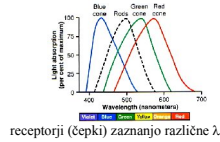
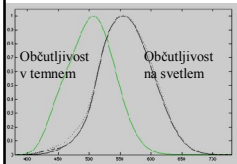
Barva

Barva je posledica interakcije elektromagnetnega valovanja s fotoreceptorji, ki se nahajajo v mrežnici očesa.

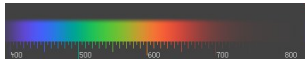
Na barvo nekega objekta vplivajo

- Spektralna sestava svetlobe s katero osvetljujemo nek predmet
- Interakcija snovi katero osvetljujemo z elektromagnetnim valovanjem
- Občutljivost receptorjev za svetlobo določene valovne dolžine

Barvo zaznavamo v območju valovnih dolžin 380 nm do 770 nm (odbiti spekter)



receptorji (čepki) zaznajo različne λ



Merjenje barve

CIE sistem barv

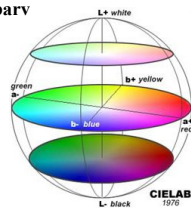
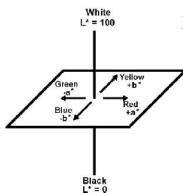
- Commission internationale de l'éclairage (FR)
- International Commission on Illumination (ANG)
- Upošteva, da je barva, ki jo zaznamo, posledica razlik v interakciji elektromagnetnega valovanja različnih valovnih dolžin s fotoreceptorji
- Vsako barvo lahko sestavimo kot mešanico treh osnovnih barv (rdeče, zelene in modre)

Hunterjev sistem-najuporabnejši v živilstvu

Barvo lahko predstavimo v treh dimenzijah (L, a, b)-bazira na CIE sistemu, gre le za drugačno predstavitev.

1. Dimenzija je svetlost (L = 0 je črna; L = 100 je bela)
2. Dimenzija je ton barve (+a = rdeče; -a je zeleno)
3. Dimenzija je ton barve (+b = rumeno, -b je modro)

Hunterjev sistem barv



Kroma metri

- Majhni spektrofotometri, kjer vzorec osvetlimo s svetlobo (blisk)
- Nato se analizira spekter odbite svetlobe-barva

Barvne spremembe živil povezane s porjavenjem

Encimsko porjavenje (polifenol-oksidge)

- Sveže narezana sadje in zelenjava, sokovi

Karamelizacija

- Dehidracija in polimerizacija sladkorjev pri visokih temperaturah

Porajevanje lipidov

- Reakcije oksidacije pri visokih temperaturah - cvrenje

Maillardova reakcija

- Reakcije reducirajočih sladkorjev in spojin z amino skupino

Posledice Maillardove reakcije

Živilom daje značilno barvo (zaželjeno/nezaželjeno)

Živilom daje značilno aromo (zaželjeno/nezaželjeno)

Tvorijo se spojine z antioksidativnim učinkom (zaželjeno)

Tvorijo se toksične spojine (nezaželjeno)



kruh

Izguba esencialnih aminokislin (lizin)

Izguba vitaminov (askorbinska kislina - vitamin C)

Izguba sladkosti (sladkorji reagirajo)

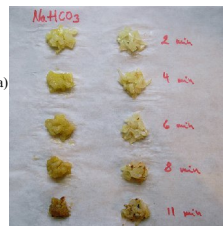
Sprememba teksture (polimerizacije-bolj čvrsta struktura)

Tipičen primer zaželjene Maillardove reakcije:

- Kruh (rjava barva, značilne arome)

Tipičen primer nezaželjene Maillardove reakcije:

- Termična obelava mleka (rjava barva, izguba lizina)



pražena čebula

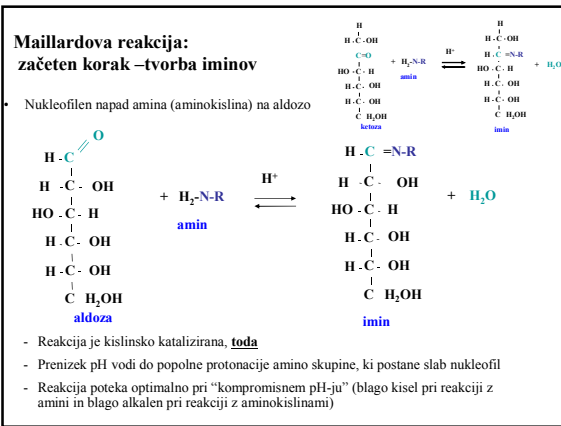
Kemizem Maillardove reakcije (več reakcij)

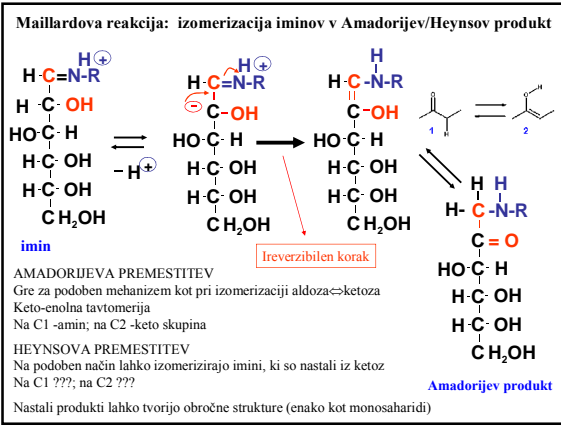
Koraki

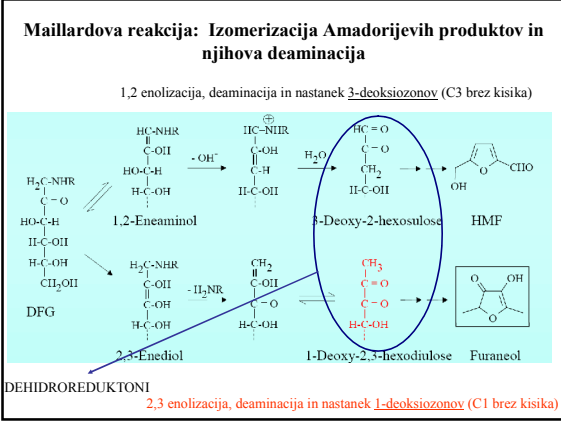
- Kondenzacija-vezava amino skupine (aminokislina) na karbonilno skupino (sladkorji)
- Prerazporeditev/premestitev funkcionalnih skupin v novo nastali molekuli-enolizacija
- Reakcije produktov enolizacije z aminokislinami
- Fragmentacija v manjše molekule
- Polimerizacija reaktivnih spojin v rjavo obarvane polimere

Fizikalno kemijski dejavniki, ki vplivajo na potek in hitrost reakcije

- Vrsta sladkorjev in aminokislin
- Vodna aktivnost
- pH
- Temperatura
- Dodatek snovi, ki zmanjšujejo hitrost reakcije

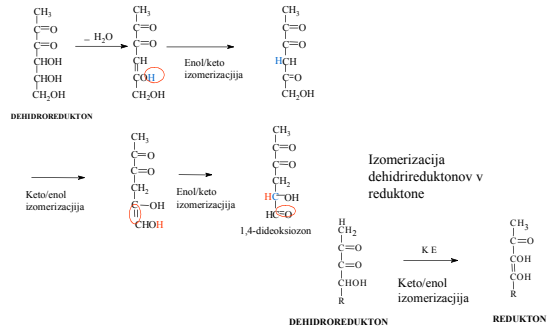




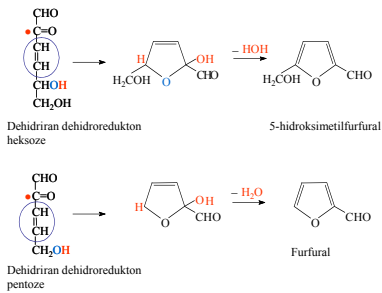


Maillardova reakcija: 1-deoksiozoni (dehidracija, izomerizacija)

Dehidracija 1-deoksiozonov in nastanek 1,4-dideoksiozonov



Maillardova reakcija: Nastanek furfurala in hidroksimetilfurfurala iz 3-deoksiozonov



Hidroksimetilfurfural je zelo reaktiven in reagira v reakcijah polimerizacije

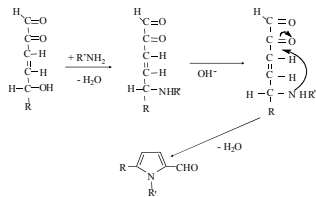
Pri tem nastajajo visokomolekularni rjavi pigmenti (melanoidini), predvsem pri pH >5

Maillardova reakcija: Nastanek spojin s pirolskim obročem

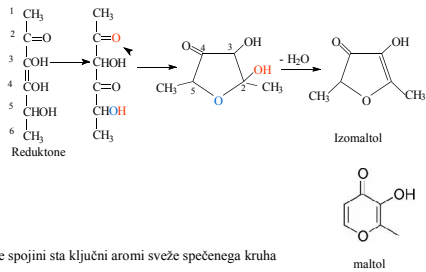
•V prisotnosti velike koncentracije aminov poteka poleg nastanka 5-členskih obročev s kisikom (furfural-furano obroč) tudi tvorba 5-členskih obročev, ki vsebujejo dušik (pirolski obroč)

•Pri nastanku obarvanih produktov Maillardove reakcije (melanoidinov), se tudi ti vključujejo v polimerni strukture, ki imajo večji ali manjši delež dušika.

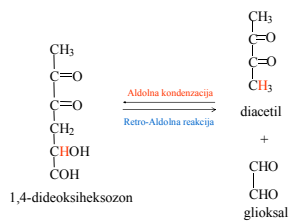
•Če poteka Maillardova reakcija v prisotnosti žveplo vsebujočih aminokislin (cistein, metionin), se tvorijo tudi petčlenski obroči z žveplom (tiopeni)



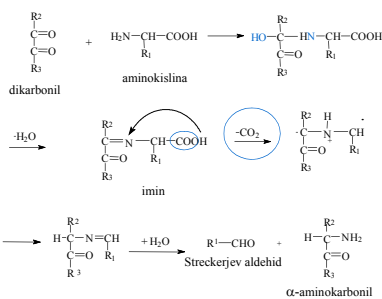
Maillardova reakcija: Nastanek maltola in izomaltola iz 1-deoksiozonov



Maillardova reakcija: Razpad deoksiozonov z retro-aldolno reakcijo na reaktivne dikarbone



Maillardova reakcija: Reakcije reaktivnih dikarbonilov z aminokisljinami - Streckerjeva razgradnja



Pomen Streckerjeve razgradnje aminokislin

Nastanek značilnih arom termično obdelanih živil

- Pri razpadu vsake aminokislina nastane različen aldehyd. Nastanejo različne hlapne spojine-aroma.

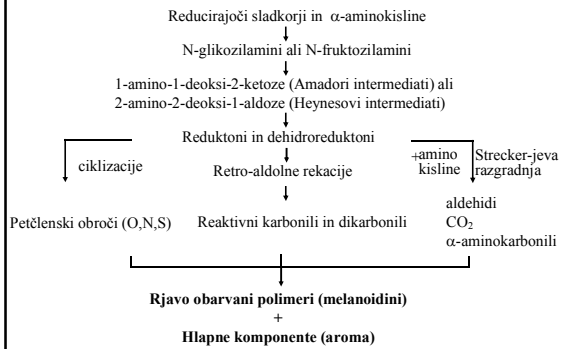
Zmanjša se prehranska vrednost

- Predvsem izgube lizina, ki ima amino skupino na stanski verigi.
- Kovalentno povezovanje peptidnih verig z dikarbonili.
- Nastanek kancerogenih in mutagenih substanc (v sledovih, verjetno nepomembno)

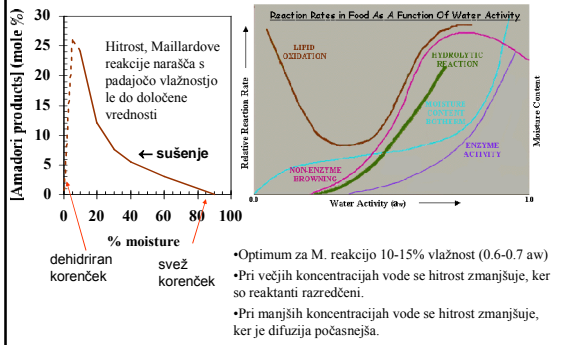
TABLE 5.25
Characteristic Flavor Notes of Aldehydes Produced by Strecker Degradation of Amino Acids

Amino Acid	Typical Flavor
Phe, Gly	Caramel-like
Leu, Arg, His	Roast-like, roasted
Ala	Salty
Phe	Bakery, cracker
Glu, Lys	Bakery
Met	Roast, heavy
Cys, Gly	Smoky, burnt
α-Amino butyric acid	Meaty
Arg	Popcorn-like

Maillardova reakcija: Splošna shema



Vpliv vodne aktivnosti na Maillardovo reakcijo



Vpliv temperature na Maillardovo reakcijo

Temperatura vpliva tako na hitrost kot tudi na potek Maillardove reakcije

- Hitrost se poveča za 20% do 50%: če temperatura naraste za 1 °C (odvisno od sladkorja)
- Pri višjih temperaturah se tvorijo produkti z večjim deležem ogljika
- Pri večjih temperaturah se tvorijo bolj temno obarvani produkti

Maillardova reakcija poteka tudi v človeškem organizmu (**AGE-Advanced End Glycation Products**)

- Problem pri sladkorni bolezni (velika koncentracija glukoze v krvi)-vnetni procesi

- Valin pri 100°C → vonj po rženem kruhu
- Valin pri 180°C → vonj po čokoladi
- Prolin pri 100°C → vonj po zažganih proteinih
- Prolin pri 180°C → aroma po kruhu
- Histidin pri 100°C → brez arome
- Histidin pri 180°C → aroma po koruznem kruhu, maslena

Vpliv pH na Maillardovo reakcijo

- pH optimum za večino aminokislin je v šibko bazičnem (raste do pH 10)-amini pod pH 7
- Najbolj zaželjene arome se običajno tvorijo v šibko kislem pH-ju
- Pri višjem pH-ju se tvorijo bolj temno obarvani produkti
- Zaradi nastanka kislin med reakcijo in izgube bazičnih AK, se pH med reakcijo zmanjšuje (samo-omejevanje)
- V s sladkorji bogatih živilih ponavadi k obarvanju največ prispeva karamelizacija. Maillardova reakcija postane pomembna šele pri pH nad 6 in majhni vlažnosti.
- Maillardova reakcija ne poteka, če je pH manjši od 3

Pojava obarvanih produktov po reakciji AK z D-glukozo pri 121 °C (10 min)

Reaktivnost sladkorjev in aminokislin v Maillardovi reakciji

Reaktivnost pada v vrsti :

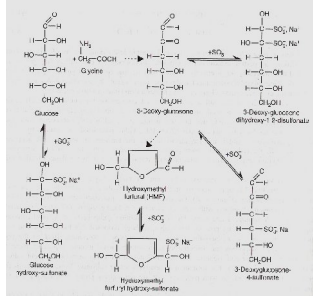
- Pentoze > heksoze > reducirajoči disaharidi > nereducirajoči disaharidi (še le po hidrolizi)
- Manoz > galaktoza > glukoza
- Pentoze (riboza, deoksi riboza) so pomembne pri porjavenju pečnega mesa

- Kratkoveržne aminokisljine > dolgoveržne aminokisljine (glicin je najreaktivnejši)
- Lizin sodeluje v Maillardovi reakciji, tudi ko je del proteinov (amino skupina na R)
- Sirotka > kazeini > sojini proteini > gluten

Oksidirana askorbinska kislina odlično reagira v Maillardovi reakciji

Kako upočasnimo Maillardovo reakcijo

- Nizek pH
- Nizka temperatura
- Močno znižamo a_w (dobro posušeno)
- Če imamo le malo reducirajočih sladkorjev in ti niso pomembne komponente izdelka, jih lahko reduciramo (npr. glukoza oksidaza, skladiščenje posušenega beljaka)
- Dodatek sulfita (reagira z zgodnjimi produkti Maillardove reakcije)



Pigmenti v rastlinskih in živalskih tkivih

TABLE 9.2
Classification of Plant and Animal Pigments Based on Their Chemical Structure

Chemical Group	Pigment	Examples	Coloration	Occurrence (examples)
Tetrapyrroles	Heme compounds	Oxymyoglobin	Red	Fresh meats
		Myoglobin	Purple/red	Packaged meats
Tetraene	Chlorophylls	Chlorophyll <i>a</i>	Blue-green	Broccoli, lettuce, spinach
		Chlorophyll <i>b</i>	Green	
		Carotenoids	Carotene	Yellow-orange
O-heterocyclic compounds/quinones	Flavonoid/phenolics	Lycopene	Orange-red	Tomatoes
		Anthocyanins	Orange/red/blue	Berries, red apple, red cabbage, radish
N-heterocyclic compounds	Betalains	Flavonols	White-yellow	Onions, shallots, leeks
		Anthocyanins	Red-brown	Aged Wine
N-heterocyclic compounds	Betalains	Betain	Purple/red	Red Beets, Swiss chard, certain peas
		Betaxanthins	Yellow	

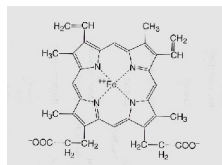
- Že dolgo del človeške prehrane ("varni")
- Kompleksna struktura
- So kinetično nestabilni (procesiranje, skladiščenje)

Pigmenti, ki vsebujejo hem

- Obročna struktura iz štirih pirolovih obročev, ki ima na sredini koordiniran železov ion. Je ključen pigment pri barvi živalskega tkiva (v manjši meri k barvi prispevajo citokromi, flavini in B_{12})
- Mioglobin 90% barve, hemoglobin 10% (kri odteče)
- Vsebnost mioglobina v mišičnem tkivu vpliva na barvo le tega (piščanča prsa, račja prsa?)

Mioglobin (globin (153 AK, 16 kDa) + hem)
 Železo ima 6 koordinativnih vezi (4 piroli hema, 1 histidin iz globina, 1-različni ligandi (barva))

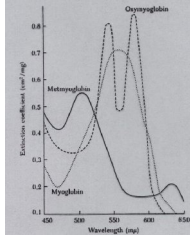
- Na barvo mesa (v povezavi z mioglobinom) vplivajo:
- Oksidacijsko stanje železa (Fe^{2+} , Fe^{3+})
 - Vrsta liganda, ki je vezan na železo
 - Stanje globina (nativen, deanturiran)



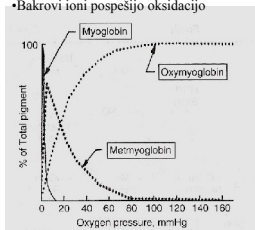
Oksidacijsko stanje železa in vrsta liganda vplivata na barvo

Oksidacijsko stanje:

- Mioglobin (Fe^{2+} ; ligand je voda)-deoksimioglobin: škrlato rdeča barva
- Oksimioglobin (Fe^{2+} ; Ligand je O_2): živo rdeča barva
- Metmioglobin (Fe^{3+} ; ligand je voda): rjavo rdeča barva (nastane z oksidacijo)



- Barva mesa je posledica razmerja med posameznimi oblikami (parcialni tlak kisika)
- Sveže meso dobi živo rdečo barvo (oksimioglobin)
- Pristotnost nativnega globina upočasni oksidacijo
- Nizek pH pospeši oksidacijo
- Bakrovi ioni pospešijo oksidacijo



Stabilizacija pigmentov na osnovi hema

Dodatek nitritov (NO_2^-) in nitratov (NO_3^-) v mesne izdelke

- V prisotnosti reductentov (askorbat, sulfiti) se tvori NO, ki daje komplekse z mioglobinom (rdeči, rožnati odtenki)
- NO ne reagira z metmioglobinom, zato so reductenti potrebni tudi za redukcijo le tega v mioglobin
- V odsotnosti kisika so nastali NO kompleksi stabilni. V prisotnosti kisika so občutljivi na svetlobo.
- NO_2^- lahko reagira tudi direktno z metmioglobinom. Pri termični obdelavi v reducirajočem okolju se tvorijo zeleni pigmenti (nezaželeno).

Pakiranje v zaščitno atmosfero (MAP-modified atmosphere packaging)

- Pakiranje v 100% CO_2 ; dodatek lovilcev kisika
- Kombinacija CO_2 , dušika in kisika (preprečiti mikrobiološko rast in ohraniti barvo)
- Dodatek majhnih količin CO (karboksi mioglobin-črnsjevo rdeča barva)-velika stabilnost

Klorofili

Klorofili-substituirani porfiri (4 pirolovi obroči) $+Mg^{2+}$ na sredini

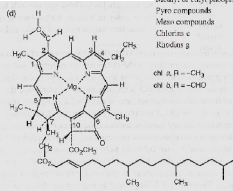
Klorofil a: klorofil b = 3:1

Med procesiranjem/skladiščenjem živil prihaja do sprememb v sestavi klorofilov (derivati)

TABLE 9.4

Nomenclature of Chlorophyll Derivatives

Phytols	Chlorophyll derivatives containing magnesium
Phaeophytols	The magnesium free derivative of the chlorophylls
Chlorophyllinols	The products containing a C-7 propionic acid resulting from enzymic or chemical hydrolysis of the phytin ester
Phaeochlorophyllins	The products containing a C-7 propionic acid resulting from removal of magnesium and hydrolysis of the phytin ester
Methyl or ethyl phaeochlorophyllins	The corresponding 7 propionic methyl or ethyl ester
Phenyl compounds	Derivatives in which the C-10 carboximethyl group has been replaced by hydrogen
Meso compounds	Derivatives in which the C-2 vinyl group has been reduced to ethyl
Chlorins	Derivatives of phaeophorbide a resulting from cleavage of the isocyclic ring
Chloradiols	The corresponding derivatives from phaeophorbide b



- Disociacija Mg^{2+}
- Hidroliza fitola na C7
- Esterifikacija propanojske kisline na C7 po odcipu fitola
- Odecep karboksimetila na C 10
- Redukcija etilenske skupine an C2

Derivati klorofila imajo različne absorpcijske spektre

TABLE 9.5
Spectral Properties in Ethyl Ether of Chlorophyll *a* and *b* and Their Derivatives

Compound	Absorption Maxima (nm)		Ratio of Absorption ("Blue"/"Red")	Molar Absorptivity ("Red" Region)
	"Red" Region	"Blue" Region		
Chlorophyll <i>a</i>	660.5	428.5	1.30	86,300 ^a
Methyl chlorophyllide <i>a</i>	660.5	427.5	1.30	83,000 ^b
Chlorophyll <i>b</i>	642.0	452.5	2.84	56,100 ^a
Methyl chlorophyllide <i>b</i>	641.5	451.0	2.84	b
Pheophytin <i>a</i>	667.0	409.0	2.09	61,000 ^b
Methyl pheophorbide <i>a</i>	667.0	408.5	2.07	59,000 ^b
Pheophytin <i>b</i>	655	434	—	37,000 ^c
Pyropheophytin <i>a</i>	667.0	409.0	2.09	49,000 ^b
Zinc pheophytin <i>a</i>	653	423	1.38	90,300 ^d
Zinc pheophytin <i>b</i>	634	446	2.94	69,200 ^d
Copper pheophytin <i>a</i>	648	421	1.36	67,900 ^d
Copper pheophytin <i>b</i>	627	438	2.53	49,800 ^d

Dejavniki, ki vplivajo na spremembe v strukturi klorofilov

Klorofilaza

- Encim, ki katalizira hidrolizo fitola (C7) s klorofila
- Klorofilaza se aktivira med termično obdelavo (60 °C do 80°C); pri višjih temper. denaturira
- Zmanjša se zelena obarvanost

pH

- Klorofil je bolj stabilen v bazičnem (pH 9) kot v kislem (pH3)

Kelatorji

- Večeje Mg^{2+} kar vpliva na zmanjšano intenziteto barve (olivno rjava barva – feoforbidi 2xH⁺)

Oksidacija ciklopentanskega obroča klorofila

- Nastanek modro zelenih odtenkov

Foto-razgradnja

- Razpad porfirinskega sistema in nastanek spojin z majhno molsko maso

Načini s katerimi lahko ohranjamo zeleno barvo klorofilov

Neutralizacija kislih raztopin (Dodatek CaO in NaH₂PO₄ v vodo za blanširanje)

Problemi:

- Ker le površinska nevtralizacija, sledi izguba barve med skladiščenjem
- Deaminacija aminokislin (amoniak)
- Pospešena hidroliza lipidov (nastanek MK)

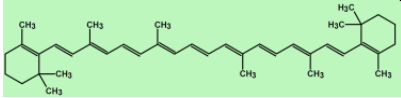
HTSP (High temperature short time processing)

Termična obdelava pri nižji temperaturi (60 °C), da poteče hidroliza fitola s klorofilazo. Kljub temu, da se barva zmanjša, so nastali klorofilidi na dolgi rok obstojnejši.


Izolacija klorofilov in zamenjava ionov (Cu²⁺, Zn²⁺)-dovoljeno v EU-uporaba kot barvilo

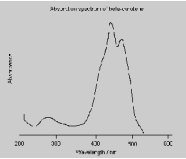
Dodatek Zn²⁺ v raztopino za blanširanje

Karotenoidi



β -karoten





Variacije na temo zgornje spojine (8 izoprenskih enot)

- Odprti/zaprti obroči
- Število in pozicija dvojnih vezi v obročih (ne v centralni verigi)
- Aldehidne skupine, OH skupine, karboksilne skupine (ne v centralni verigi)

Kje najdemo karotenoide

<p>Paradižnik (likopen) Korenje (α in β karoten) Rdeča paprika (kapsantin) Koruza (lutein in zeaksantin) Losos (astaksantin-morske rastline)</p>	<p>Funkcija</p> <ul style="list-style-type: none"> • Dela absorbirane svetlobe prenesejo na klorofil • Absorbirajo presežek svetlobe zaščita • Signalne molekule?
---	--

Tudi mnogo druge rastline vsebujejo karotenoide.
(grašek, špinaca, ohrovt, šparglji)
Njihova barva, je maskirana s klorofilom (jesen)

Pigment	Green (mg/100 g)	Half-ripe (mg/100 g)	Ripe (mg/100 g)
Lycopene	0.11	0.84	7.85
Carotene	0.16	0.43	0.73
Xanthophyll	0.02	0.03	0.06
Xanthophyll ester	0	0.02	0.10

• Pri zorenju se pogostokrat poveča vsebnost karotenoidov
• Biosinteza karotenoidov poteka tudi ko plod utrgame (paradižnik)

Kemijske lastnosti karotenoidov

Zaradi velikega števila konjugiranih dvojnih vezi se radi oksidirajo, predvsem pri poškodbah.

- Tvorijo se epoksidi, karbonili (podobno kot pri MK).
- Oksidacijo pospešijo kovinski ioni, lipoksigenaze (peroksidi MK)

Izjemno dobri antioksidanti (zavirajo oksidacijo MK)
Pri velikih parcialnih tlakah kisika, lahko pospešijo oksidacijo (prooksidanti)

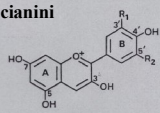
Dvojnne vezi predvsem v trans konfiguraciji. Teoretično ogromno število izomer. Pri procesiranju nastajajo tudi cis izomere. Izomerizacija praktično ne vpliva na barvo, vpliva na prehransko vrednost (provitamin A)

Relativno stabilni pri procesiranju živil. Blanširanje npr. poveča stabilnost (denaturacija lipoksigenaze)

Antocianidini in Antocianini

Funkcija pri rastlinah:

- Razmnoževanje (cvetovi, plodovi)
- Zaščita pred UV žarki
- Antioksidanti



R ₁ = H	R ₂ = H	PELARGONIDIN
R ₁ = OH	R ₂ = H	CYANIDIN
R ₁ = OH	R ₂ = OH	DELPHINIDIN
R ₁ = OCH ₃	R ₂ = H	PEONIDIN
R ₁ = OCH ₃	R ₂ = OH	PETUNIDIN
R ₁ = OCH ₃	R ₂ = OCH ₃	MALVIDIN

Figure 6-23 Chemical Structure of Fruit Anthocyanidins

•**Antocianidine** uvrščamo med flavonoide (C₆C₃C₆)-polifenoli

•Modra, vijolična rdeča, oranžna (substituente na obročnem sistemu vplivajo na barvo)



•V naravi so glikozilirani-**antocianini** (izoliranih je bilo okoli 600 različnih)

•Sladkorji so vezani C3 (tudi C5)-glikozidi; glukoza, ramnoza, galaktoza; večja polarnost

•Sladkorji ki so vezani na osnoven skelet so še dodatno zaesterni (aromske in alifatske kisline)

•Lahko zavzamejo do 1 % suhe teže rastlin (grozdje, ribez, rdeča pomaranča, jajčevcev...)

Barva antocianidinov

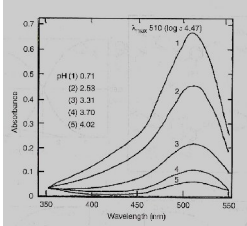
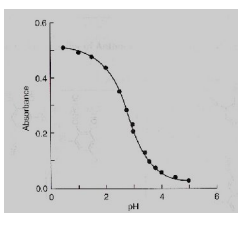
shade of blue →

<chem>Rc1ccc(O)cc1</chem> pelargonidin Jagode, slive, pelargonije	<chem>Rc1ccc(O)c(O)c1</chem> cyanidin zelo razširjen (gozdni sadeži, češnje)	<chem>Rc1ccc(O)c(O)c(O)c1</chem> delphinidin brusnice
		<chem>Rc1ccc(O)c(O)c(OC)c1</chem> petunidin aronija, petunije-rože
		<chem>Rc1ccc(O)c(O)c(OC)c(OC)c1</chem> malvidin grozdje

↓ shade of red

Povečevanje števila OH skupin pomeni pomik v modro
 Povečevanje zaesternih OH skupin pomeni pomik v rdečo
 Največkrat rastline vsebujejo več različnih antocianidinov. Barva je posledica razlik v koncentraciji in pH-ju.

Antocianidini in pH

•V zelo kislem (pH 1) prevladuje protonirana oblika –Flavilijev kation

•Flavilijev kation dobro absorbira svetlobo v med 500 in 550 nm zato je rdeče barve

•S povečevanjem pH-ja nastajajo brezbarvni ali rahlo rumeno obarvani antocianidini

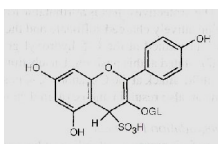
•pri pH okoli 6 se lahko tvorijo tudi antocianidini modre barve

•Prehajanje med oblikami je reverzibilno (bolj ali manj)

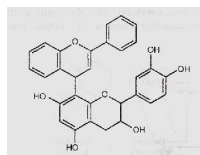
Stabilnost antocianidinov

- Hidroksilacija antocianidinov zmanjšuje stabilnost (možnost oksidacije)
- Metilacija hidroksilnih skupin povečuje stabilnost
- Termična obdelava pomakne ravnotežje proti brezbarvnim produktom
- Oksidacija s kisikom; velik problem pri soku rdečih pomoranč; možnost pakiranja v atmosfero dušika
- Askorbinska kislina v prisotnosti kisika in sledi bakrovih ionov pospeši oksidacijo. Tvori se vodikov peroksid, ki oksidira antocianidine.
- Fotokemična razgradnja (substituente na C5 zmanjšajo stabilnost)
- Sladkorji stabilizirajo antocianidine (manjša a_w)
- Produkti Maillardove reakcije lahko reagirajo z antocianidini

Maskiranje barve antocianidinov



- Vežava sulfita na C4 rezultira v brezbarvnem derivatu antocianidina (kandirano sadje, žveplano vino)
- Izguba barve je posledica porušnja aromatskega obroča (reverzibilno)



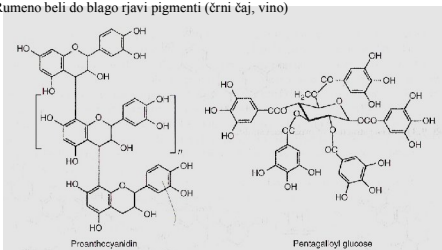
Kopigmentacija:

- Antocianidini se povezujejo med seboj ali z drugimi molekulami in tvorijo produkte drugačnih pigmentov (oranžno rdeči odtenki-vino)
- Kovalentno povezane antocianidini so bolj stabilni (vino)
- Povezovanje preko C4 prepreči možnost razbarvanja z SO_2

Tanini

Strukturno raznolika skupina polifenolov za katere je značilno, da se vežejo na proteine in jih obarjajo (trpek okus)

Rumeno beli do blago rjavi pigmenti (črni čaj, vino)



Kondenzirani tanini (proantocianidini)

Polimeri antocianidinov

Hidrolizabilni tanini

Estri ogljikovih hidratov in fenolnih kislin (galna kislina+glukoza)

