

NORGES LANDBRUKSHØGSKOLE

---

SMÅK OG AROMASTOFF -  
RESEPSJON OG MÅLING AV FARGER - FARGESTOFF

FORELESNINGER I NÆRINGSMIDDELKJEMI

VED

KJELL STEINSHOLT

---

NLH, 1979

SMÅK OG AROMASTOFF -

RESEPSJON OG MÅLING AV FARGER - FARGESTOFF

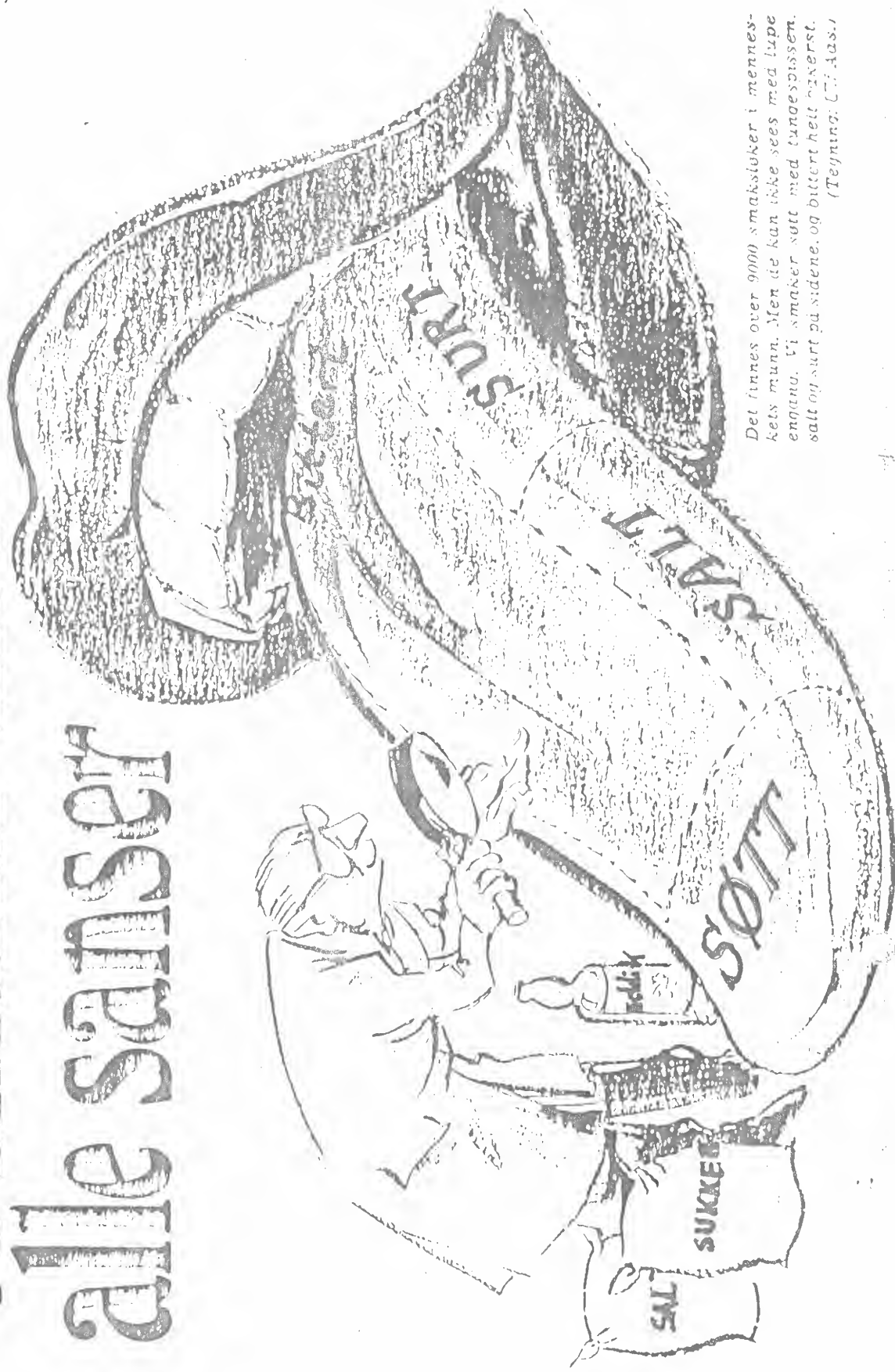
FORELESNINGER I NÆRINGSMIDDELKJEMI

VED

KJELL SIEINSHOLT

1979

# Vi smaker med alle sanser



Det finnes over 9000 smaksloker i menneskets munn. Men de kan ikke sees med lupe engang. Vi smaker søtt med tungen, salt og surt på sidene, og bittert helt bakoverst. (Tegning: C. Aas.)

## Smak

Moderne psykofysikalske undersøkelser har gitt sterk støtte til den over 100 år gamle påstanden om at det er fire grunnsmaker, nemlig søtt, surt, salt og bittert. Det er også forhold som taler for at disse smakene er uavhengig av hverandre. Dette betyr at en person som tar søte smaker lett (har lav terskelverdi for søtt) slett ikke trenger å være flink til å smake salt, surt eller bittert.

Med fire grunnsmaker kunne en tro at vårt smaksbilde ville være temmelig fattig. Imidlertid er vi istand til å bedømme svært mange konsentrasjoner av de fire smaksretningene, og samlet gir dette oss mulighet til å skjelne mellom to til titusen forskjellige smaksnyanser. Omtrent de samme antall muligheter har vi til å observere fargenyanser og luktretninger. Den fysiske kjemien bak stimulering og utløsningsmekanisme inkluderer sannsynligvis en svak adsorpsjon av den kjemiske stimulatoren til smakcellenes mottaker som resulterer i en elektrisk polarisering som gir nerveimpuls. Slike elektriske strømningsimpulser kan måles ved å operere ledere inn i smaksløkene.

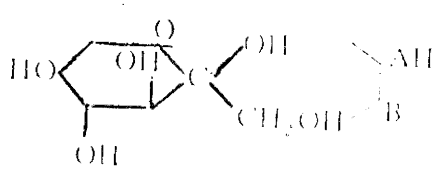
Det er videre observert at elektriske impulser til smaksløkene kan gi smaksfølelser av forskjellig kvalitet.

Slike undersøkelser har også vist at smakscellene er gruppert på tunga etter sin evne til å reagere på en bestemt smaksretning. Søthet smakes best av tungespissen, salt noe lengre bak på tunggeranda. Enda lengre bak observeres sur smak, mens bitter smak observeres helt bak på tunga.

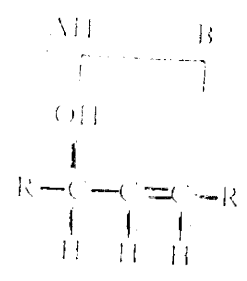
## Søthet

Fra tungespissen på ku og gris er det ekstrahert proteiner som danner komplekse forbindelser med stoff som smaker søtt. Komplekset er mer stabilt jo større konsentrasjon det er av søtningsmiddelet. Søtningsevnen til stoffet øker med den frie energien til "reaksjonen".

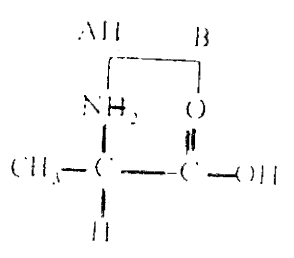
Utfra den kjennsgjering at en rekke stoff av svært forskjellig kjemisk oppbygging, smaker søtt, har SCHALLENBERGER fremkommet med en teori om at selve kvaliteten søt kommer av en såkalt bipartit oppbygging med en hydrogendonator AH og en hydrogenakseptor B i en bestemt avstand på 3 Å. Disse reagerer med motsvarende



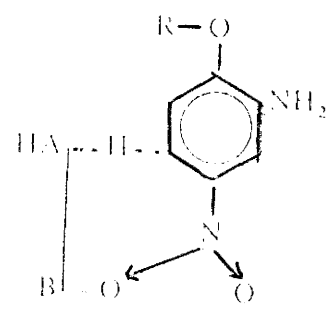
Fruktsukker



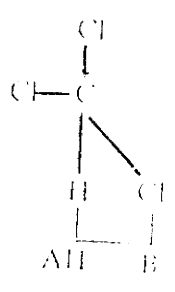
Umettet syre



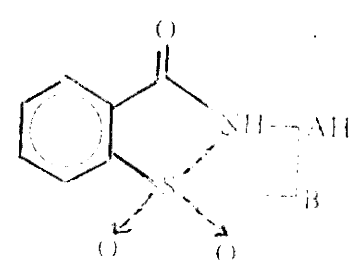
Alanin



2-amino-4 -nitrobenzen

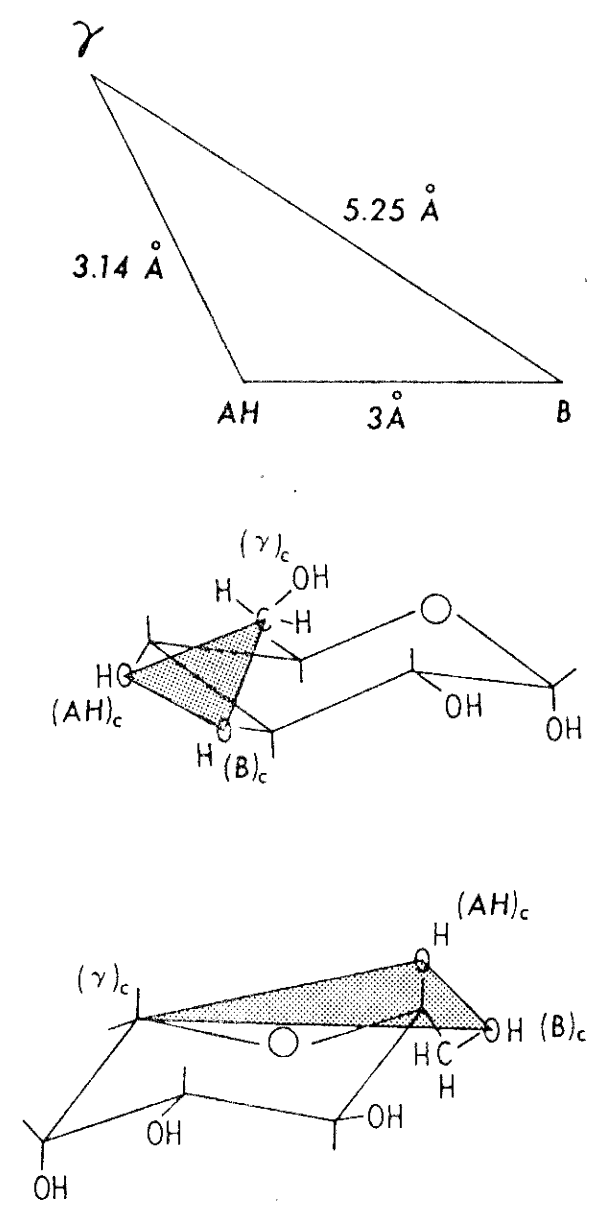


Kloroform

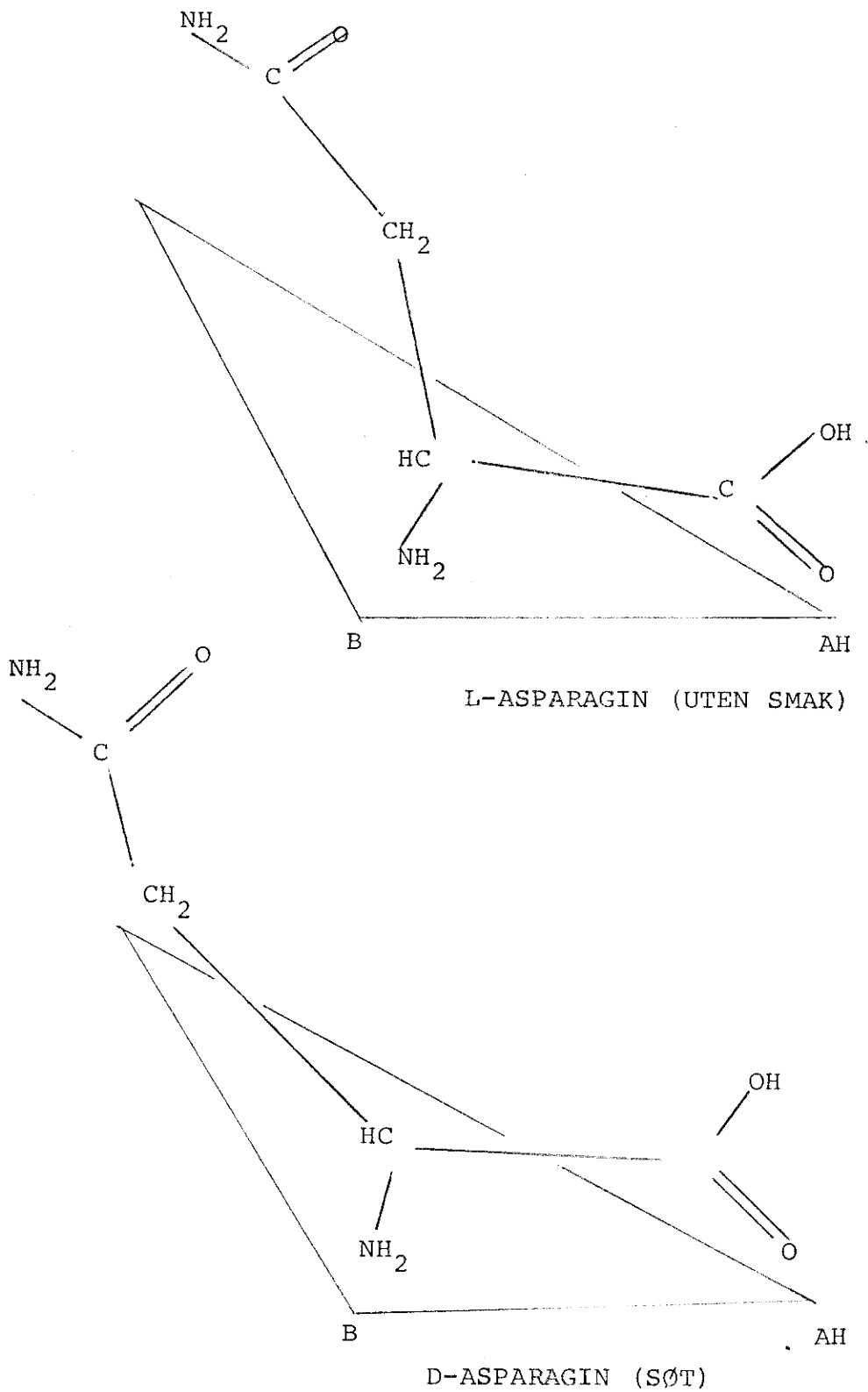


Sakkarin

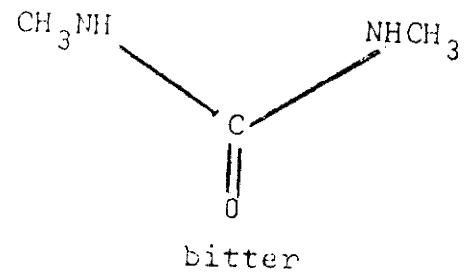
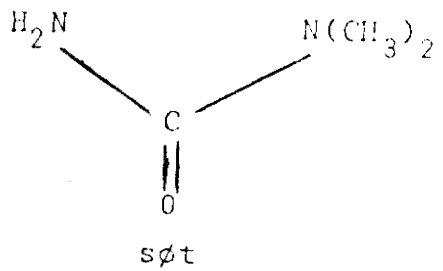
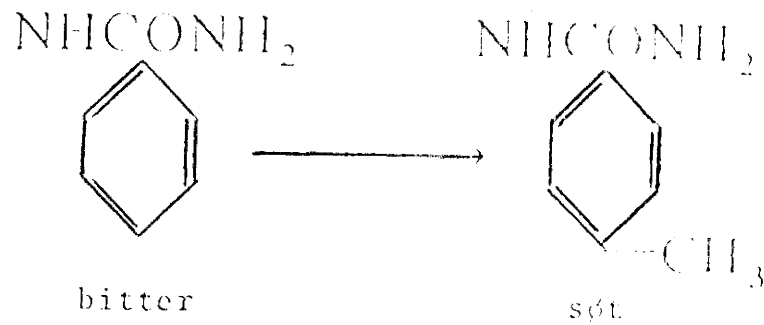
Figur 1. En del eksempler på protonaksepton (B) donator (AH) grupper i stoff med søt smak.



Figur 2: AH-B- $\gamma$ -konfigurasjon for søttsmak eksemplifisert ved glukose (midten) og fruktose (nederst).



Figur 3. Eksempel på betydningen av den stereokjemiske orienteringen på søt smak.



Figur 4. Benzenring gir ofte bitter smak, mens innføring av metylgruppe fører smaken i mer søtaktig retning (øverst). Symetriske stoff er ofte bitre (nederst).



grupper hos reseptoren. Den kvantitative effekten (relativ søthet) er avhengig av en tredje gruppe som sammen med AH og B danner en bestemt tredimensjonal struktur (figur 2 og 3). Den tredje gruppen i triannglet er ment å påvirke AH og B gruppernes evne til intern strukturdannelse. Jo større denne evnen er, desto mindre søtt blir stoffet.  $\gamma$ -Gruppen har ofte hydrofob karakter. A og B er i SCHALLENBERGS teori vanligvis oksygen eller nitrogen, men kan også være C eller Cl eller et umettet center. Stoffene i figur 2 angir flere søte stoff med deres AH-B-grupper.

### Bitter smak

Det er enda mere uklart med hensyn til de kjemiske årsakene til bitter smak enn det er til søt smak. Salter har en tendens til å bli mer bitre desto høyere molekylvekten er. CsCl er f.eks. sterkt bitter. Ofte har stoff med gruppen  $\begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$  en sterk bitter smak. Ellers skal det ofte svært små endringer i strukturen til for å "omdanne et stoff fra søtt til bittert".

SCHALLENBERG AH-B teori for søthet har også blitt utvidet til å omfatte forklaring av bitter smak.

For bitre stoff er det antydnet en nødvendig differens på 1,5 Å mellom protondonatoren og akseptoren.

### Salt smak

Siden alle klorider har salt smak, er det nærliggende å trekke den slutningen at Cl<sup>-</sup> er årsaken til den salte smaken. Imidlertid har også de fleste natriumsalter saltaktige smaker. Både anjonet og katjonet har derfor betydning for saltsmaken. Det er hevdet av KIONKA og STRATZ at smaksretningen avhenger av anjonet, mens katjonet bestemmer intensiteten. Som nevnt i forbindelse med bitter smak, er den rene saltsmaken avhengig av at saltet har relativ lav molekylvekt. Høyere molekylvekt gir en overgang mot bittert.

## Sur smak

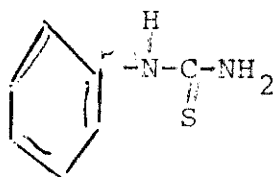
En åttehundredels normal oppløsning av HCl smaker surt, mens den samme konsentrasjonen av NaCl overhodet ikke kan smakes. Dette indikerer at det er  $H^+$  som er den egentlige smakskomponenten. Imidlertid vil både anjonet og udisosierte molekyler ha betydning fordi de er en del av likevekten i systemet. Styrken av en sur smak er derfor både knyttet til syras styrke (dvs. disosiasjonsgrad) og dens totale konsentrasjon.

Det er en rekke merkverdigheter med hensyn til smak, som kompliserer en fullkommen teoretisk forklaring. Vi har forholdet med adaptering som forårsaker at ens terskelverdi for en smak blir høyere hvis en umiddelbart før har smakt på samme smaken. Det er også en tendens til at en sterk smakskomponent vil påvirke etter følgende smaker: f.eks. smaker vann søtt etter surt eller bittert, og bittert etter søtt, mens det smaker salt etter en rekke spesifiserte stoff, f.eks. urea.

Spiser man bladene av treet Gymnema sylvestre vil evnen til å smake søtt være nedsatt i flere timer. Dette er en arts knyttet egenskap. Respons er observert hos mennesker, hunder, rotter og fluer, men ikke hos flere apearter.

Mirakel frukt fra (Synsepalum dulcificum) har den egenskapen at den forandrer surt til søtt. Den har av den grunn blitt brukt i sur vin siden oldtiden. Effekten er ganske spesifikk for mennesker og aper.

Et meget interessant stoff er fenylytiourea



som i meget små konsentrasjoner kan kjennes svært bitter for enkelte, mens andre oppfatter det som brakkvann. Evnen til å kjenne dette stoffet er en dominant arvelig egenskap. Egenskapen er også funnet hos sjimpansene, noe som indikerer at den genetiske faktoren har eksistert lenge.

Nylig er det funnet stoffer i turnips og kålrabi med de samme egenskapene. Egenskapene synes å være knyttet til - C-N gruppen.

||  
S

### Lukt

Luktesansen er blitt karakterisert som den sansen som observerer vårt kjemiske miljø. Luktene oppfattes i lukte-lappene ( regio olfactorius) som sender signaler til luktehjernen hvor impulsen blir "klassifisert". Det er utarbeidet en rekke teorier for hvordan resepsjonen av lukt foregår, og en skal her bare ta med Amoore's sterokjemiske modell som går ut fra sju "grunnlukter" som alle må ha en spesiell oppbygning av molekylet for å passe inn i spesielle plasser i luktepitelet (figur 5). De funksjonelle gruppene i molekylene har bare betydning gjennom sin virkning på molekylets geometriske oppbygning bortsett fra i de tilfellene hvor de gir molekylet en sterk elektofil eller nucleofil karakter. De gir da henholdsvis skarp, ram lukt og rått lukt.

Enkelte luktstoffer som f.eks. merkaptaner adapteres svært lett.

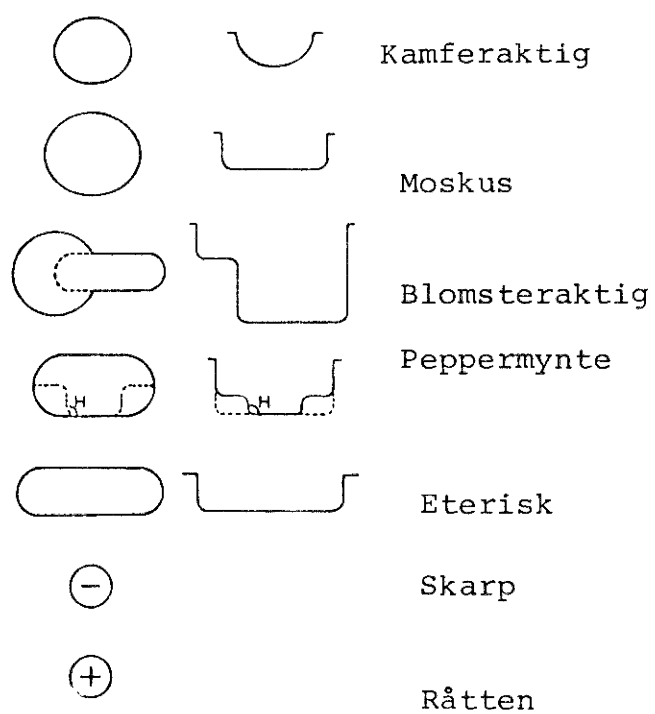
Næringsmidlene kan bli gruppert i fire grupper etter hvor godt man kjenner til næringsmiddelets aromakomponenter.

1. Aromaen til næringsmiddelet er hovedsakelig et kjemisk stoff.
2. Aromaen skyldes en blanding av få komponenter. En komponent kan være dominerende.
3. Aromaen skyldes en blanding av mange komponenter, men kan bli reproduisert.
4. Selv ikke en kompleks blanding av stoff som er funnet i blandingen kan gi næringsmiddelets spesielle aroma.

Tabellene 1 og 2 viser næringsmidler som representerer klassene 1 og 4. Fra gruppe 3 kan en trekke fram eksempler som ananas, lime, valnøtt, roast beef, brød, kaffe og te.

<u>Næringsmiddel</u>	<u>karakterskapende stoff</u>
Banan	Isopentyl acetat
Grapefrukt	Nootkaton
Sitron	Citral
Pære	trans-2, cis-4-decadienoat
Agurk	trans-2, cis-6--nonadienal
Rå poteter	2-isopropyl-3-metoksyprazin
Rødbet	Geosmin
Hvitløk	di-2-propenyl-disulfid
Blu cheese typer	2-heptonon og 2-nonanon

Tabell 1. Næringsmiddel i gruppe I hvor aromaen er vesentlig avhengig av en komponent.



Figur 5. Terokjemisk oppbygging av luktretninger etter AMOORE's teori.

Komponenter funnet i jordbærAlkoholer

Benzyl-alkohol

1-Norneol

Butanol

2-Butanol

Etanol

2-Heptanol

Hexanol

trans-2-Hexenol

p.Hydroksyfenyl-2-etanol

Isoamyl alkohol

Isobutanol

Metanol

1-Pentanol

Penten-1-3-ol

Phenyl-2-etanol

n-Propanol

d-1- $\alpha$ -Terpineol

cis-Terpineol hydrat

Karbonyl-forbindelser

Acetaldehyd

Acetofenon

Aceton

Akrolein

n-Butanol

Krotonal

Diacetyl

2-Heptanon

cis-3-Hexal

Hexanal

2-Hexenal

Metyl-3-butanon

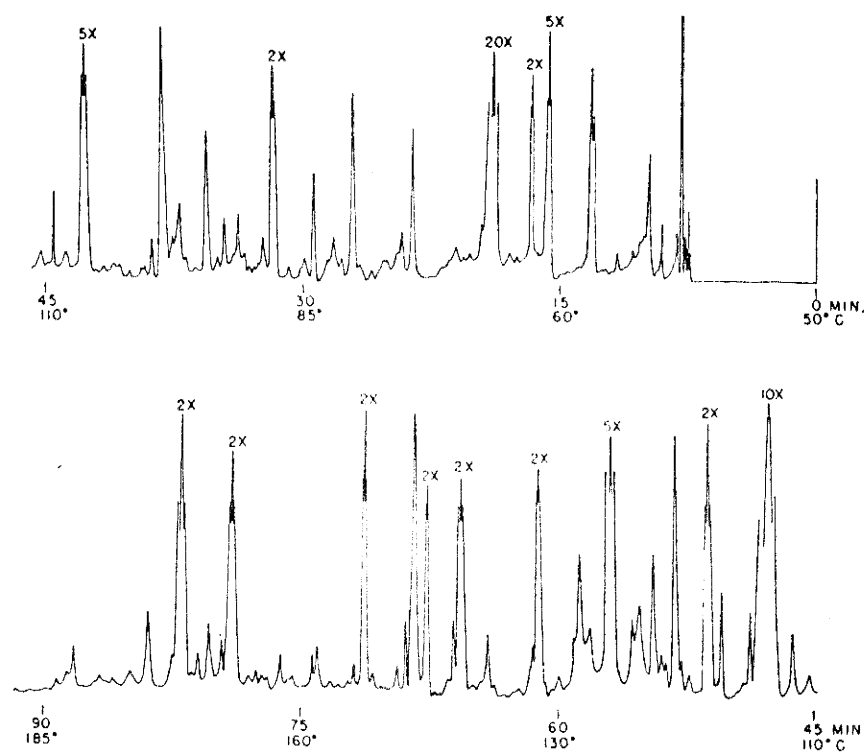
2-Pentanon

2-Pentenal

Propanal

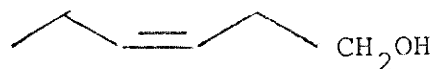
Komponenter i jordbær forts.

<u>Estere</u>	<u>Fri syrer</u>
Butyl acetat	Eddik-syre
Etyl acetat	Benzosyre
" acetoacetat	Smørsyre
" benzoat	Kaprnsyre
" butyrat	Kannelsyre
" capronat	Maursyre
" cinnemat	Isosmørsyre
" krotonat	Isovaleriansyre
" format	$\alpha$ -Metylsmørsyre
" isobutytrat	Propionsyre
" isovalerat	Salisylysyre
" $\alpha$ -metylbutyrat	n-Valeriansyre
" propinat	
" salicylat	<u>Andre</u>
" valerat	Acetaler
trans-2-Hexenyl	Acetoin
trans-2-Hexenyl	$\gamma$ -Decalaktan
Hexyl acetat	1,1-Dietoksyetan
" butyrat	1,1-Dimetoksyetan
Isoamyl acetat	Dimetoksyetan
Isopropyl butyrat	Dimetylsulfid
Metyl acetat	1-Etoksy-1-propionsyetan
" butyrat	Hydrogen sulfid
" kapronat	Maltol
" isobutytrat	1-Metoksy-1-etoksyetan
" $\alpha$ -metylbutyrat	Metyl sulfid
Propyl acetat	

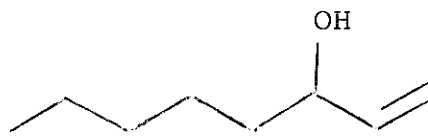
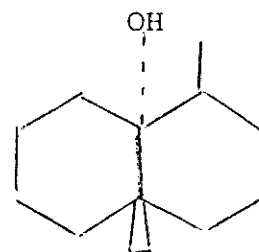
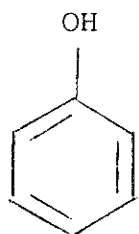


Figur 6. Gasskromatografi av eterisk olje fra jordbær.  
(Programmert temperatur, 200 fot 0,0ltoms kolonne  
belagt med Tween-20.)

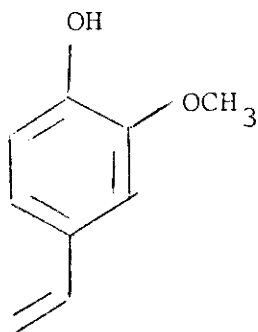




Cis-3-hexen-1-ol ("Blad-lukt")

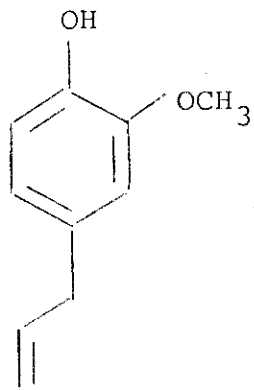
1-octen-3-ol  
(Sopp)Geosmin  
(Jordaktig)

Fenol



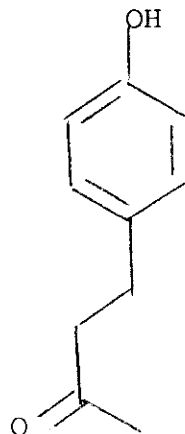
p.vinyl-guaiacol

(Røyk-aroma)

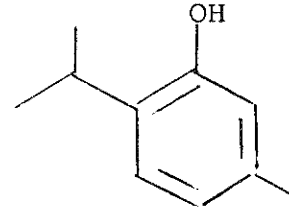


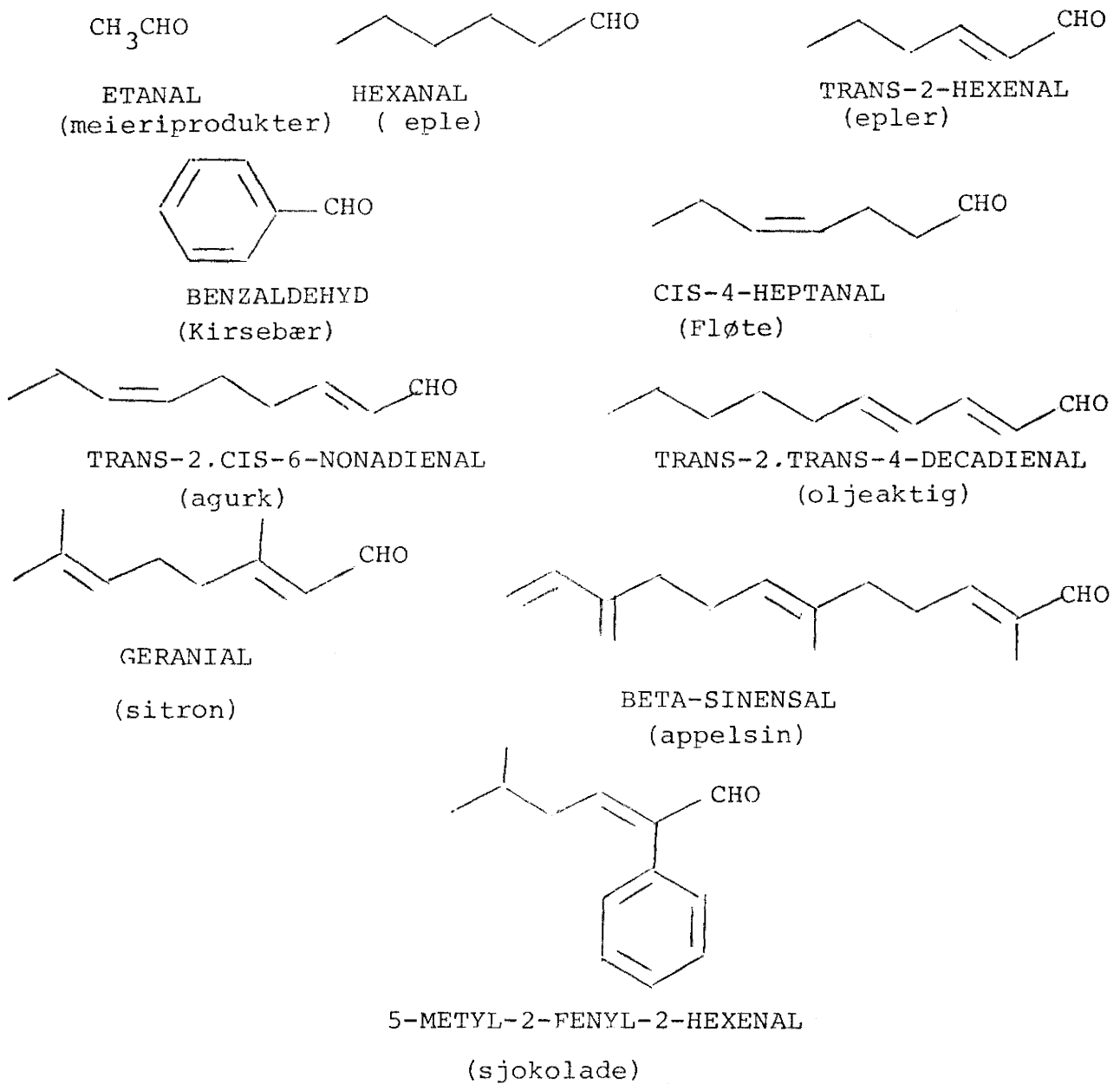
Eugenol

(Nellik)

1-p-hydrokso-  
phenyl-3-butanon

(Bringebar)

Tymol  
(Clementiner)Figur 7. En del alkoholer som er vesentlige aromakomponenter.



Figur 8. En del aldehyder som er vesentlige aromakomponenter.

Jordbær er et typisk næringsmiddel fra klasse 4 og kompleksiteten her vises av fraktogramet i figur 6. Sjokoladearomaen kan heller ikke fremstilles ved å blande kjente komponenter.

I det følgende skal vi se litt på de komponentene som kan være årsaken til aromaen i en rekke næringsmidler. Flere av stoffene oppstår under fremstillingsprosessen, og hvordan prosessene kan virke inn, vil forhåpentligvis bli tatt opp i den generelle næringsmiddelteknologien. Aromastoffene vil her nærmest bare bli presentert etter sin kjemiske oppbygning.

### Alkoholer (Figur 7).

Etanol er selvsagt en viktig aroma komponent i øl, vin, likører og brennevin av ymse slag. Hvorvidt dette kan kalles for næringsmidler, er imidlertid en annen sak. Tre alkoholer er viktige: Cis-3-hexanol som har en bladaktig aroma "grønt-smak" og gir også aroma i tomater og bringebær.

1-okten-3-ol er vesentlig for smaken i sopp og også i grønne bønner.

Geosmin antas å være hovedbestanddelen av jordaroma (nylig pløyd jord) og er også vesentlig i mugglukt. Geosmin er angitt som et aromastoff i kålrabi.

Fenol bidrar til smaken i enkelte ostetyper (eg. Pont l'Evêque).

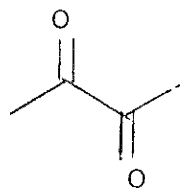
I røkte produkter er vinylguaiacol en viktig aromaingrediens.

Eugenol er delvis ansvarlig for smaken i bananer, og forekommer ellers i mangoprodukter.

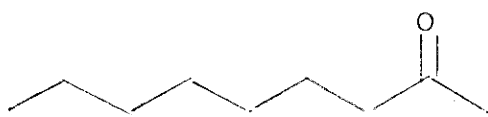
1-p-hydroksyfenyl-3-butanon er den viktigste aromakomponenten i bringebær og thymol forekommer også i clementiner.

Aldehyder (figur 8) utgjør en viktig aromagruppe, Acetaldehyd gir f.eks. yoghurt en karakteristisk aroma, og er også viktig forsmøraromaen. Ellers forekommer acetaldehyd i de fleste næringsmidler på samme måte som heksanal og benzaldehyd.

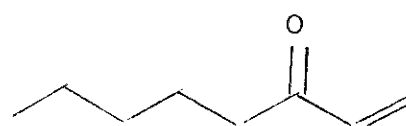
Heksanal er spesiell viktig i epler mens benzaldehyd er svært viktig for aromaen i kirsebær og fersken.



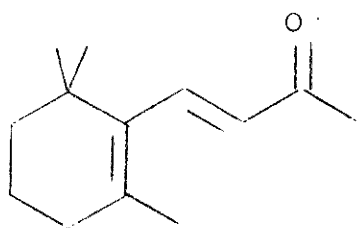
2.3-BUTANDION  
(smør, selleri)



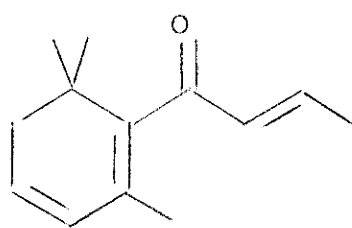
2-NONANON  
(Normannaost)



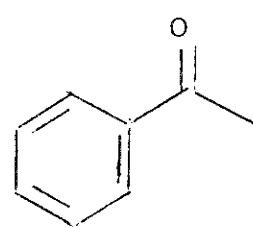
1-OKTEN-3-ON  
(køkt sopp)



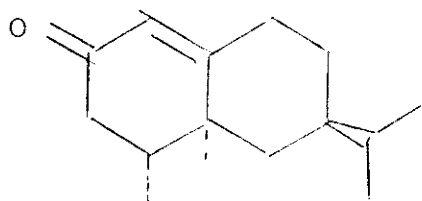
BETAIONON  
(bringebar)



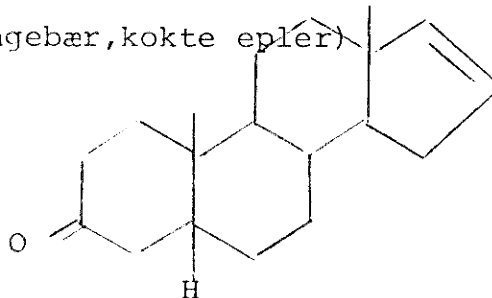
DAMASCENON  
(bringebar, kokte epler)



ACETOFENON  
(i mange næringsmidler)



NOOTKATON  
(Grapefrukt)



5 $\alpha$  - ANDROST-16-EN-3-ON  
(Urinaktig)

Figur 9. Ketoner med aromavirkning i næringsmidler.

Trans-2-heksanal inngår i aromaen fra epler, blåbær og agurker. Cis-4-heptanal er viktigst i kremfløte, men forekommer også i fisk som er oppbevart i lengre tid ved kjøletemperatur. Trans-2, cis-6-nonadienal er den viktigste komponenten i agurk-aroma, mens andre aldehyder eg. 2-nonenal og 2-heksanal har betydning for dette produktet. Trans-2, trans-4 dekadienal er hovedansvarlig for en uønsket lukt i lammekjøtt.

I sitroner har geranial stor betydning, mens den viktigste aromakomponenten i appelsin er  $\beta$ -sinsensal. Selv om ingen enkelt komponent kan gjøres ansvarlig for sjokoladearoma, er 5-metyl, 2 fenyl-2heksanal utvilsomt av betydning.

#### Ketoner (Figur 9)

Fra meierikjemien vet vi at 2,3 butandion (diacetyl) er en svært viktig aromakomponent i smør. Stoffet har også betydning i selleri og kan påvises i en rekke næringsmidler.

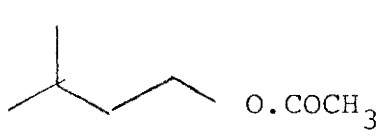
2-heptanon og 2-nonanon er hovedansvarlige for aromaen i "blåmuggoster".

1-okten-3-on er svært viktig i kokt sopp, men er også ansvarlig for metallsmak i meieriprodukter.  $\alpha$  og  $\beta$ -jonon og en rekke andre stoffer beslektet med karotener er vanlig i mange næringsmidler og har betydelig innvirkning på aromaen i bringebær, kokte epler og te.

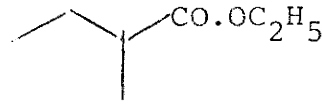
Nootkaton er den karakter-skapende aromaen i grapefrukt. Et stoff som har en sterk urinaktig aroma er 5  $\alpha$ -åndrost-16-en-3-on og det er en kjensgjerning at kvinner reagerer sterkere på denne aromaen enn menn.

#### Syrer

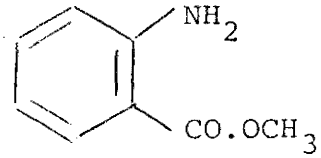
Smørsyre har en sterk ubehagelig lukt og kan opptre som en uønsket lukt i smør og ost. I en mellomeuropeisk ostetype er den imidlertid ønsket. Ellers er en rekke syrer med grenet kullstoffkjede årsak til aromaen i sauekjøtt.



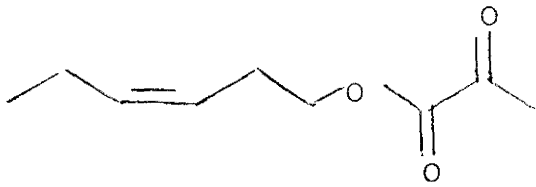
ISOPENTYLACETAT  
(Banan)



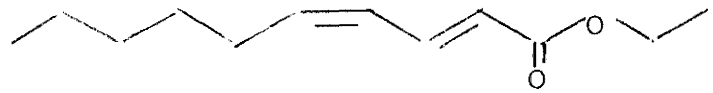
ETYL  
2-METYL BUTYRAT  
(epler)



METYL  
ANTRANILAT  
(Grapefrukt)

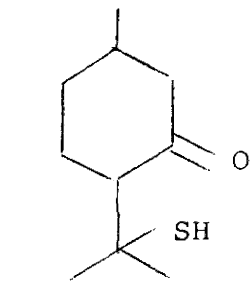


CIS-3-HEXEN-1-YL PYRUVAT  
(Selleri)

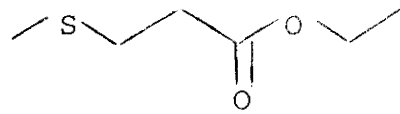


ETYL TRANS-2,CIS-4-DECADIENOAT  
(pærer)

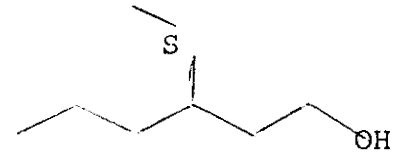
Figur 10. Noen av de mange estere som er viktige aroma-  
komponenter.



P-MENTAN-8-TIOL-  
3-ON (Solbær)



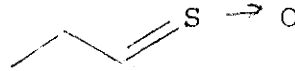
ETYL  
3-metyltiopropionat  
(Ananas)



3-METYLTIO-1-HEXANOL  
(Pasjonsfrukt)



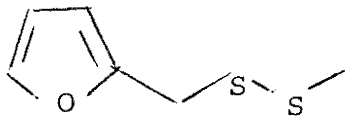
METIONAL  
(Mange produkter  
f.eks poteter)



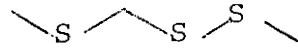
TIOPROPANAL  
S-OKSYD  
(Mange produkter)



DIPROPYL DISULFID



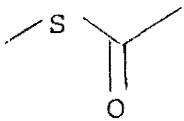
2-(METYLDITIO)-METYLFURAN  
(Hvitt brød)



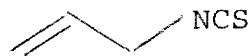
METYLTIOMETYL-  
DITIOMETAN



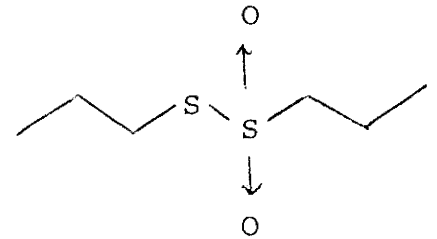
↓  
O  
PROPYL  
PROPANTIOSULFINAT



METYLTIOACETAT



2-PRPENYL  
ISOTIOCYANAT  
(svart sennep)



↑  
O  
PROPYL  
↓  
O  
PROPANTIOSULFONAT

Figur 11. Svovelforbindelser er ofte viktige aromastoff.

### Estere (Figur 10).

Estere har ofte en fruktaktig aroma, og det er derfor naturlig at de er vesentlige for aromaen i en rekke frukter. I bananer skyldes aromaen vesentlig Isopentylacetat, mens etyl-2-metylbuturat er viktig i enkelte epleslag. Dette stoffet er også vesentlig i blåbær. Metyl-antranikt finnes i spesielle honningtyper, mens etyl-trans-2, cis 4-decadienoater er av størst betydning i enkelte pæreslag.

### Alifatiske Nitrogenforbindelser

Ammoniakk, aminer og aminosyrer er vesentlige for aromaen i de fleste kjøtt- og fiskevarer og i mange ostetyper.

### Svovelforbindelser (Figur 11)

Hydrogensulfid gir aroma til kjøttvarer, egg og kokt kål. I kokte produkter spiller forøvrig tioler, sulfider og disulfider stor rolle. Cheddar aroma viser god sammenheng mellom innholdet av metantiol. Dimetyl-sulfid er viktig i kål, asparges, kokte tomater, mais og også i smør. Ananas inneholder etyl 3-metyl-tiopropionat, mens 3-metyltio-1-heksanol gir juice en frisk frukt-  
aroma. Løkaroma skyldes propyl sulfid, 1-propenyl-sulfid, tiosulfinater og tiosulfonater.

Isotiocyanater og tioestere har betydning i mange produkter. Den kjente kp-smaken fra mange forskjellige næringsmidler er også en svovelforbindelse.

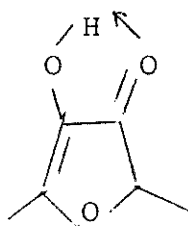
### Hetrosykliske forbindelse med oksygen i kjernen (Figur 12)

Furaner fremkommer oftest som et resultat av kullhydratnedbrytting og man kan derfor vente å finne disse eller derivater av furanene i så forskjellige produkter som mysost, popcorn, brent kaffe, kjøtt-sauser o.l. Furaneol er viktig i ananas og i jordbær. 2-tiometylfuran lukter som brent kaffe og er også funnet i kjøtt. 2-metylditio-metylfuran er en viktig aromakomponent for loff.

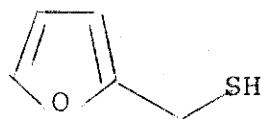
Laktoner forekommer i mange forskjellige former i de fleste næringsmidler, mens maltol er påvist i stekte og i varmekonsentrerte produkter.



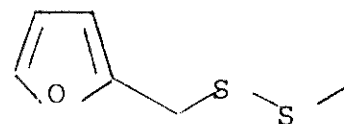
Figur 12. Hetrocykliske aromakomponenter med oksygen i kjernen.



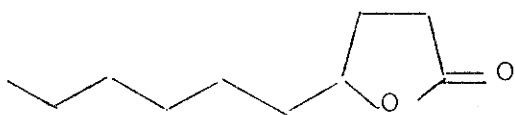
FURANEOL  
(ananas, jordbær)



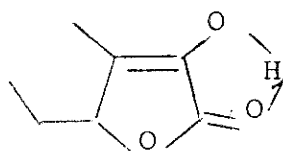
2-TIOMETYLFURAN  
(brent kaffe, kjøtt)



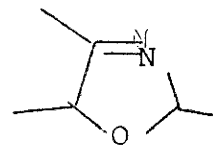
2-(METYLDITIO)-METYLFURAN  
Brød)



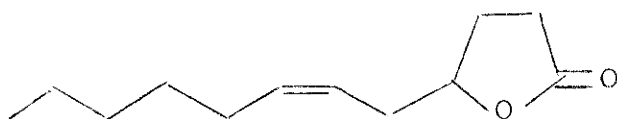
1,4-DECALACTON  
(Melkeprodukter)



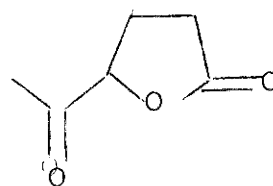
2,4-DIHYDROKSY-3-METYL-  
2-HEXENOINSYRE LACTON  
(kjøtt)



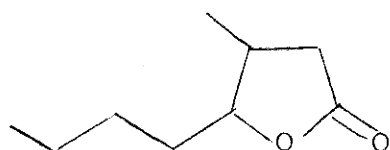
2,4,5-TRIMETYL  
OXAZOLIN  
(kjøtt)



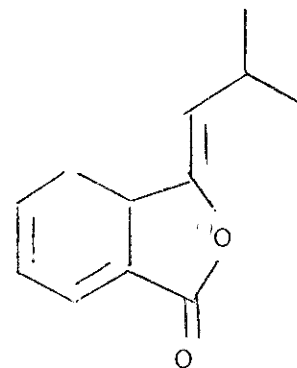
4-HYDROKSYDODEC-CIS-  
6-ENOINSYRE LACTON  
(lam)



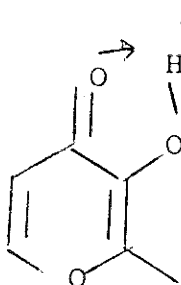
SOLERON  
(vin)



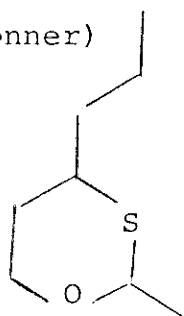
3-METYL-1,4-OKTALACTON  
(Brandy lagret i eiketønner)



3-ISOBUTYLIDEN-  
3a,4-DIHYDROFTALID  
(Selleri)



ALIANTOL  
(I mange varmebehandlede  
produkter)



2-METYL-4-PROPYL-  
3-TIOTETRAHYDROPYRAN  
(ansfrukt)

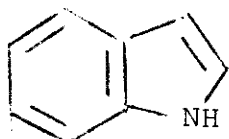
## Heteocykliske forbindelser med nitrogen eller svovel i kjernen

Indol forekommer i enkelte ostesorter, men må ellers betraktes som en indikator på en uønsket nedbrytning av protein. Pyraziner er meget utbredt i vegetabilier. 2-isobutyl-3 metoksy-pyrazin dominerer i grønn og rød pepper, mens 2-butyl isomeren og den tilsvarende isopropylforbindelsen finnes i gulrøtter, tunips, erter, bønner, poteter, agurk og i asparges. I bakte poteter er 2-etyl-3,6 dimetylpyrazin essensiell.

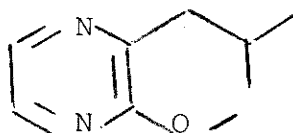
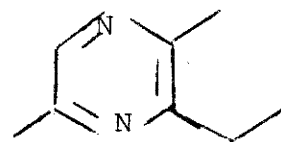
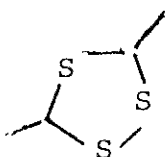
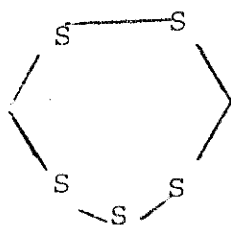
Heterocykliske forbindelser med svovel i kjernen forekommer ofte i kjøtt (f.eks. 3,5-dimetyl-1,2,4-tritiolan) mens lentionin med hele 5 S-er forekommer i enkelte sopparter.

### Andre forbindelser

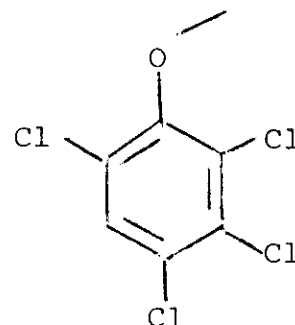
Det er kjent at blåsyre (hydrogencyanid) forekommer i kjernen til aprikose, plommer, kirsebær og mandler, tildels i ganske store mengder. I det siste er det også påvist stadig fler aromastoff som inneholder brom, klor og jod. 2, 3, 4, 6-tetrakloranisol kan gi harsk aroma i kyllingkjøtt.



Indol

2-isobutyl-3-  
metoksy-pyrazin2-etyl-3,6-  
dimetylpyrazin3,5-dimetyl-  
1,2,4,-tritiolan

Lentionin

2,3,4,6-tetra-  
kloroanisol

## Smak- og aromatilsetninger

Jeg har i det foregående gitt en oversikt over endel smaks- og aromakomponenter som i næringsmidlene enten kommer fra selve råvaren(e) eller også blir dannet under prosessene. En hel del av våre dagligvarer ville imidlertid ikke ha særlig appell uten at smaken og/eller aromaen var frisket opp med tilsetninger. Stoff som nyttes for å få enkelte prosesser til å gå lettere, stoff som øker holdbarheten eller stoff som virker inn på konsistens- og teksturegenskaper vil, selv om slike stoff også har betydning for smak og aroma, ikke bli behandlet i denne omgang.

Innenfor denne kategorien av tilsetningsstoff, kan det være nyttig å differensiere mellom stoffgrupper som brukes i relativt store konsentrasjoner, slike som søtningsmiddel og salt og de forskjellige aromastoff som det skal ubetydelige mengder av for å oppnå tilsiktet effekt. I følge helsedirektoratets nyeste liste over godkjente tilsetningsstoffer er i prinsippet alle aromastoff både syntetiske og naturlige godkjent for bruk i alle næringsmidler.

## Salt- og søtningsmiddel

NaCl er en vesentlig smaksingrediens, ikke bare i produkter hvor en direkte saltsmak er ønskelig, men også fordi NaCl selv i konsentrasjoner under terskelverdien (ca. 0,15-0,2%) kan gi produktene en friskere smak. Selv i produkter som spiseis kan tilsetninger av slike små saltmengder være fordelaktig.

## Søtningsmiddel

Dette er den gruppen av tilsetningsstoffer som kvantitativt sett er den mest betydningsfulle. De enkelte stoffene innenfor denne gruppen har ved siden av sine forskjellige smaksmessige sider, også betydelige virkninger på næringsmidlenes struktur- eller oppbygging og deres holdbarhet og har også en rekke helsemessige aspekter knyttet til seg.

Ved en rekke forsøk er det påvist at alle de dyreslag som er prøvd har oppfattet søttsmak som en attraktiv egenskap. Selv nyfødte unger fra mennesker til meget primitive dyr foretrekker vann tilsatt sukker fremfor alle andre tilsetninger som er prøvd, og drikker også mer av en slik sukkeropløsning enn av

andre oppløsninger. Søtningsstoff er da også bestanddeler i de fleste produkter som vi oppfatter som gode i smak.

Blant de fleste søtningsmidlene er kullhydrater, som det også foreleses om i dette kurset. Vi skal her se noe nærmere på de enkelte søtningsmidlenes smak, og også noe på deres øvrige betydning i næringsmidlene.

Det er nevnt under den generelle omtalen om smak, at søtsmaken til et stoff sannsynligvis har sammenheng med at stoffet har to funksjonelle grupper hvor den ene er hydrogenakseptor og den andre donator, og at avstanden mellom disse gruppene og kanskje også deres avstand igjen til entrede modifiserende gruppe er av stor betydning for smakens intensitet.

Tradisjonelt er graden av søthet relatert til sukrose som får tall eller hundre i den konsentrasjonen som danner sammenlikningsgrunnlaget. Det er imidlertid kommet sterke innvendinger mot å legge stor vekt på målinger av relative søtheter.

For det første er slike målinger foretatt av test-paneler som etter all erfaring er et relativt dårlig analytisk instrument.

En annen svakhet er at den relative søtheten er konsentrasjonsavhengig, slik at en relativ søthet målt ved én konsentrasjon ikke kan overføres til en annen konsentrasjon.

Den relative søtheten forandres også med temperaturen. Ved 5°C er D-fruktose omtrent 1,4 ganger så søt som fruktose, ved 40°C er de omtrent like søte mens ved 80°C er D-fruktose bare 0,8 ganger så søt som glukose.  $\alpha$  og  $\beta$  konfigurasjonen kan også være forskjellig i søthet. Dette har praktisk betydning f.eks. i mysost.

Den relative søtheten er også avhengig av det næringsmiddelet sammenlikningen foretas med. Relative søtheter observert i vanndige oppløsninger kan derfor ikke direkte overføres til næringsmidler. I mange fruktkonserves f.eks. er sukrose og fruktose omtrent likeverdige.

✓ Med de forbehold som er tatt her, presenteres en tabell 3 over relative søtheter for en rekke stoff.

Det skal også nevnes at den reineste og mest attraktive søtsmaken

1-Propoksy-2-amino-4- nitrobenzen	5 000
Na-sakkarin	675
Natrium N-cykloheksylsulfamat	170
Kloroform	40
Natrium salisylat	28
Salicylsyre	4
Fruktose	1,7
Etylen glykol	1,3
DL-Alanin	0,93 - 1,7
Glyserol	1,08
Sukrose	1,0
Glukose	0,62 - 1,0
DL-Sorbitol	0,54
D-Xylose	0,50
Maltose	0,40
Rhamnose	0,32
Galaktose	0,32
Laktose	0,31 - 0,37

Tabell 3. Relative søtheter til en del søtningsmiddel  
(sukrose = 1,0).

oppnår en ved å bruke sukrose. De øvrige søtningsmidlene har, særlig i større mengder, bismaker som ofte går i bitter retning.

Kryseffekter for observert søthet når andre smakseffekter er til stede eller når et produkts viskositet endres, er også observert.

En rekke produkter er basert på tilsetning av sukkerarter og en videre enzymatisk omdannelse av disse (viner, sprit, oster, fermenterte vegetabilier, spekepølse, osv.). Slike omdannelser vil forhåpentligvis bli behandlet i teknologien, og vil derfor bare bli nevnt her. Flere produkter har også en smaks-kombinasjon som er kommet fram ved tilsetning av syrer (eddiksyre) og sukker.

Polysakkaridene er ofte konsistensbyggende stoff. Vann danner hydrogenbindinger med hydroksylgruppene og blir delvis immobilisert i et lag rundt sakkaridmolekylet. Det hydrerte molekylet kan folde seg eller kveile seg opp og danne miceller med innesluttet vann. Slik kan det oppstå gelsystemer. Søtningsmidlene vil imidlertid ikke danne geler fordi molekylene er små, men de kan ha en markert virkning på viskositeten p.g.a. den nevnte hydratiseringen. Særlig markert er dette for hydrolysert stivelse, enten fra mais eller poteter. Slike hydrolyserte stivelser (Corn sirup solids, glykose) består av en blanding av glukose og polymerer av glukose. De siste har en ikke ubetydelig vannbindingsevne og har en konsistensbyggende effekt i mange typer næringsmidler.

Hydrolyserte stivelser blir karakterisert ved såkalte dextrose ekvivalenter (D.E.). som er antall reduserende grupper gjennomsnittlig pr gram-molekyl multiplisert med dextrosens (=glucose molekylvekt og dividert med den gjennomsnittlige molekylvekten til glykosen. Desto lavere D.E., desto mindre søt er glykosen, men desto bedre er dens vannbindingsevne.

De helsemessige sidene ved et høyt bruk av søtningsmiddel av kullhydratnatur, er i sterk diskusjon for tida. Ser en bort fra den kalorimessige siden av problemet, er det tre viktige effekter:

1. Virkning på tannrøte
2. Virkning på stigning i blodsukkerinnhold og på insulinforbruk.
3. Diarré-virkning

## TABELL 4.

## PROSENT LAKTOSE-INTOLERANSE I FORSKJELLIGE FOLKEGRUPPER:

THAI .....	97-98
KINESERE.....	90
GANDA .....	82
HAUSA (NIGERIA).....	76
NEGRE I USA.....	72 - 74
HAUSA-FULANI.....	22
TUSSI.....	20
FINNER.....	18
HVITE I USA.....	15 - 17
SVEITSERE.....	8 - 10
SVENSKER.....	3 - 4

Mekanismen bak dannelsen av tannråte i hvert fall på glatte flater av tennene, hvor bakteriene må ha en beskyttelse for å vokse, synes å være følgende. Streptococcus mutans bygger opp av sucrose et svært klebrig lag av dextraner. I dette laget kan da denne bakterien eller andre melkesyrebakterier finne nødvendig beskyttelse overfor den "skurevirkningen" som bevegelse av kjeve og tunge medfører. Dessuten vil da syreangrepet på tennene ikke nøytraliseres av spyttet.

Tannråte på mer utsatte steder s.s. mellom tennene kan foregå uten at det på forhånd bygges opp noe dextranlager. Alle melkesyrebakteriene kan her være virksomme tannråtedannere.

Selv om sucrose synes å være viktig i oppbygging av det spesielle beskyttende laget av dextraner, vil andre forgjærbare karbohydrater kunne være utgangspunkt for syredannelse. Det ligger da nær å anta at effekten vil være større desto mer lettforgjærbart sukkeret er.

Andre karbohydrater kan bygge opp dextranlag, men disse har et betydelig lavere innhold av heksoser, og er antagelig mer stabil mot hydrolyse.

En bør antakelig vente at de søtningsmidlene som lettest forgjæres, også har størst virkning på tannråten. Glucose og galactose forgjæres raskest av de vanlige monosakkaridene, og må derfor forventes å gi størst effekt. Av disakkaridene hydrolyseres sukrosen meget lett og gir lett forgjærbar glukose og noe tyngre forgjærbar fruktose. Et disakkarid som laktose hydrolyseres langt vanskeligere enn sukrose. Imidlertid har de bakteriene som normalt finnes i dextranbelegget enzymet  $\beta$  - D - galaktosidase. En kan derfor vente at melkeproduktene som brunost og prim med sterkt klebrige egenskaper vil være uheldige for tannhelsen.

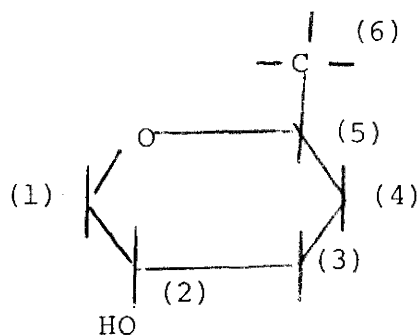


<u>Aktivt</u>	<u>Diffusjon</u>
D-glukose	D-fruktose
D-galaktose	D-mannose
D-allose	L-sorbose
$\alpha$ -metyl-D-glukosid	D-ribose
3-deoksy-D-glukose	L-xylose
	D+ <del>L</del> -Arabinose
	L-galaktose
	Glyserol
	sorbitol
	L-glukose

Tabell 5. Transprtmetode for noen sukkerarter gjennom veggen av tynntarmen.

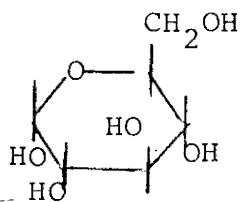
Figur 13.

Nødvendig struktur for aktiv transport av sukker gjennom veggen av tynntarmen: 1. Minst 6 C-atomer, 2. En OH gruppe ved C-atom 2, 3. D-pyranose ring, 4. Substituert gruppe må være liten, 5. en bestemt stereokjemisk orientering er nødvendig.

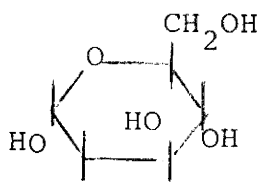


Aktivt transport

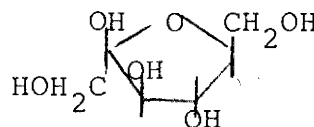
Diffusjon



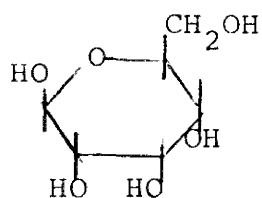
D-Glukose



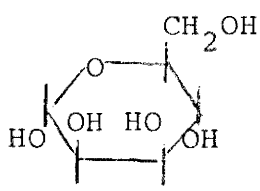
2-Deoksyglukose



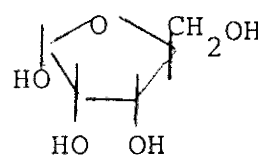
Fruktose



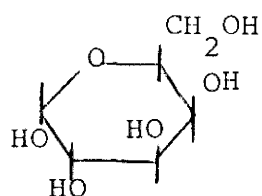
D-Allose



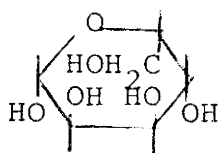
Mannose



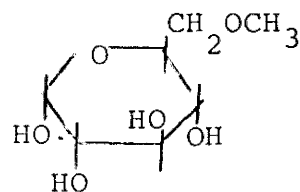
Ribose



D-Galaktose



Gulose



6- metyl glukosid

Den andre effekten av søtningmiddel av helsemessig betydning er effekten på diabetikere.

Sykdommen diabetes mellitres (honning som går rett gjennom) kommer av at pasienten mangler enzymet insulin. Dette enzymet regulerer opptaket av glukose til blodet og stimulerer dessuten omdannelsen av glukose til glykogen og til fettsyrer. Disse forholdene virker slik at insulinet tar bort glukose fra blodet. Når en person mangler insulin vil derfor innholdet av glukose i blodet stige og kan lett komme over den grensen som forårsaker at glukose går over i urin (ca 180 p.p.m.).

En rekke sakkarider blir transportert aktivt fra tynntarmen til blodet, mens mange bare kommer over i blodet ved en ordinær difundering (tabell 5<sup>-</sup>). Det synes å være en bestemt konfigurasjon nødvendig for denne aktive transporten (figur 13). Den aktive transporten utføres av en enzymlik mekanisme hvor  $\text{Na}^+$  synes å være av stor betydning. De sakkaridene som transporteres aktivt, vil da også påvirke blodsukkerinnholdet i særlig høy grad. For rotter er hastigheten av opptak i fallende orden:

galaktose - glukose - fruktose - mannose - xylose - arabinose, og forsøk indikerer at forholdene er de samme hos mennesker.

Effekten av disakkarider og polysakkarider på stigningen i blodsukkerinnhold er avhengig av hvor lett sakkaridene hydrolyseres til monosakkaridene. Sukrose hydrolyseres svært lett og en kan vente at dets innvirkning på blodsukkerinnholdet er relativt stor. Endel disakkarider kan også difundere fra tynntarmen hvis konsentrasjonen er høg.

Laktose er avhengig av enzymet  $\beta$  - D-galaktosidase for hydrolyse og opptak. Hvis dette enzymet mangler, vil laktosen gå uendret til tykktarmen hvor den vil bli forgjært av mikroorganismer under gassdannelse. En stor konsentrasjon av laktose i tykktarmen kan forårsake diffusjon av vann fra blod og vevsvæsker og i ekstreme tilfeller forårsake kramper. Mengel av enzymet  $\beta$  - D galaktosidase er arvelig betinget, og en rekke store folkegrupper hvor det tradisjonelt har vært lite melkeprodukter i kosten, har denne mangelen (tabell 4).

I det siste har det vært utviklet industrielt brukbare fremstillingsmetoder for en rekke sukkeralkoholer med søtningsevne.

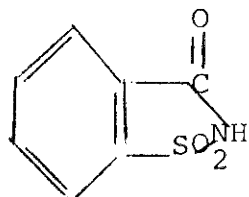
Disse er gunstige sett både fra et tannhelse-standpunkt og med hensyn til effekten på stigning i blod-sukkerinnholdet. Imidlertid har de i større mengder diarétiske effekter analogt med laktose. Disse forholdene medfører at noen av disse alkoholene blir brukt i produkter beregnet til diabetikere, med da i relativt begrenset konsentrasjon (sorbitol, xylitol etc.)

### Kunstige søtningsmiddel

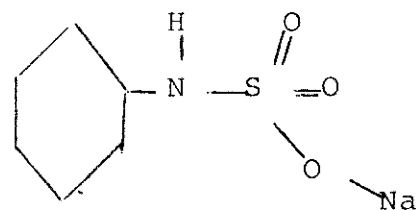
Volumet an næringsmidler med et lavt innhold av kalorier har økt sterkt i de to siste tiåra. Til disse næringsmidler brukes det vanligvis søtningsmiddel som ikke er av kullhydratnatur, og næringsmidlene kan da også brukes av diabetikere.

I over 50 år har sakkarin (benzoinsulfimid) og dets salter (oppdaget i 1879) vært brukt i diettmat og for diabetikere. Den har en noe bitter ettersmak.

Natrium og kalsium salter av cyklaminsyre (cyklammat eller cykloheksylsulfamat) er også et vanlig brukt kunstig søtningsmiddel. Mens sakkarin er 300-700 ganger så søtt som sukrose, er den relative søtheten til cyklammatene bare ca. 30-180.



Sakkarin



Cyklammat

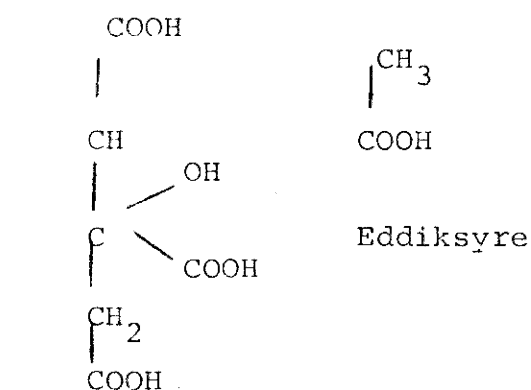
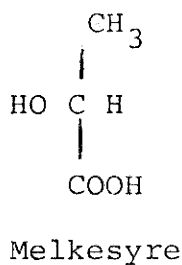
### Tilsetning av syrer

Syrer tilsettes hovedsakelig for å gi næringsmiddelet frisk smak slik forbrukeren mener at næringsmiddelet bør smake. Det er derfor særlig aktuelt å sette syrer til produkter hvor bær eller frukt går inn som smaksettende ingrediens. Tilsetning av syrer er også av betydning for å gjøre et produkt mer holdbart og noen av syrene virker som antioksydanter.

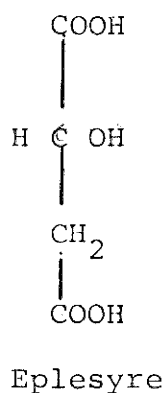
De syrene som en kan bruke etter våre forskrifter, er i første rekke melkesyre, sitronsyre, eplesyre og eddiksyre.

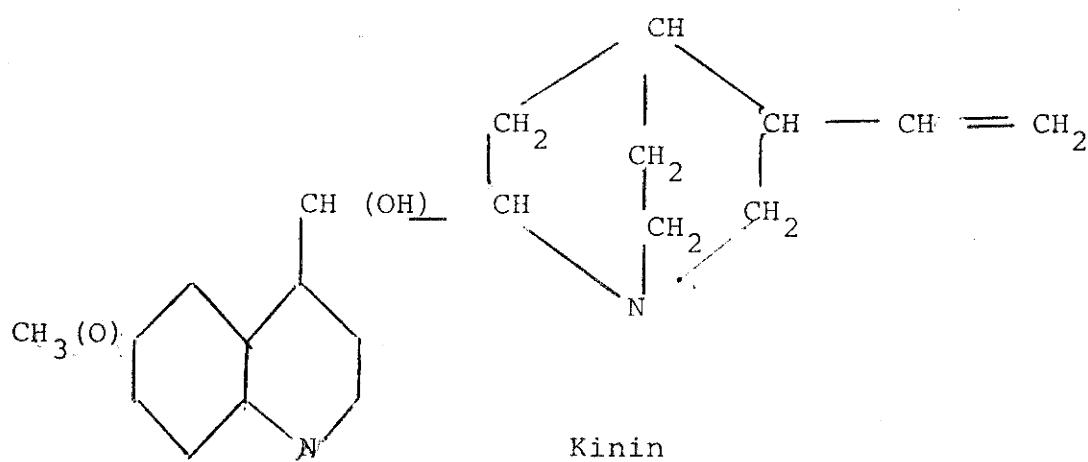
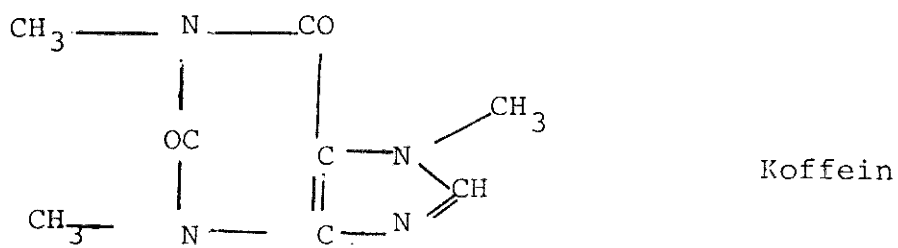
### Tilsetning av bitre smakstoff. (Figur 14).

I listen over godkjente tilsetningstoffer 1979 er spesielt kinin og koffein nevnt. Ellers har er rekke av de mer typiske aromastoffene også en bitter smak.



Sitronsyre





Figur 14. Bitre smaksstoffer som er tillatt å bruke i næringsmidler.

### Tilsetning av aromastoffer.

Aromastoffene inndeles vanligvis i to grupper: naturlige og syntetiske. De naturlige aromastoffene utvinnes som regel av frukter, bær, blader og røtter, enten ved direkte destillering, steam destillering, vakuumdestillering, med eller uten fermentering på forhånd. En rekke aromastoff utvinnes også som oljer ved pressing og som ekstrakter ved bruk av forskjellige ekstraksjonsmidler. Bruker man ekstraksjonsmidler som etanol, kan ekstraktene brukes direkte; ved bruk av andre ekstraksjonsmidler, f.eks- eter, må disse fjernes.

I Fenaroli's Hanbook of Flavor Ingredients, utgitt av the Chemical Rubber Co., New York i 1971, er angitt 260 forskjellige naturlige aromastoff. Hver og en av dem har en omfattende og til dels spesiell teknologi.

De syntetiske aromastoffene er rene kjemiske forbindelser fremstilt enten helt syntetiske eller reinfremstilt fra plantemateriale. De danner basis for en rekke blandinger som er på markedet og blir også brukt til å forsterke de naturlige aromastoffene. Ca. 760 er beskrevet i den nevnte handboka, med angivelser av bruk og dosering.

### Naturlige aromastoffer.

En rekke av de naturlige aromastoffene kan også i mindre raffinert form brukes som krydder. De tre som muligens er viktigst, nemlig kakao, kaffe og vanilje, blir også utsatt for en omfattende gjæringsprosess før de markedsføres. Den kjemiske sammensetningen kan være svært komplisert.

Generelt kan aromastoffene bli karakterisert etter sin typiske tilstand som i mange tilfeller refererer seg til selve fremgangsmåten ved fremstillingen.

Aromastoffer i krystallinsk form forekommer svært sjelden blant de naturlige. Derimot kan enkelte bestanddeler s.s. metylvanilin i vaniljestenger krystalliseres.

Frysetørring er en svært skånsom måte å tørke et produkt på. Det vil være beskyttet mot kjemiske omsetninger under tørreprosessen. Prosessen faller kostbar, og det endelige produktet er meget hygroskopisk.

Spraytørring er en enkel metode; men hvor enkelte aromakomponenter lett kan gå tapt. Kombinasjoner med destillasjon og frysetørring av de lettest flyktige fraksjoner og spraytørring av de tyngre flyktige kan komme på tale. Det er forøvrig konstruert tørker som kan operere under vakuum og hvor løsningsmiddelet kan gjenvinnes.

Aromastoff bundet til en eller annen bærer s.s. laktose, magnesiumkarbonat o.l. har tidligere vært i omfattende bruk. I dag brukes kanskje mest krydder-konsentrater (olje-harpikser) i salt.

Innkapsling av aromastoffer er en relativt ny teknikk. Den går ut på å dispergere aromaen i et bestemt fettaktig men inaktivt substrat, tilsette en substans som opptar alt vannet og samtidig dispergere kapselmaterialet. Ved spesiell behandling stivner kapselmaterialet og kapsler inn aromastoffet. Disse kapslene separeres og vaskes ved spesielle og meget hemmelige metoder.

Innkapsling kan også oppnås ved spraytørring hvor aromastoffet forstøves ved rotasjon og et kapselmateriale trykkforstøves inn i samme tørke.

De essensielle oljene fremstilles helst ved forskjellige former for destillering. (Steamdestillering, fraksjonell destillering, vakuum-destillering o.s.v.).

For ekstrakter brukes som oftest alkohol som ekstraksjonsmiddel. Bruker er alkohol med spesifisert styrke i relativ kort tid slik at en får en viss selektiv ekstrahering, kalles produktet et alkolat. Noe lengre ekstraksjonstid gir en tinktur, mens ekstraksjon med 95-96 % etanol gir et alkoholat.

Destillater er oftest rensede alkohol-ekstrakter, mens infusjoner eller perkolater er ekstrakter fremkommet ved bruk av varmt ekstraksjonsmiddel.



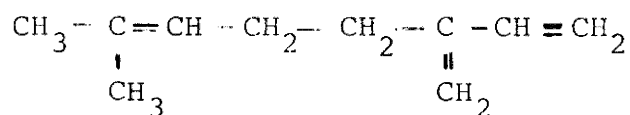
Spiritus er blandinger av alkoholat, tinktur og destillat i bestemt forhold.

Enkelte naturlige aromatiske eller eteriske oljer.

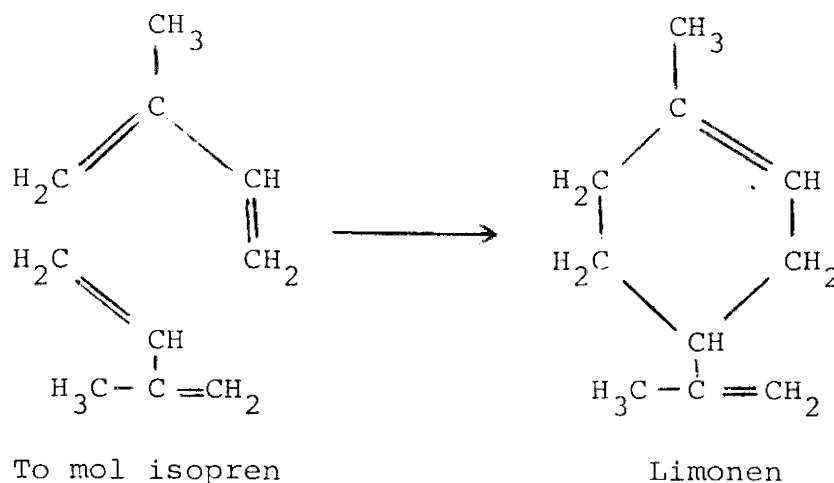
Utvalget er meget stort, og en skal her bare ta med enkelte som kan ha spesiell interesse. Hovedbestanddelene av de aromatiske (flyktige eller eteriske) oljene er ofte kullvannstoffer med formelen  $C_{10}H_{16}$ . Disse kalles terpener.

Oksygenholdige forbindelser med sumformler  $C_{10}H_{16}O$ ,  $C_{10}H_{18}O$  eller  $C_{10}H_{20}O$  som strukturmessig er nær beslektet med terpenene, kalles kamfere.

Den umettede karakteren til terpenene gjør at de kan addere halogen, halogenvannstoff, etc. Hvis vi har en alifatisk forbindelse med tre dobbeltbindinger, vil den kunne addere seks atomer Br. Et eksempel er myrcen som finnes i humle.



$C_{10}H_{16}$  forbindelser som adderer fire Br inneholder en ringstruktur ved siden av en alifatisk dobbeltbinding. Både disse og myrcen kan tenkes dannet av isopren:



Adderes bare to Br er det to ringer tilstede ( $\alpha$ -pinen se side 41)

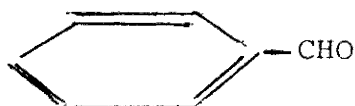
Ved siden av de mono- og bicykliske terpenene og deres derivater, finnes det også  $C_{15}H_{24}$ -forbindelser (sesquiterpener) i enkelte av de aromatiske oljene.

Av de ca 1000 naturlige eller syntetiske stoffene som er nevnt i Fenaroli's bok er anslagsvis 950, inkludert oljer fra løk, hvitløk, rose og brisk beskrevet som brukt i iskrem. Ellers brukes aromatiske oljer mye i alkoholholdige drikker, i sukkertøy, puddinger og i bakervarer.

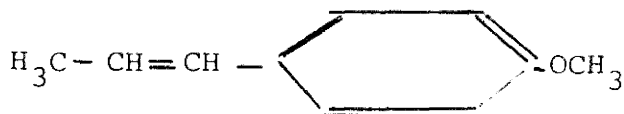
#### Bitre mandler.

Mandel-dråper fremstilles av steinene i bitre mandelfrukt, fersken eller aprikoser. Kjernene presses først kalde for at en del av fett og fettliknende stoff skal fjernes. Etter det legges kjernemassen i omtrent den ti-dobbelte mengde vann i 12-20 timer. Dette bevirker en enzymatisk hydrolyse av glukosidet amygdalin til benzaldehyd og blåsyre. Blåsyra fjernes som kalsium ferrocyanid og blandingen vandamp-destilleres. Utbyttet blir 0,5-0,7 % aromatisk olje.

I kommersielle produkter er den aromatiske oljen vesentlig forsterket med benzaldehyd.

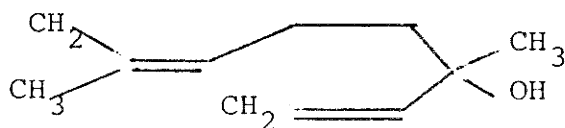


Anis fremstilles av planta Pimpinella anisum, og en bruker tørkede knuste frukter. Disse blir vandampdestillert og gir ca. 3 % aromatisk olje. De vesentlige bestanddeler er her anetol (ca. 90 %), metylchavicol, p-metoksyfenylaceton, acetaldehyd og en rekke andre stoff.



Anetol

Kakao. Til forskjellige typer likører er aromatisk olje fra kakao meget benyttet. Oljen fremstilles ved destillering av frøene fra kakaotreet (*Theobroma cacao*) og gir et utbytte på bare 0,001 %. Resten kan imidlertid brukes i forskjellige kakao- eller sjokoladeblandinger. Oljen inneholder omtrent 50 % linalool, dessuten alifatiske syrer og en rekke estere.



linalool (3,7 dimetyl-1,6-oktadien-3-ol)

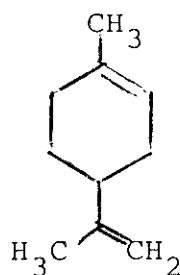
Karve. Aromatisk olje fra karve brukes mye i likørindustrien. Olja fremstilles ved vandampdestillering av frøene til planta *Carum carvi*. Dessuten lages store mengder alkoholuttrekk. Den vesentligste aromakomponenten er carvon, men olja inneholder også bl. a. d-limonen, carveol, diacetyl, furfural, metylalkohol og acetaldehyd.



Carvon  
(1-metyl-4-isopropenyl-6-cyclohexen-2-on)

Kaffe. Alkoholuttrekk av brente kaffebønner (fra *Coffea arabica*) blir destillert eller brukes direkte i likører, og en rekke bakeriprodukter. Den stimulerende effekten skyldes koffein, adenin, guanin, xantin og andre alkaloider. Aromatisk olje inneholder smakskomponenter som utgjør en meget kompleks blanding.

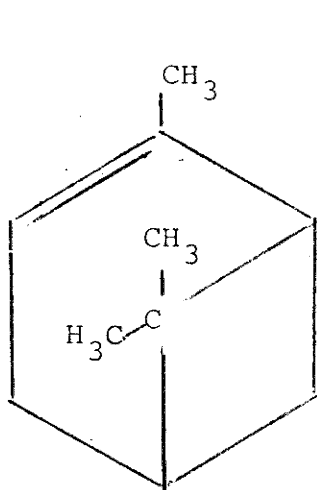
Kardemomme fremstilles ved vandampdestillering av finkuttet frø fra *Eleteria cardamomum*. Hovedbestanddelene er limonen, cineol, d-terpineol og terpinyl acetat.



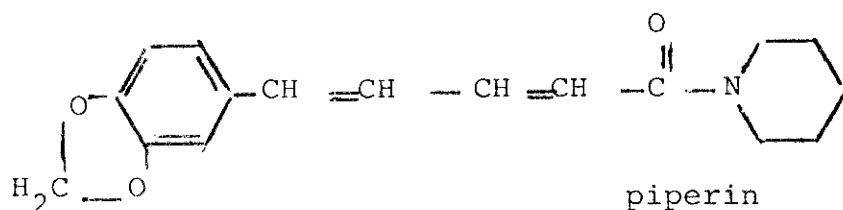
limonen  
(1-metyl-4-isopropenyl-1-cykloheksen)

### Svart og hvit pepper.

Dette er antagelig de mest brukte krydderne. De produseres av bærene til *Piper nigrum* som opprinnelig er en indisk plante. Når hele bærene brukes, får vi svart pepper, og vandampdestillering gir aromatisk olje og oljeharpiks. Den kvite pepperen får en når en bruker bær hvor det ytre lag er skrellet bort. Svart pepper har derfor en langt fyldigere aroma enn hvit pepper. Svart pepper inneholder  $\alpha$ - og  $\beta$ -pinen, -caryophyllen, 1-limonen og d-hydrocarveol som hovedbestanddeler i tillegg til piperin som er den vesentlige delen av kvit pepper.



pinen

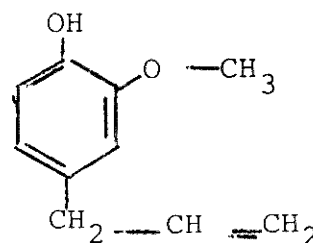


piperin

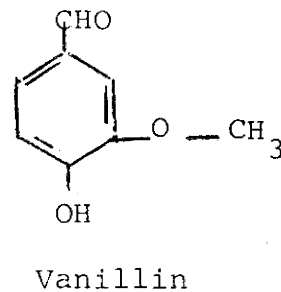
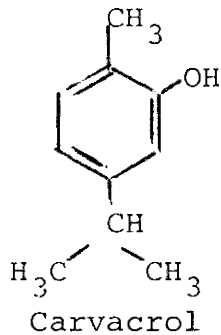
Nellik stammer fra et stort og eviggrønt tre *Eugenia caryophyllata* fra tropisk Asia. Knoppene, blader og stilker benyttes for fremstilling av aromatiske oljer ved vandampdestillering. De forskjellige utgangsmaterialene gir vesensforskjellige produkter, men eugenol er viktig i alle. Olja fra knopper er ansett for å være av høyest kvalitet.

Eugenol

1-hydroksy-2-metoksy-4-allyl benzen



Origanum brukes vesentlig i kjøtt og sauser. Her brukes blomstene fra planten Origanum vulgare og andre O-arter som etter vanddampdestillering gir aromatiske oljer som varierer i kvalitet alt etter plantearten. Hovedbestandeler er tymol og carvacrol.



Vanilje er en av de aller mest anvendbare aromastoffer som finnes. Dyrkingen av orkideen Vanilla planifolia som vokser vilt i Mexico, har vært beheftet med så mange problem at det tok 300 år fra planten var kjent til en kunne dyrke den utenfor Mexico.

Arsaken var at planten på grunn av blomstens spesielle oppbygging, ikke kunne bli bestøvet uten ved hjelp av ei spesiell bie. Bestøvningen skjer nå "for hånd", men det kreves stor erfaring for å utføre denne jobben.

Vaniljebønnene brukes til fremstilling av vanilje, men først etter en lengre forgjæringstid under høy temperatur.

Denne totale forgjæringstida tar omtrent 8 måneder! Men det er mange trinn på veien hvor temperaturer og fuktighet spiller en stor rolle. Vaniljeekstrakt fremstilles ved ekstrahering med ca. 30 % etanol. Det tilsettes ofte litt glyserol for at ekstraktet skal få den tiltalende brunaktige fargen.

Vaniljeekstraktet bør så modnes på samme måten som vin for å få best mulig aroma. Det prinsipielle arømastoff i vanilje er metylvanillin; men anisyl aldehyd, vanillin syre og glucovanillin er også viktige komponenter. Imidlertid viser gasskromatografiske undersøkelser at vanilje består av mellom 100 og 200 komponenter. Syntetisk metylvanillin og den sterkere etylvanillin brukes i meget stor utstrekning i dag.

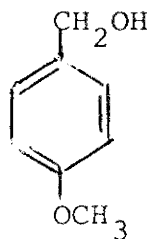
### Syntetiske aromastoff.

Mange av de stoffene som er viktige for aromaen i naturlige aromastoff kan syntetiseres, og en stor mengde stoff med aroma som er brukbar for mange formål er overhodet ikke påvist i naturen.

Svært mange, og kanskje de fleste aromastoff, er estere. som med mange unntak har fruktliknende aroma. Vanlige alifatiske og cykliske alkoholer gir estere som ofte er brukbare aromastoff for spesielle formål. Ofte er imidlertid spesielle grupper vanligere enn andre.

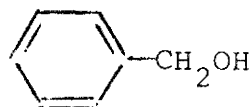
Allylesterer hvor alkoholen:  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$  (Allylalkohol eller 2-propen-1-ol) er meget utbredt og har utpreget fruktsmak fra ananas til pærer, eple, aprikossmak og banansmak. De fleste av disse esterene er ikke funnet i naturlig tilstand.

Andre aromastoffer som ofte forekommer er estere av anisylalkohol



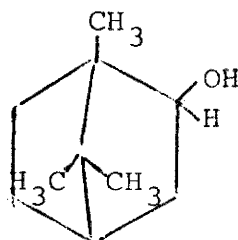
(jordbær, honning)

benzylalkohol



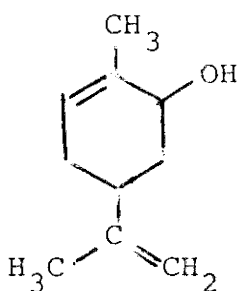
frukt og blomster (jasmin)

borneol og isoborneol



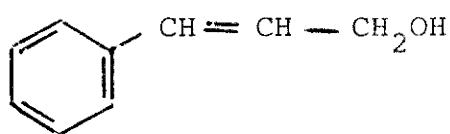
(kamfer, furu)

Carvacrol og derivater av denne (carveol og terpinolen)

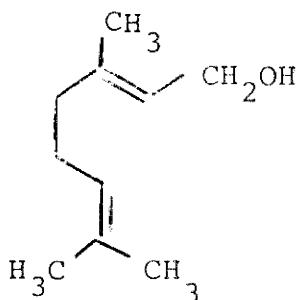


mintaktig

Kanel-alkohol

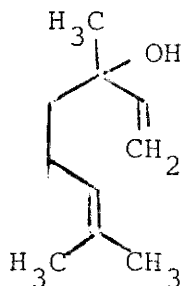


blomster og frukt



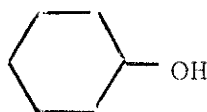
geraniol

linalool



roser

Cycloheksanol



eple eller banan  
ofte svært søte

Tabeller og figurer er hentet fra:

BIRCH, G.G., BRENNAN, J.G. and PARKER, K.J.:

Sensory Properties of Foods.

Applied Science Publishers, London 1977.

FENAROLI, G.:

Fenarolis Handbook of Flavor ingredients.

The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1971.

GOODWIN, T. W.:

The Comparative Biochemistry of the Carotenoids.

Chapman & Hall Ltd, London, 1952.

GOULD, R.F.:

Flavor Chemistry.

American Chemical Society, Washington D.C, 1977.

HARBORNE, J. B.:

Comparative Biochemistry of the Flavonoids.

Academic Press, London og New York, 1967.

HUNTER, R.S.:

The Measurement of Appearance.

John Wiley & Sons, New York/London/Sydney/Toronto, 1975

WRIGHT, W. D.:

The Measurement of Colour.

Hilger & Watts Ltd., London, 1958.



## RESEPSJON OG MÅLING AV FARGER

Salig NEWTON påviste at hvitt lys er en blanding av mange farger, som egentlig utgjør et uendelig antall. NEWTON delte dem imidlertid inn i sju hovedgrupper: rødt-orange-gult-grønt-blått-indigo og fiolett etter avtagende bølgelengde. Det er forbausende at alle dyrearter oppfatter elektromagnetiske vibrasjoner med bølgelengder mellom ca 350 og 700 nm som lys. Enda mer forbausende er der kanskje at de grønne plantene nettopp utnytter elektromagnetiske bølger innenfor de samme bølgelengdene i sin fotosyntese.

Farger som forekommer i naturen, er ytterst sjelden reine spektralfarger, men en blanding av slike. Passende mengde rødt og grønt kan imidlertid gi ei gulfarge som vil oppfattes som identisk med en bestemt gul spektralfarge. Hvis øyet samtidig ser flere farger sammen når det, f.eks. sendes flere farger inn på samme skjerm, får vi en additiv blanding. To farger (f.eks. gult og blått) som additivt gir hvit farge, kalles komplementære. Hvis vi imidlertid blander to stoffer med forskjellige farger kalles resultatet for en subtraktiv fargeblanding. I de produktene som vi innen næringsmiddelteknologien normalt har å gjøre med, fremkommer fargen som en slags komplementærfarge til de fargene som absorberes av produktet.

Blåbær f.eks. absorberer rødt og gult og reflekterer eller transmitterer grønt, blått og fiolett lys. Appelsinsaft absorberer rødt og blått og reflekterer orange, gult og grønt. En blanding av appelsinsaft og blåbærsaft vil da absorbere rødt, gult og blått og fiolett og fargen blir grønn.

Etter YOUNGS fargeteori som er utbygd videre bl.a. av MAXWELL og HELMHOLTZ kan enhver oppfattning av farge forklares som en additiv blanding av tre grunnfarger: rødt, grønt og violett (eller blått).

### Fargeabsorpsjon

En mengde arbeider har i den seinere tid blitt utført for å gi et innblikk i de kjemiske prosessene som forvandler lys-energi av bestemte kvaliteter til en energiform som kan transformeres til hjernen. Som nevnt før er det vist at det er en god sammen-

heng mellom fotosyntesen i planter og oppfattelsen av lys hos dyr.

Y. A. VINNIKOV har gitt en omfattende beskrivelse av dette i boka *Sensory Reception* fra Springer-Verlag 1974.

I plantene forekommer de såkalte kloroplaster som små skiveformede legemer (1 - 10 nm i diameter). Kloroplasteret inneholder omtrent 50% protein, 35% fettarter og 7% protein. De viktigste bestanddelene er imidlertid de grønne fargestoffene klorofyll a og b og gule og orange karotenoider. Disse fargestoffene vil bli omtalt seinere.

Fotosyntesen foregår i kloroplasteret ved hjelp av klorofyll a. De øvrige pigmentene overfører absorbert energi til dette stoffet. Med sine mange konjugerte kjeder av alternerende enkle og dobbeltbindinger, er karotenoidene trolig svært effektive som fotonreseptorer og overførere av energi til klorofyllet.

Dyr har ikke evnen til å syntetisere karotenoider. De tar dem imidlertid opp gjennom plantekost og konverterer dem til vitamin A ved å bryte karotenkjeden i to og opptak av vann. Det dannes to vitamin A molekyler fra et molekyl  $\beta$ -karoten, men bare et fra  $\alpha$ -karoten. Noen forskjellige formene av karotener er vist i figur 1.

Vitamin A har trolig en allsidig virkning i organismen, idet det øker cellemembranenes gjennomtrengelighet. Det kan forårsake hemolyse av hvite blodlegemer og er aktiverende for lysosomsystemer. Mangel på vitamin A følges av en synkende mengde mucopolysakkarider og har derfor trolig en avgjørende virkning på syntesen av disse. Store mengder vitamin A kan være dødelig, på grunn av dets hemolytiske effekt. En meget stor betydning har vitamin A for den visuelle oppfattelsen av miljøet, synsevnen.

I netthinnen i øyet finnes to slags lysømfintlige <sup>samlinger av</sup> sanseceller som kalles for staver og tapper. Nattsynet formidles gjennom stavene, mens dagssynet innkludert fargesansen oppfattes av tappene. Den primære mekanismen i stavene er relativt godt kjent, mens lyspåvirkningen av tappene er mindre kjent. Overføringen fra lysenergi til elektrisk energi er svært uklar ennå.



I stavene finnes store mengder med oksydert A-vitamin (retinaler). Disse retinalene bindes til et bestemt protein, opsin, som bare finnes i synscellene.

Denne forbindelsen kalles rhodopsin.

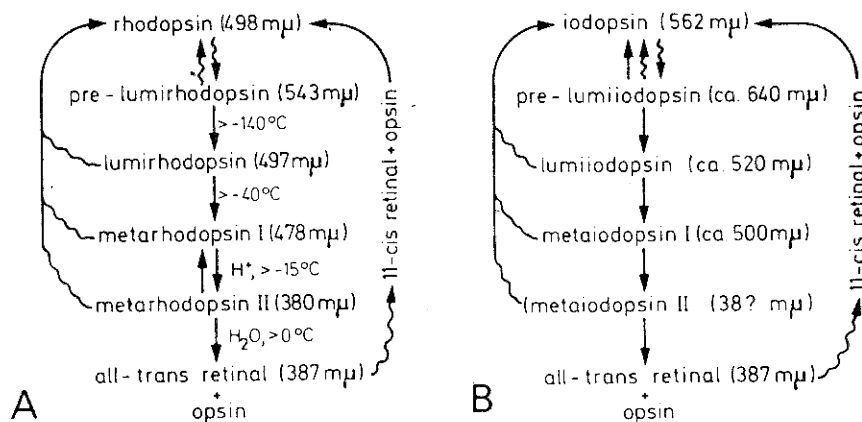
Reaksjonen mellom retinaler og opsin er bare mulig hvis retinalet har cis-konfigurasjon, nærmere bestemt ved 11. C-atom. Omdannelsen fra trans til cis-forbindelser kan bare skje i mørke eller også meget langsomt ved en enzymatisk omdannelse. Omformingen cis-trans går over flere intermediære ledd (figur 2) og for hvert avgis energi. Omdannelsen av inaktiv trans til aktiv cis-forbindelse er årsaken til at synsevnen øker desto lengre en er ute i mørket. Ved påvirkning av sterkt lys vil aktiv cis gå over til inaktiv trans, og en mister nattsynet. Retinal er nødvendig for mekanismen, og derfor er tilførsel av A-vitamin helt nødvendig for nattsynet.

A<sub>2</sub>-vitaminet omdannes til 3-dehydroretinal (figur 3) med en ekstra dobbeltbinding mellom 3. og 4. C-atom. 11 cis dehydroretinal danner med opsin den aktive substansen porfyropsin. Balanse mellom rhodopsin og porfyropsin avgjør absorpsjonsmaksimum. Fisk absorberer ofte lys av relativ lang bølgelengde og forholdet porfyropsin/rhodopsin er da høyere enn hos pattedyr. Aminosyresammensetningen i opsin er meget lik fra dyreart til dyreart slik som tabell 1 viser. Forskjellige cis-former av vitamin A er vist i figur 4.

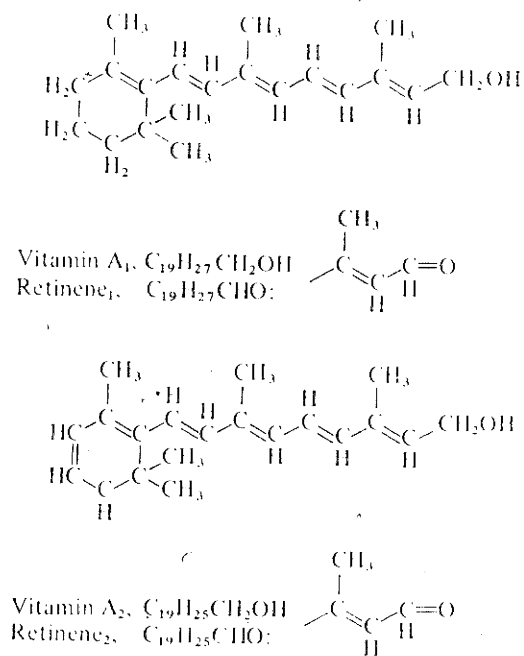
Nå vil både rhodopsin og porfyropsin i stavene bare ha et absorpsjonsmaksimum og kan derfor ikke gi annet enn en type syn (svart-hvitt-syn).

Tappene er imidlertid av tre forskjellige typer enda dette bare er morfologisk påvisbart for primitive dyrearter. Tappetyperne er kjennslige for hver sin fargenyans. Forskjellen skyldes antagelig at opsinmolekylet er forskjellig i de tre tappetyperne. Det er funnet at en i tappene også har et stoff, iodopsin, dannet av 11-cis-retinal + opsin. Dette stoffet omdannes også under sterk lyspåvirkning til inaktiv trans-forbindelse (fig. 2), men det regenereres til iodopsin mange hundre ganger raskere enn transforbindelser i stavene til rhodopsin.

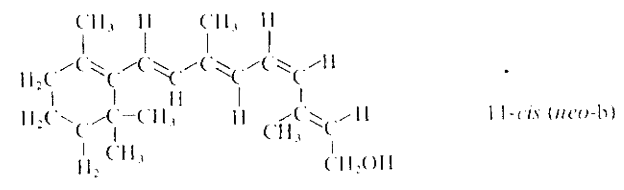
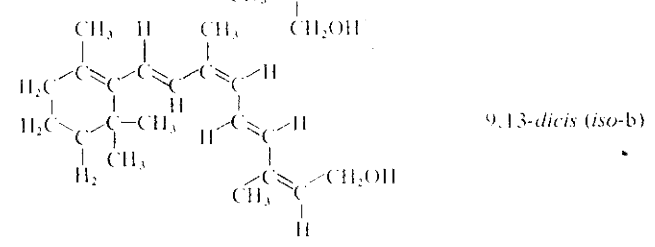
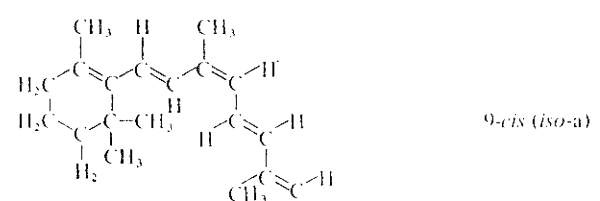
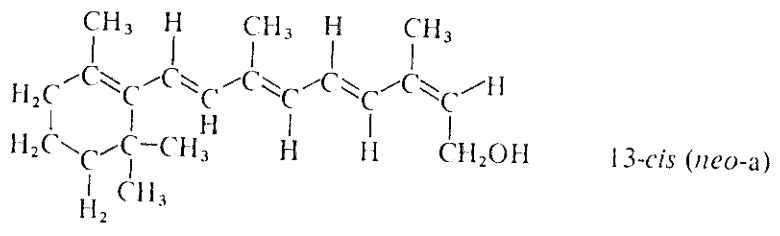
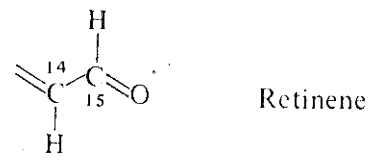
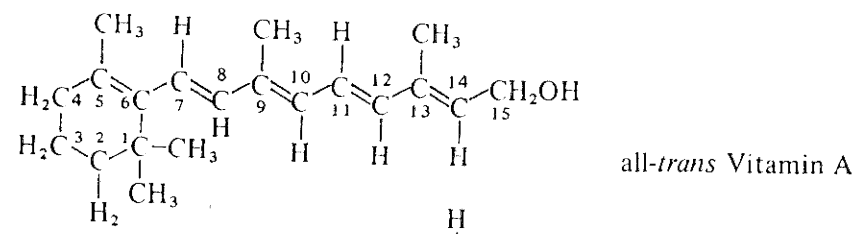
Figur 2. Innaktivering og aktivering av rhodopsin og iodopsin.



Figur 3. A-vitaminer og tilsvarende retinaler.



Figur 4. Trans-cis-forbindelser av vitamin A.



Tabell 1. Aminosyreinnholdet i opsinmolekylet.

	Kveg	Rotte	Frosk
Lysin	10	10	10
Histidin	4	4	4
Arginin	6	6	6
Cystein	5	6	6
Asparagin	15	16	15
Metionin	8	9	9
Treonin	17	18	16
Serin	12	13	(17)
Glutamin	21	21	20
Prolin	13	14	14
Glysin	16	16	15
Alanin	20	19	18
Valin	20	18	18
Isoleucin	13	13	15
Leucin	20	20	19
Tyrosin	11	11	13
Phenylalanin	19	18	18
Tryptofan	5	4	4
Glukosamin	3	3	3
Nøytralt sukker	3	3	3

### Fargeskalaer

På samme måte som en har behov for å få et tallmessig uttrykk for et produkts andre kvalitetsegenskaper, er det også viktig å kunne referere til tall når det gjelder farge. Vitsen med slike tall er da at de må referere seg til en eller annen standard.

Samlinger av fargede prøver med forskjellige nummer, fargeatlas og fargede glassplater eller filtre kan brukes for å gi et forståelig uttrykk for en farge, og mange instrumenter er basert på slikt utstyr. En spektralkurve enten basert på refleksjon eller transmisjon kan også gi et forståelig beskrivelse av en farge.

C.I.E. (Commision Internationale de l'Eclairage) har utarbeidet en kode som er relativt lett å forstå, og som gir et godt uttrykk for hvordan en "gjennomsnittlig person" oppfatter en farge uttrykt i et spesiell kodesystem.

C.I.E.-systemet kan i dag betraktes som en standard og øvrige metoder kan som regel transformeres til dette systemet. Før en omtaler forskjellige fargestoff som er aktuelle i næringsmidler tror en det derfor vil være ønskelig med en gjennomgåelse av oppbyggingen av C.I.E-skalaen..

Utgangspunktet for C.I.E-spesifikasjonene for farger er en additiv blanding av farget lys. Tre farger fra spektret er valgt. En er fra den røde enden av spektret ( 0,700 nm), den andre fra den grønne delen (0,5461nm) og den tredje fra den blå delen av spektret (0,4358nm).

#### Fargetrekant

De tre spektralfargene (rødt-grønt-blått) kan tenkes avsatt som hjørner i en likesidet trekant (figur 5) slik at den aktuelle farge i hjørnet er 100%, og at den er 0 på motsatte linje. Brukes koordinater langs normalene fra de enkelte hjørnene med avstanden mellom hjørnet og motstående linje i trekantene som enhet, vil alltid summen av koordinatene bli enheten. Ethvert punkt inne i triangelet vil da få et matematisk uttrykk for blandingsfarger i form av tre koordinater slik at:

$$R(R) + G(G) + B(B) = 1$$

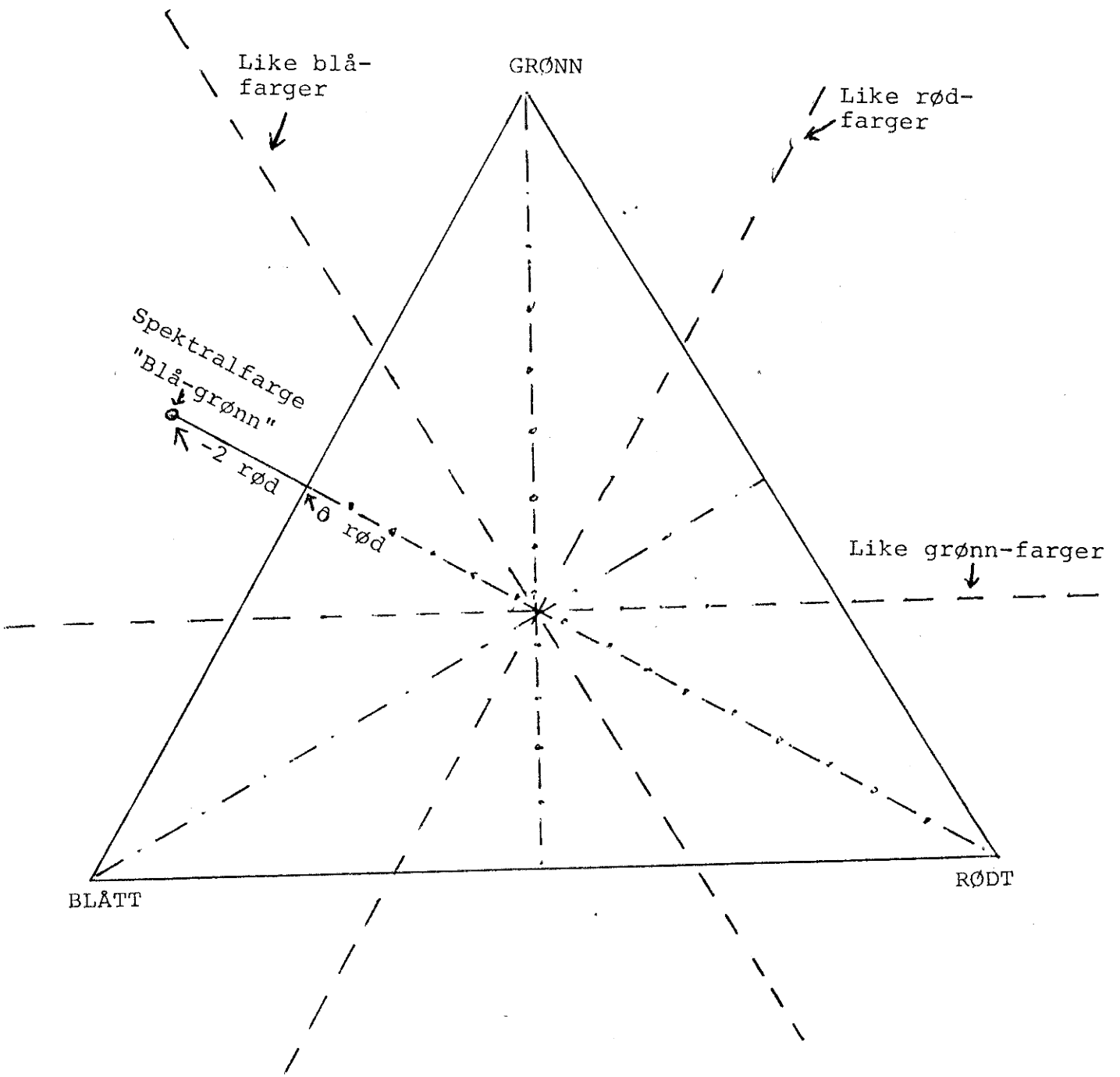
hvor da ( ) betyr "av farge" mens bokstavene uten parenteser er koordinaten. Punkter i triangelet kan da uttrykkes bare ved to koordinater.

#### Spektralfargen i forhold til fargetrekanten

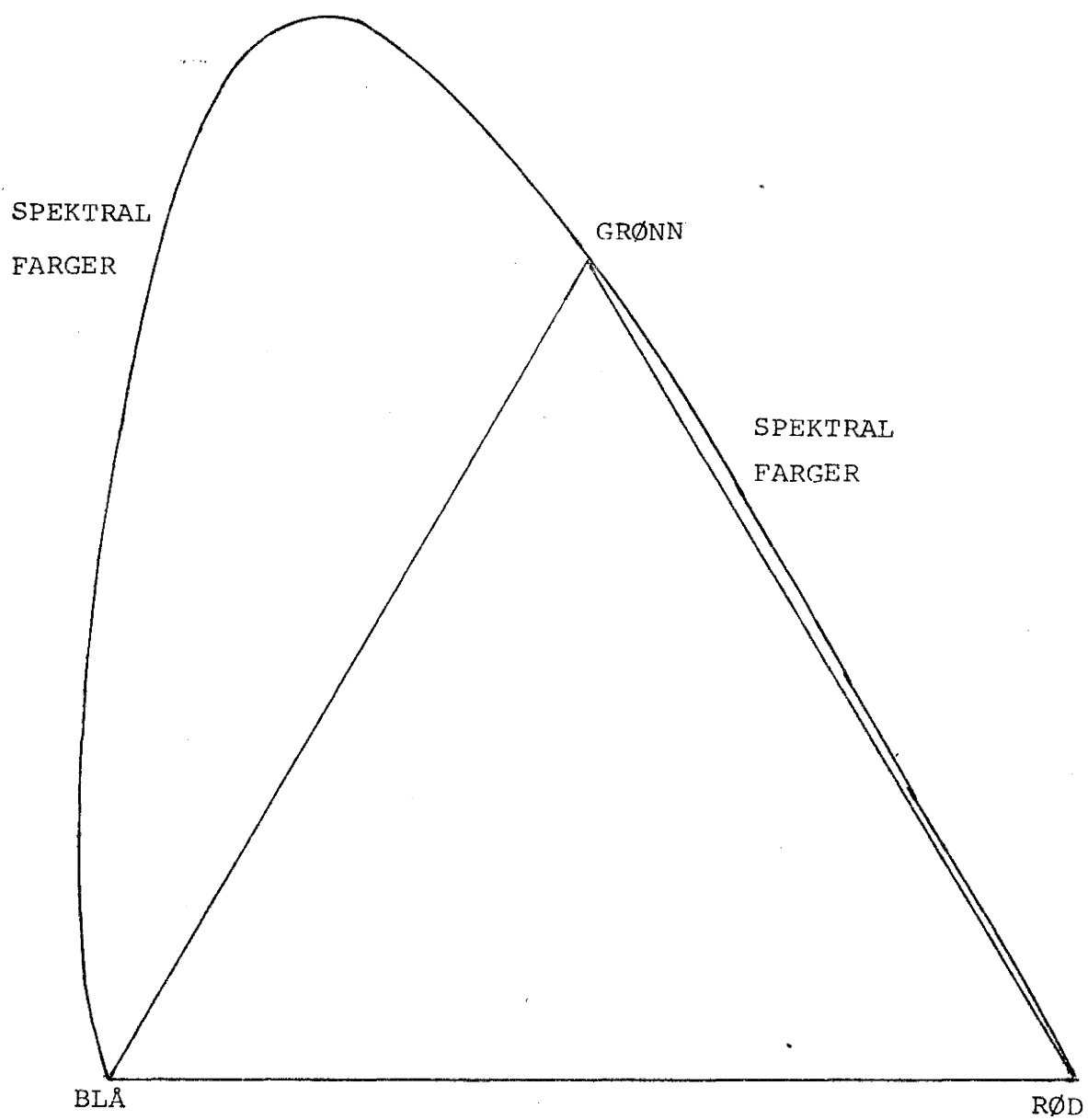
Fargetrekantens røde, grønne og blå er også deler av det naturlige spektret. Fargetonen til de fleste andre fargene kan nok også finnes på eller innafor avgrensninglinjene for trekanten. Sammenlikner vi imidlertid blå-grønn ved å blande blått og grønt (midtveis mellom B og G) med den nærmeste fargen i spektret, finner vi at spekterets farge er renere. Det kan vises at den eneste måten å få omdannet spektralfargen til farge på linja B - G slik at fargenes kvalitet er helt like, er å tilsette en viss mengde rødt. Dette betyr at koordinaten



Figur 5. Fargetrianglet.



Figur 6. Spektralfargene i forhold til fargetriangelet.



(R) for spektralfargen blå-grønn vil være negativ. For de fleste andre spektralfargene vil også en av koordinatene ligge utenfor trekanten R - G - B (figur 6) og være negativ. Dette er uheldig fordi det f.eks. høres urimelig ut at en farge kan oppstå ved blanding av B-enheter blått, G enheter grønt og + R enheter rødt.

#### C.I.E.'s X, Y og Z stimuli.

C.I.E. har overvunnet den vanskeligheten som er nevnt angående negative koordinater ved å lage en fargetrekant som omslutter spektralfargene (figur 7 og 8) og hvor hjørnene blir betegnet som X, Y og Z. X er da analog med R i fargetrekanten, Y med G og Z med B. Det er da klart at et hvert punkt i RGB-trekanten kan angis som et punkt i XYZ-trekanten. Da det imidlertid også her vil være en fordel med et skjema hvor

$$X(X) + Y(Y) + Z(Z) = 1$$

er den opprinnelige XYZ-trekanten forandret til en likesidet trekant. Farge i opprinnelig XYZ- eller i RGB-koordinater kan entydig transformeres til det nye systemet (figur 7,8 og 9).

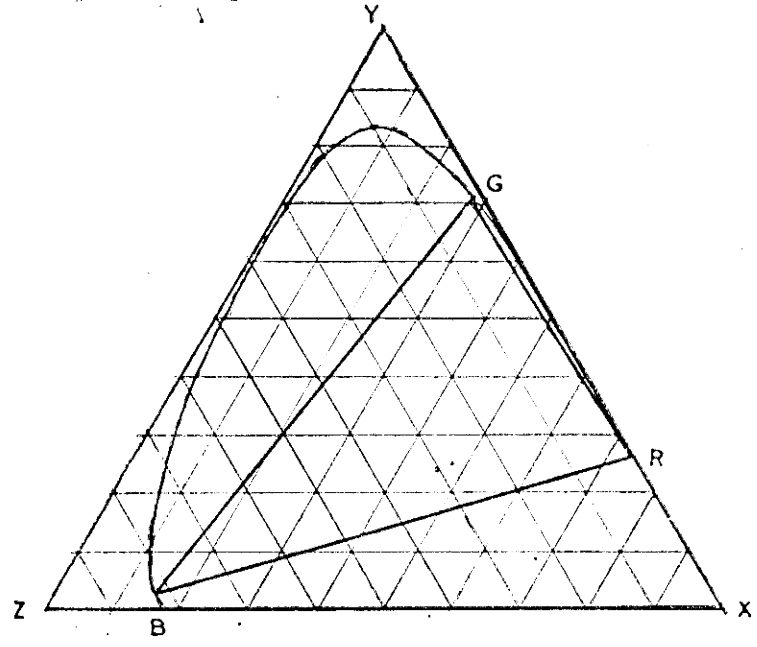
Disse tre systemene krever imidlertid spesielt triangulert papir for grafisk fremstilling. Dette er fullt mulig, men da summen av koordinatene alltid er 1, vil den tredje koordinaten være gitt hvis vi kjenner de to andre. Vi foretar derfor en ny transformering til et rettvinklet koordinatsystem med X-akse og Y-akse.

Når "tristimulus-verdiene" X, Y og Z bestemmes slik at summen blir 1, kalles de for kromatisitetskoordinater og betegnes som x, y og z. Dette er da den relative mengde av de tre "primærfargene" som er nødvendig for å få en bestemt fargenyans (figur 10).

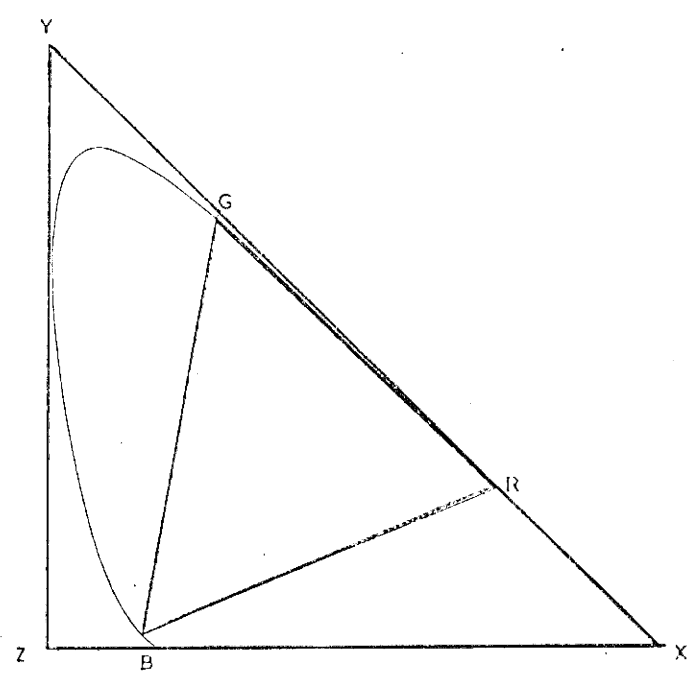
Disse koordinatene gir en fullstendig beskrivelse av fargetonen og hvor nær spektrets farge den ligger (metningsgraden). Disse to fargeegenskapene kan kalles for fargens kvalitet.

Imidlertid er det også nødvendig å gi en beskrivelse av fargens kvantitet dvs. lysstyrken eller luminositeten (figur 11). Et fast legeme reflekterer en viss prosentdel av lys, og denne prosentdelen kalles refleksjonfaktoren eller luminositetsfaktoren. For magnesiumoksyd er den 100%. I C.I.E.-systemet

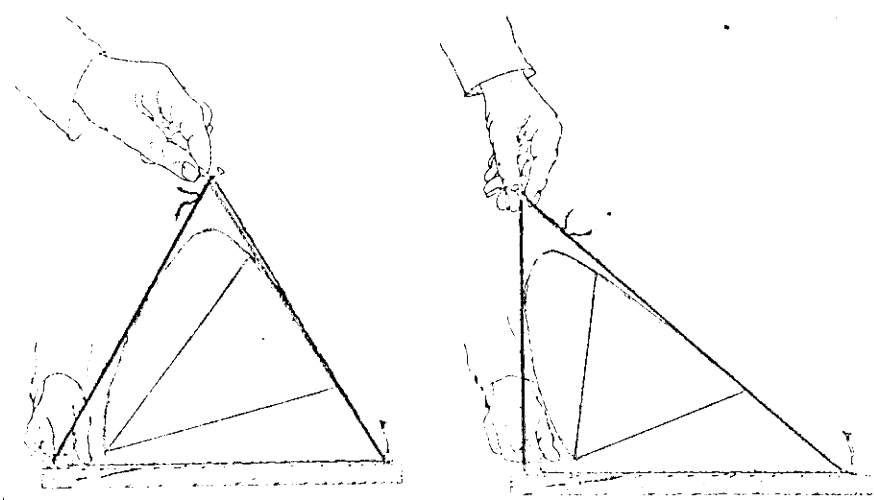
Figur 7. Fargetriangelet (BRG) og spektrolfargene i BRG-systemet plassert i XYZ-trekanten.



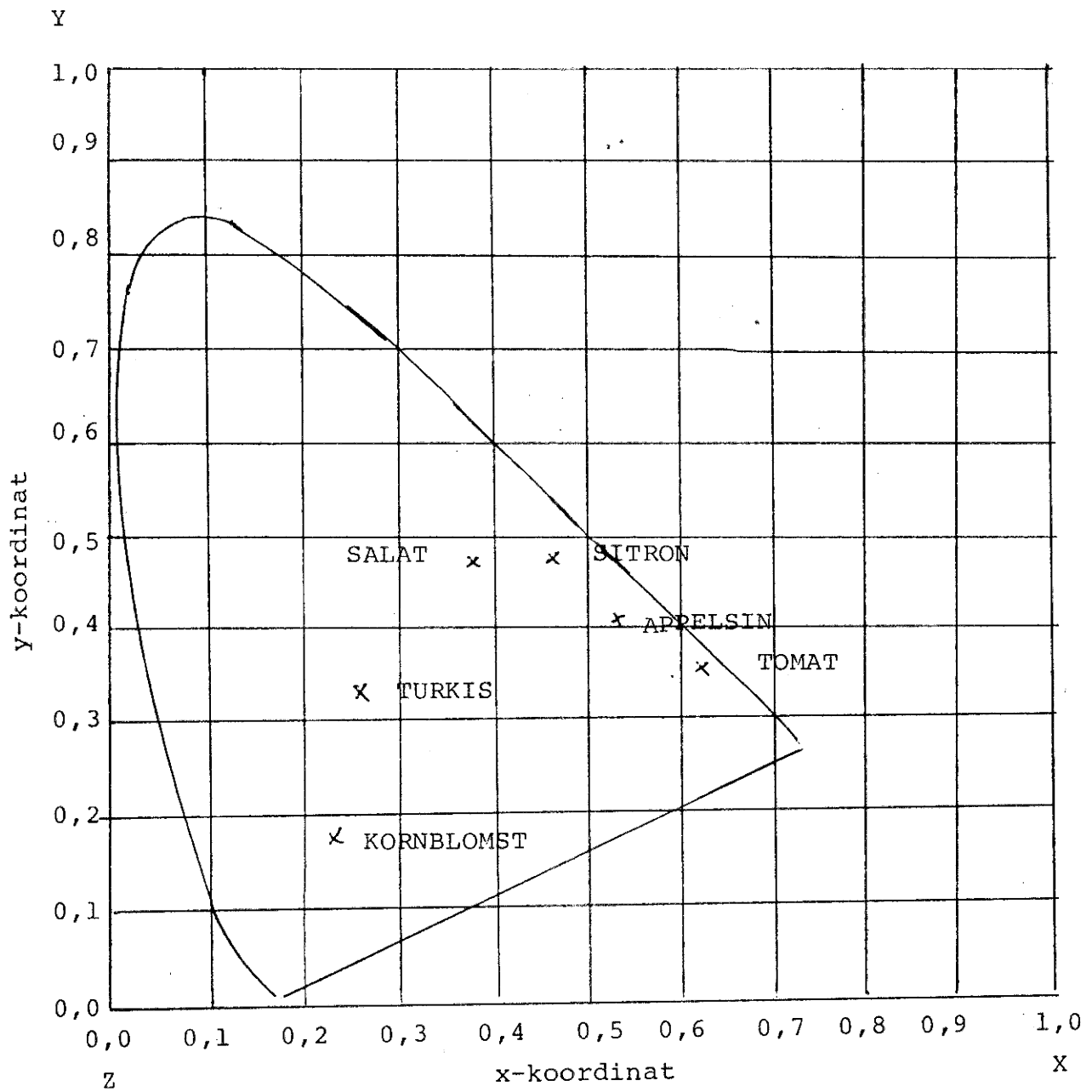
Figur 8. Den likesidete XYZ-trekanten transformert til et rettvinklede XY-triangel.



Figur 9. Demonstrasjon av transformeringen fra figur 8 til 9



Figur 10. x- og y-koordinater i XY-trianglet.



blir Y gjort lik med denne faktoren ved en spesiell omregning og X og Z blir da justert etter dette. Denne fullstendige fargen kan da bli uttrykt ved tristimulusverdiene X, Y og Z, eller ved kromatisitets koordinatene x og y sammen med luminositetsfaktoren. Her er da:

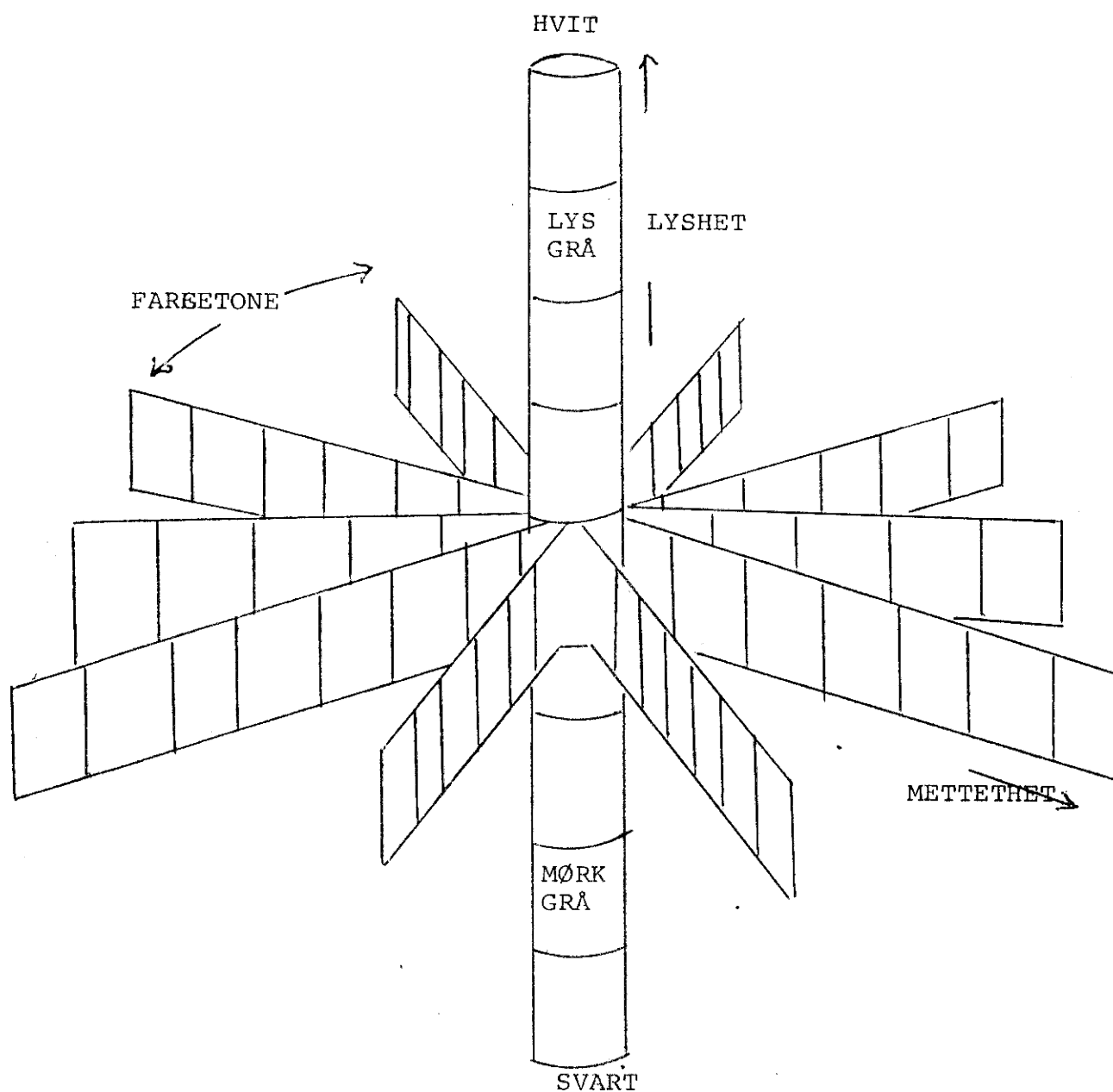
$$x = X/(X + Y + Z)$$

$$y = Y/(X + Y + Z)$$

$$z = Z/(X + Y + Z)$$

$$x + y + z = 1$$

Figur 11. Fargenes tredimensjonelle struktur.



### Standard observasjoner

En person vil oppfatte fargen på en gjenstand som en resultant av alt lys som reflekteres eller transmitteres gjennom gjenstanden. For å finne en gjennomsnittsverdi for oppfattelsen av farge av forskjellige bølgelenger supplerte C.I.E. i 1931 en del tidligere verdier fra undersøkelser hvor en rekke personer var blitt bedt om å finne kombinasjoner av Rødt, Grønt og Blått som passet til farger av forskjellig bølgelengde, og transformerte disse verdiene til XYZ-systemet. Da fargeoppfattelsen er avhengig av belysningen, justerte C.I.E. denne til et såkalt lik-energi hvitt. Dette er da et lys som gir like mye energi pr. enhet bølgelengde gjennom hele spektret. For denne lyskilden ble kromatisitetskoordinatene fastlagt til (0,333, 0,333, 0,333). Standardobservatør-kurvene er gjengitt i figur 12.

Nå er et lik-energi kvitt lys bare et teoretisk begrep. C.I.E. adopterte derfor tre forskjellige lyskilder  $S_A$  (kunstig lys fra en gassfylt kvikksølvlampe med temperatur på  $2854^{\circ}\text{K}$ ),  $S_B$  (gjennomsnittlig dagslys fremkommet ved filtrering av  $S_A$  gjennom spesielle oppløsninger og  $S_C$  (kveldslys også fremkommet ved filtrering av  $S_A$ ). Disse lyskildene har alle sin bestemte plass i XYZ-systemet (figur 13). For å beregne tristimulusverdiene til en farget gjenstand, multipliseres derfor først verdiene for standard observatøren ved lik-energi, hvitt med den aktuelle energifordelingen for den anvendte lyskilden ved hver bølgelengde. Slike produkter er gitt i tabell 2. Dette produktet multipliseres med den prosentdel lys som reflekteres eller transmitteres og summeres over hele det synlige spektret.

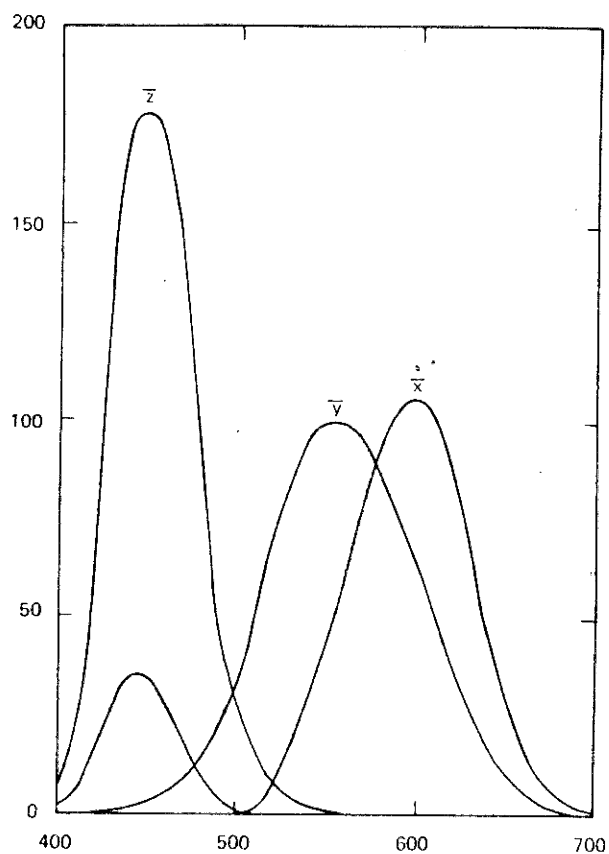
Dette kan settes opp slik:

$$X = \int \beta_{\lambda} P_{\lambda} \bar{x}_{\lambda} d_{\lambda}$$

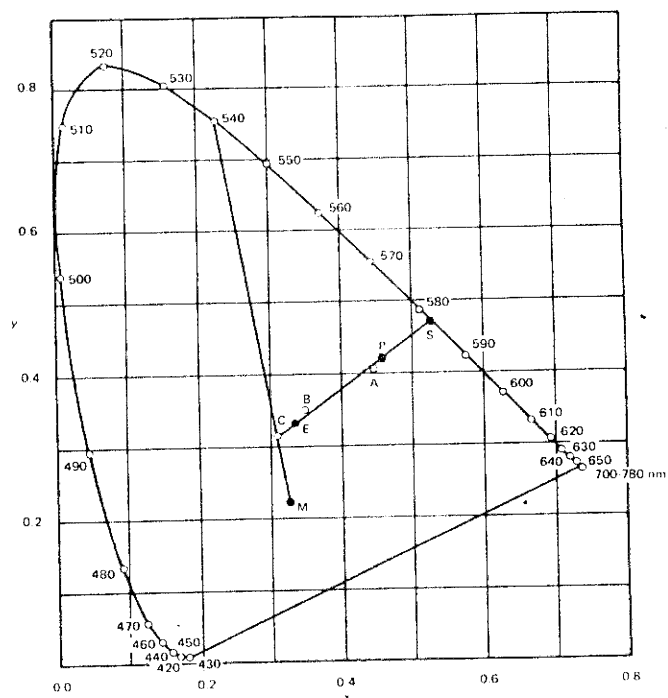
$$Y = \int \beta_{\lambda} P_{\lambda} \bar{y}_{\lambda} d_{\lambda}$$

$$Z = \int \beta_{\lambda} P_{\lambda} \bar{z}_{\lambda} d_{\lambda}$$

Figur 12. Standardobservatør-kurver for X, Y og Z for fargespektret belyst med et lik-energi hvitt lys.



Figur 13. Lyskildenes plass i XYZ-systemet, dominerende bølgelengde og renhet.





Tabell 2. Fordelingskoeffisienten for  $P_A \bar{x}_\lambda$ ,  $P_A \bar{y}_\lambda$  og  $P_A \bar{z}_\lambda$   
(refleksjonene fra en perfekt hvit overflate ved lyskilde A.  
(Hvitglødende lampe ved 2848°K) for bølgelengde  $\lambda$ ).

Bølgelengde i $\lambda$	$P_A \bar{x}_\lambda$	$P_A \bar{y}_\lambda$	$P_A \bar{z}_\lambda$	Bølgelengde i $\lambda$	$P_A \bar{x}_\lambda$	$P_A \bar{y}_\lambda$	$P_A \bar{z}_\lambda$
0.380	0.0006	0.0000	0.0029	0.580	4.8594	4.6139	0.0090
0.385	0.0011	0.0000	0.0053	0.585	5.3549	4.4668	0.0077
0.390	0.0024	0.0000	0.0113	0.590	5.7896	4.2704	0.0062
0.395	0.0047	0.0001	0.0224	0.595	6.1403	4.0379	0.0058
0.400	0.0097	0.0003	0.0463	0.600	6.3518	3.7733	0.0048
0.405	0.0174	0.0004	0.0825	0.605	6.4299	3.4855	0.0037
0.410	0.0356	0.0010	0.1699	0.610	6.3346	3.1780	0.0019
0.415	0.0694	0.0020	0.3319	0.615	6.0877	2.8622	0.0013
0.420	0.1308	0.0039	0.6283	0.620	5.6865	2.5358	0.0013
0.425	0.2269	0.0077	1.0974	0.625	5.1267	2.1901	0.0007
0.430	0.3246	0.0133	1.5840	0.630	4.4902	1.8523	0.0000
0.435	0.4055	0.0207	2.0036	0.635	3.8779	1.5529	0.0000
0.440	0.4632	0.0306	2.3236	0.640	3.2791	1.2812	0.0000
0.445	0.4976	0.0426	2.5484	0.645	2.7004	1.0344	0.0000
0.450	0.5155	0.0583	2.7173	0.650	2.1681	0.8183	0.0000
0.455	0.5230	0.0788	2.8621	0.655	1.7078	0.6372	0.0000
0.460	0.5097	0.1052	2.9254	0.660	1.3141	0.4861	0.0000
0.465	0.4690	0.1380	2.8539	0.665	0.9850	0.3625	0.0000
0.470	0.3882	0.1808	2.5531	0.670	0.7241	0.2651	0.0000
0.475	0.2998	0.2375	2.1979	0.675	0.5368	0.1958	0.0000
0.480	0.2138	0.3108	1.8179	0.680	0.4022	0.1461	0.0000
0.485	0.1372	0.4004	1.4575	0.685	0.2877	0.1041	0.0000
0.490	0.0799	0.5196	1.1622	0.690	0.2019	0.0729	0.0000
0.495	0.0387	0.6813	0.9303	0.695	0.1429	0.0515	0.0000
0.500	0.0136	0.8960	0.7545	0.700	0.1047	0.0377	0.0000
0.505	0.0070	1.1878	0.6191	0.705	0.0756	0.0271	0.0000
0.510	0.0285	1.5398	0.4843	0.710	0.0549	0.0199	0.0000
0.515	0.0934	1.9518	0.3585	0.715	0.0394	0.0144	0.0000
0.520	0.2127	2.3855	0.2627	0.720	0.0283	0.0097	0.0000
0.525	0.3849	2.7859	0.2012	0.725	0.0198	0.0069	0.0000
0.530	0.6069	3.1609	0.1547	0.730	0.0140	0.0050	0.0000
0.535	0.8631	3.4987	0.1140	0.735	0.0101	0.0041	0.0000
0.540	1.1567	3.7999	0.0809	0.740	0.0072	0.0031	0.0000
0.545	1.4904	4.0618	0.0555	0.745	0.0052	0.0021	0.0000
0.550	1.8660	4.2841	0.0375	0.750	0.0032	0.0019	0.0000
0.555	2.2887	4.4701	0.0255	0.755	0.0021	0.0010	0.0000
0.560	2.7550	4.6110	0.0181	0.760	0.0021	0.0010	0.0000
0.565	3.2564	4.6974	0.0130	0.765	0.0011	0.0000	0.0000
0.570	3.7853	4.7285	0.0104	0.770	0.0011	0.0000	0.0000
0.575	4.3259	4.7002	0.0092	0.775	0.0000	0.0000	0.0000
0.580	4.8594	4.6139	0.0090	0.780	0.0000	0.0000	0.0000
				Total	109.8472	100.0000	35.5824

hvor da  $\beta_\lambda$  er refleksjonen eller transmisjonen målt for hver  $d\lambda$ ,  $P_\lambda$  er energifordelingen for den anvendte lyskilden,  $\bar{x}_\lambda$ ,  $\bar{y}_\lambda$  og  $\bar{z}_\lambda$  er tatt fra lik-energi kvitt distribueringskurve for standard observatøren.  $P_\lambda \bar{x}_\lambda d\lambda$  finnes fra tabeller hvor  $d\lambda = 5$  nm. Tabellene er utformet slik at  $\int P_\lambda \bar{y}_\lambda d\lambda = 100,00$ .

Dette betyr at Y vil være lik prosent reflektert lys, noe som er en forutsetning i C.I.E.-systemet.

### Dominerende bølgelengde og reinhet

I stedet for kromatisitets konstantene x, y, kan en karakterisere en farge ved den ~~dominerende~~ bølgelengde som er den bølgelengden hvor linjen fra lyskilde gjennom fargepunktet krysser spektret. Fargens reinhet er prosentvis avstand fra lyskilden til fargepunktet av total avstand fra lyskilde til spektret. Figur 13 gir et visuell bilde av måleenhetene.

### Overføring fra et kolorimeter til C.I.E.-systemet

I det foregående avsnittet er det forklart hvordan C.I.E.-systemets tristimulus verdier X, Y og Z kan beregnes ved observasjoner av energimengder av reflektert eller gjennomfallende lys for hver 5 nm multiplisert med tall tatt ut av en tabell over fordelingsfunksjonene  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$  og  $\bar{z}$  for en standard observatør veid med energimengden fra en bestemt lysmengde ved de samme bølgelengdene og summert over hele det synlige bølgelengdeområdet. Det finnes spektrofotometre med integratorer som kan foreta beregningene.

En rekke instrumenter er såkalte trikromatiske kolorimetre som gir farger uttrykt i tre stimuli. Hvis enheten for disse er definert slik at en kombinasjon av like mengder gir kvitt lys, så er det mulig å finne fram til transformasjonsformler til C.I.E.-systemets tristimulusverdier.

Sett at transformasjonslikningene for et kolorimeter er:

$$\begin{aligned} X &= 0,744 \cdot R + 0,151 \cdot G + 1,50 \cdot B \\ Y &= 0,288 \cdot R + 0,721 \cdot G + 0,046 \cdot B \\ Z &= \quad \quad \quad 0,075 \cdot G + 0,825 \cdot B \end{aligned}$$

Hvor da R, G og B er observerte tristimulusverdier (ikke nødvendigvis rødt, grønt og blått). Hvis en nå måler en virkelig farge med kolorimeteret og finner:

$$R = 0,75, \quad G = 0,45 \quad \text{og} \quad B = 0,30$$

så finner en at :

$$X = 0,6710, Y = 0,5542 \text{ og } Z = 0,2812.$$

Dette gir kromasitetskonstantene:

$$x = 0,446, y = 0,368 \text{ og } z = 0,186.$$

RELATIV SYNBARHET

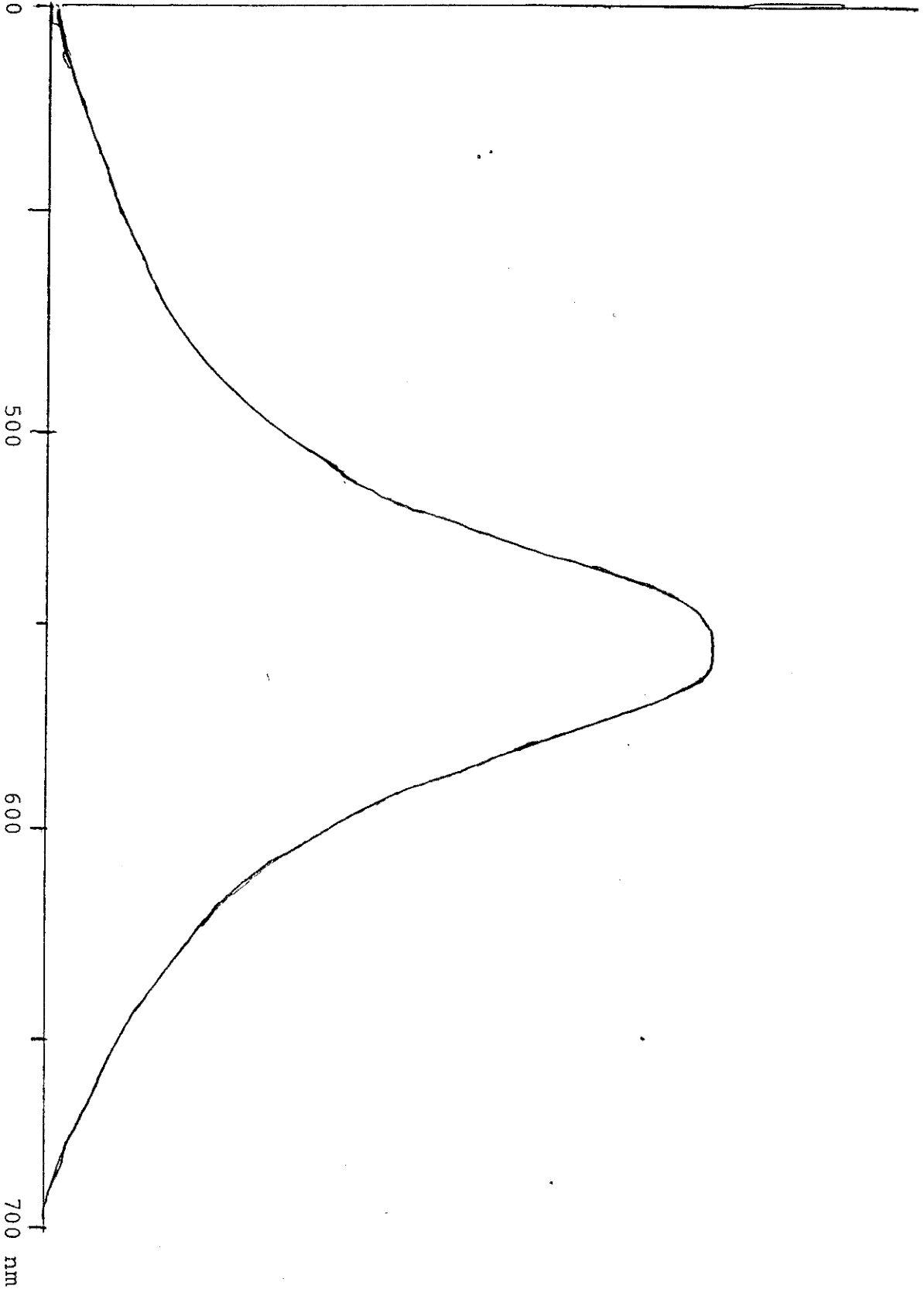
400

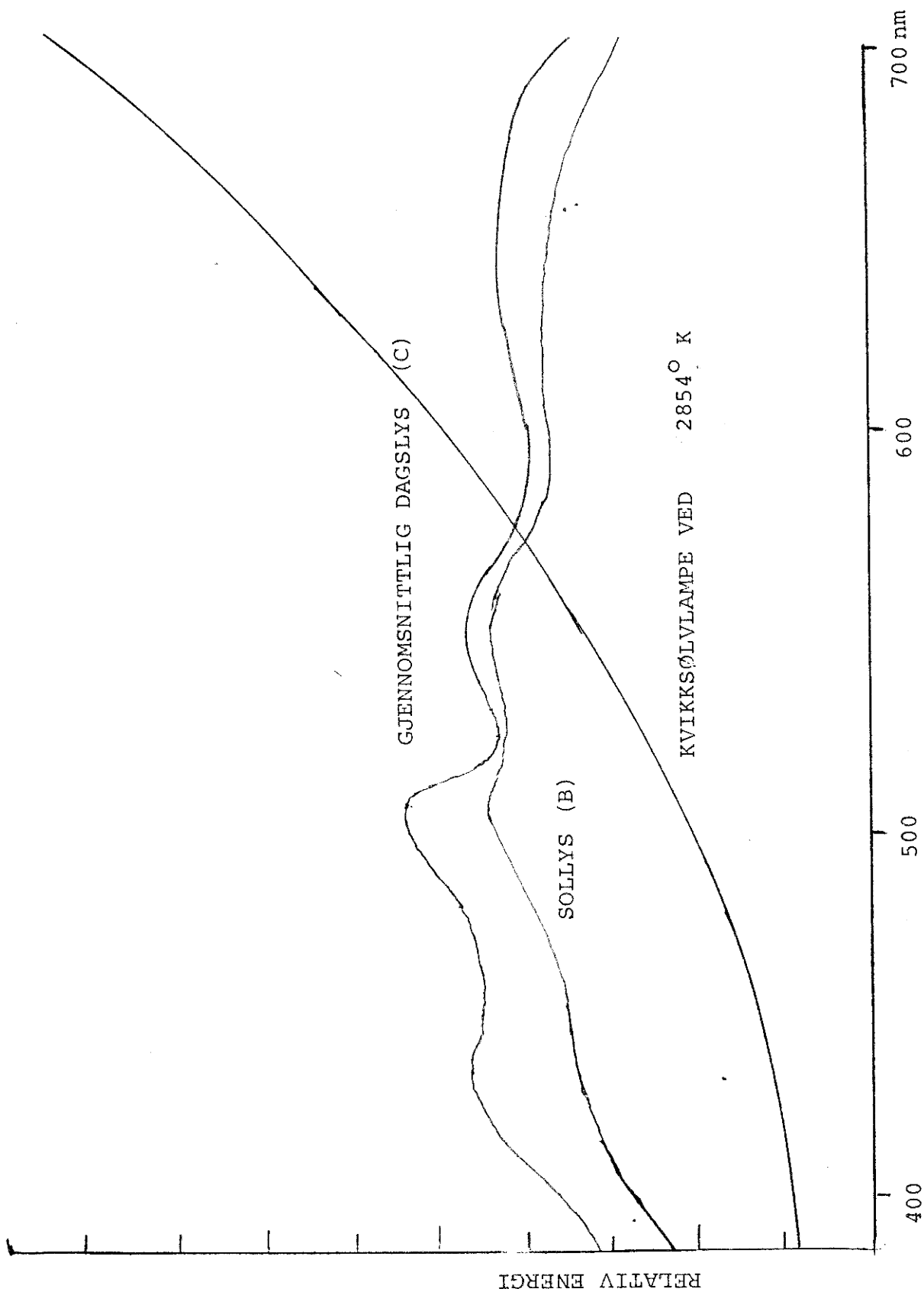
500

600

700 nm

RELATIV SYNBARHET (LYSNET) FOR LYS VED FORSKJELLIGE BØLGELENGDER





RELATIV ENERGI VED FORSKJELIGE BØLGELENGDER FOR  
 DE TRE LYSKILDENE SOM ER DEFINERT I C.I.E.-SYSTEMET

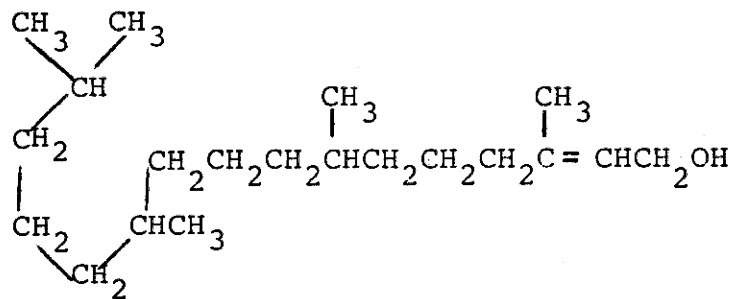
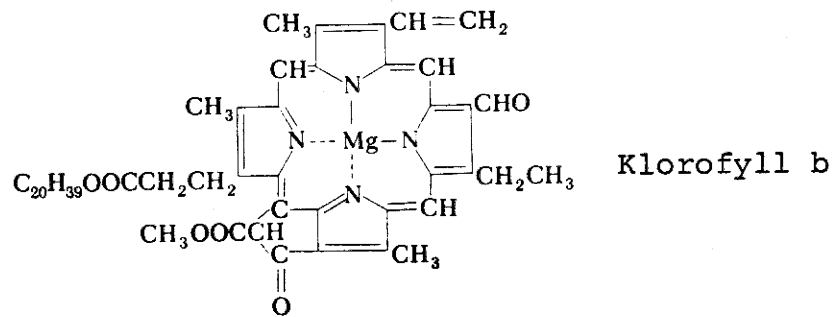
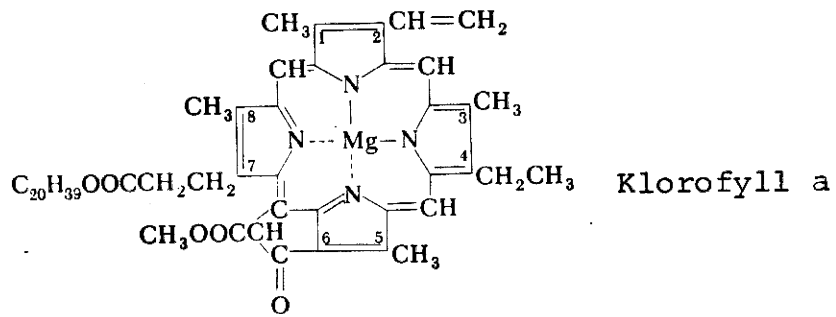
## FARGESTOFFER I NÆRINGSMIDLER

### Klorofyller

Den strukturelle oppbyggingen av klorofyllene (figur 14) kan utformes slik:

1. Pyrrol -ringen som er den sykliske grunnkomponenten.
2. Porfin som er fire pyrrolringer bundet sammen med metynbroer.
3. Porfyrin er porfin substituert med forskjellige grupper. Navn på underklasser av porfyriner gis etter oksydasjonsgraden. Di-tetra eller hexahydro-porfyriner er redusert i pyrrolringene, mens porfyrinogener oppstår ved reduksjon ved metynkarbonet.
4. Kloriner: dihydroporfiner
5. Forbin er et porfyrin med en C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> ring.
6. Fytol er en 20-karbon alkohol med isopren struktur. I alle naturlige klorofyller er fytol forestret til en propionsyrerest i posisjon 7.
7. Klorofyll - fytol kalles forbid (uten Mg).
8. Klorofyll a er en Mg-tetrapyrrolstruktur med metylgrupper i 1,3,5 og 8 posisjon, vinylgruppe i 2, etylgruppe i 4 og propiongruppe forestret til fytol i 7. posisjon, en ketogruppe i C-atom 9 og en karboksymetoksy ved C-atom 10 (idet bare C-ene i ringene nummereres)
9. Klorofyll b er lik klorofyll a bortsett fra at det er en formyl gruppe i stedet for metyl ved C-atom nr. 3.

Figur 14



Den kjemiske oppbygningen av klorofyll a og b

10. Feofytin a og b er de tilsvarende klorofyllene  
- Mg.
11. Klorofyllid a og b er de tilsvarende klorofyllene  
- fytol.
12. Feoforbid a og b er de tilsvarende klorofyllider  
- Mg.

Klorofyll a og feofytin a skiller seg fra klorofyll b og feofytin ved at de er noe lettere oppløselige i petroleum. Alle er uoppløselige i vann, men oppløselige i alkohol, eter benzen og aceton.

Med sin kompliserte sammensetning kan klorofyllene forandres på mange måter. I fremstilling av næringsmidler er utskifting av  $Mg^+$  og  $H^+$  det mest vanlige, og i henhold til nomenklaturen ovenfor kalles dette for en feofytinering. Fargen skifter da til olivenbrun. Rimeligvis følges utskiftet av  $Mg^{++}$  med  $H^+$  til en endring i resonansstrukturen av porfyring.

Ved  $a_w$ -verdier større enn 0,32 vil logaritmen for degradering av klorofyll være en lineær funksjon av vannaktiviteten ( $a_w$ ). Høy temperatur vil danne syrer (vesentlig eddiksyre) i produktet og dette fremmer omdannelsen av klorofyll.

Klorofyllidene er noe mer stabile enn klorofyllene når det gjelder tap av  $Mg^{++}$ , og har den samme grønnfargen som disse.

Imidlertid er klorofyllidene mindre stabile i surt miljø.

Det har blitt utført et meget stort arbeid for å få til en konserveringsmåte hvor fargen til klorofyllene er inntakt, og en rekke patenter er gitt på dette området. Dessverre er det ennå ikke funnet noen fullgod metode.

En metode som ble foreslått meget tidlig var å forandre klorofyllene til klorofyllider ved å bruke enzymet klorofyllase som avspalter fytol. Dette enzymet virker i vandig miljø bare ved svært høye temperaturer (65 - 75 °C), og enzymbehandling ved så høye temperaturer, vil forårsake andre uheldige endringer i næringsmiddelet.



Omdannelsen av klorofyll til feofytin går noe seinere hvis miljøet er alkalisk. Tilsetning av Ca- eller Mg- hydrok- syder er blitt foreslått med eller uten tilsetning av enzym. Slike behandlingsmåter går imidlertid sterkt utover innholdet av C-vitamin.

Korttids-pasteurisering ved høy temperatur har gitt et meget attraktivt produkt umiddelbart etter produksjonen, men fargen taper seg under lagring.

Generelt kan det sies at dypfryste produkter beholder grønn- fargen best. Holdbarheten etter opptining er avhengig bl.a. av hvordan opptiningen har skjedd og av blansjerings- temperaturen.

Etter våre forskrifter (1979) er det tillatt å tilsette klorofyll-kopperkompleks til næringsmidler.

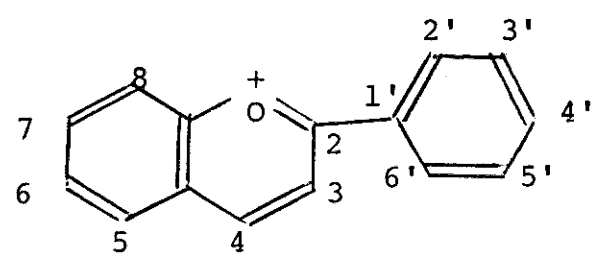
#### Flavonoider.

Medlemmer av denne stoffgruppen og kanskje særlig undergruppen, antocyaniner, er de viktigste fargestoff i blomster, bær og frukter. Disse vannoppløselige stoffene har meget intense farger fra hvite over lyserøde til kraftig røde, fiolette og blå. Alle har flavylium kationstruktur (figur 15).

De alle fleste planter har utviklet sine strålende farger hvor de fleste er av flavonoid natur, for å tiltrekke insekter (blomster) eller dyr (bær og frukter) for forplantningsformål. Hos enkelte arter har fargene imidlertid en motsatt hensikt, nemlig å varsle om en sterk giftig plante.

Flavonoidene har en enorm økonomisk betydning idet disse gir farger på kronbladene til de aller fleste blomsterplanter. De forårsaker også at bær og frukter virker tiltrekkende i frisk tilstand.

Figur 15



Flavylium katjon

En av de vanskeligste oppgavene for næringsmiddelindustrien er imidlertid å hindre forandringer i disse stoffene ved konservering og lagring.

Flavonoidene deles inn i en rekke undergrupper etter oppbygningen av den aromatiske delen av stoffene slik som skissert i figur 16.

Antocyaninene har den generelle grunnstrukturen for flavylium katjon med hydroksylgrupper ved karbonatom 3,5 og 7.

Flavonene har et oksygen atom knyttet til C-atom 4 men ingen OH-gruppe i posisjon 3.

Flavonolene har både oksygen knyttet til 4 og OH til 3 C-atom.

Disse tre gruppene er de absolutt viktigste, men blant flavonoidene finnes også noen mindre viktige grupper som

Chalconene uten midtre ring og auronene med bare to C-atomer i den midtre ringen.

Flavanonene har to hydrogen-atomer knyttet til C-atom nr.3. De har derfor ingen kinoid struktur og er fargeløse. Ikke desto mindre forekommer enkelte hyppig og har antagelig betydning for smaken i sitrusfrukter.

Tabell 3 viser hvilke av de enkelte stoffgruppene som kan være årsaken til spesielle fargenyanser.

TABELL 3

Stoffgrupper som er årsak til forskjellige fargenyanser i blomster, bær og frukter

Kremaktig	flavoner eller flavonoler
Gul	karotenoider flavonoler auroner karotenoider + flavonoler/chalsoner
Orange	karotenoider pelargoniner og auroner
Skarlagen	pelargoniner cyaniner og karotenoider
Brun	cyaniner med karotenoider som bakgrunn
Karmosin	cyaniner
Rosa	peoniner
Fiolett	Delfininer
Blått	antocyaniner (Cy, D, M) som metallkomplekser
Purpur - svart	Store konsentrasjoner av delfininer.

Cy = cyanidin                      D = delfinidin                      M = malvidin

## Antocyaniner

De viktigste fargestoffene i plantenes kronblader og i bær og frukter hører hjemme i denne stoffgruppen. Antocyaninene er glykosider av antocyanidiner hvor de fem viktigste er presentert i figur 16. Følgende fem sukkerarter er funnet i fargestoffene: glukose, rhamnose, galaktose, xylose og arabinose. ( - = pentoser).

De enkelte antocyaninene kan isoleres og identifiseres ved papirkromatografi, vanligvis i fire forskjellige oppløsningsmidler (n-butanol-eddiksyre-vann (4:1:5), n-butanol-2NHCl(1:1), vann-konsentrert HCl (97:3) og eddiksyre-kons. HCl-vann (15:3:82)).

De enkelte antocyanidinene kan også isoleres som klorider ved papirkromatografi etter forutgående hydrolyse av glykosidbinding.

De er meget labile og er ikke funnet i "fri" tilstand.

Sukkerartene er som oftest bundet til det tredje C-atomet (figur 17), og en har funnet både 3-monosider, 3-biosider og 3-triosider hvor de siste kan forekomme i forskjellige former. Det er også funnet 3,5 diglykosider og tilsvarende 3,7 diglykosider.

Tabell 3 viser at når en går fra fire OH grupper (pelargonidin), over fem (cyanidin) til seks (delfinidin) absorberes mer og mer av de lengre bølgelengdene og fargen går mot fiolett. Det har vist seg at sukkerdelen i antocyaninene har liten betydning for fargetonen.

Fargen til antocyaninene endres imidlertid sterkt med pH, og går vanligvis mot kortere bølgelengder desto mer alkalisk miljøet blir. Endringer i pelargonidin med pH er vist i figur 18.

Tabell 4 viser antocyaniner i en del vanlige bær, frukter og grønnsaker.

Disakaridet rutinose er 6  $\alpha$  L-rhamnosido-D-glukose, mens sofarose er et diglukosid.

Ellers kan sukkerresten være bundet til en syre s.s.p.-coumarin syre eller ferulin syre. Det foreligger derfor en stor mengde antocyaniner og på samme måte også et stort antall av de andre flavonoidene.

Tabell 4. Antocyaniner i frukt, bær og grønnsaker

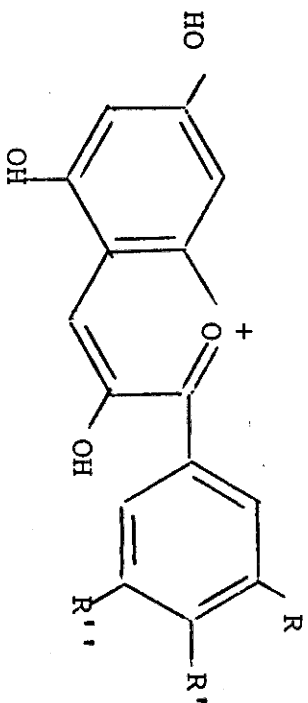
Epler	Cy 3-galaktosid
Blåbær	D 3-glukosid, D 3-galaktosid D 3-arabinosid
Bjørnebær	Cy 3-glukosid, Cy 3-rutinosid
Kirsebær sure	Cy 3-glukosylrutinosid
" søte	Cy 3-glukosid, Cy 3-rutinosid
Rips	Cy 3-xylosylrutinosid, Cy 3-glukosylrutinosid.
Solbær	Cy og D 3-glukosid, Cy 3-rutinosid
Blodappelsiner	Cy og D 3-glukosid
Plommer	Cy og Pn 3-glukosid, Cy og Pn 3-rutinosid
Bringebær	Cy 3-glukosylrutinosid
Jordbær	Pg 3-glukosid
Rødkål	Cy 3-(diferuloylsoforosid)-5-glukosid
Reddik og røde poteter	Pg-3-(p-coumaroylsoforosid)-5-glukosid

Pg = pelargonidin

Cy = cyanidin Pn = peonidin

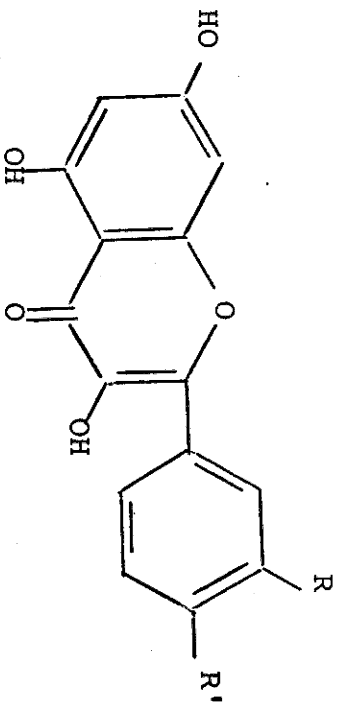
D = delfinidin

Figur 16 Den kjemiske oppbygningen til en rekke flavonoider.



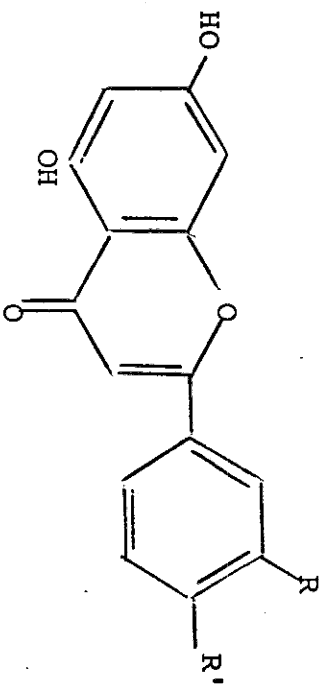
ANTOCYANIDINER

	R	R'	R''
PELARGONIDIN	H	OH	OH
CYANIDIN	OH	OH	H
DELFINIDIN	OH	OH	OH
PEONIDIN	OCH <sub>3</sub>	OH	H
MALVIDIN	OCH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>



FLAVONOLER

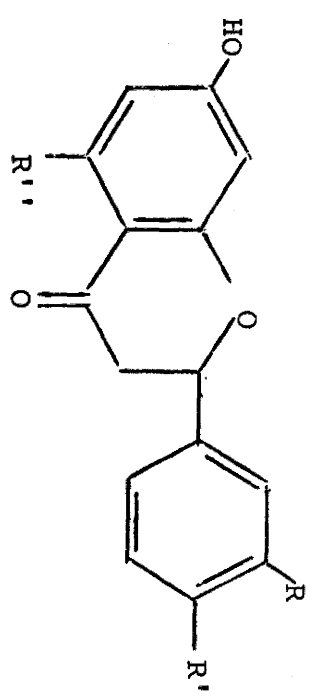
KAEMFEROL	H	OH
QUERCETIN	OH	OH



FLAVONER

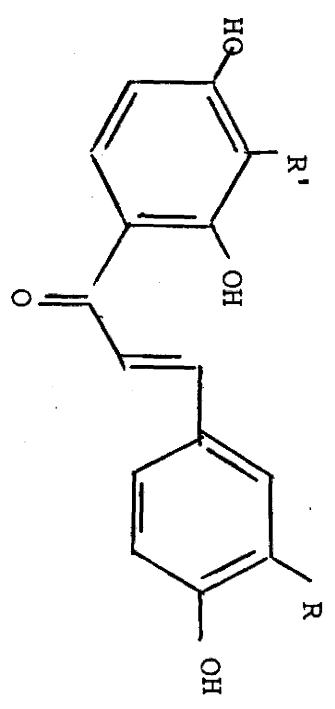
CRYSIN	H	H
LUTEOLIN	OH	OH
APIGININ	H	OH

Figur 16 Forts. Den kjemiske oppbygningen til en rekke flavonoider



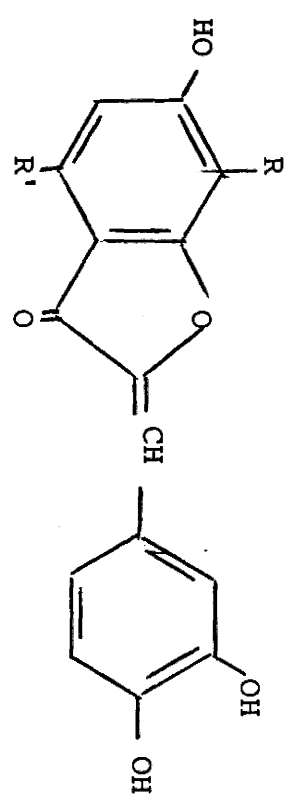
FLAVONONER

- |               |    |    |     |
|---------------|----|----|-----|
|               | R  | R' | R'' |
| NARINGENIN    | H  | OH | OH  |
| ERIODIKYTTOL  | OH | OH | OH  |
| LIQURITIGENIN | H  | OH | H   |



CHALCONER

- |                |    |    |
|----------------|----|----|
| DAHLIA CHALCON | H  | H  |
| BUTEIN         | H  | OH |
| OKANIN         | OH | OH |

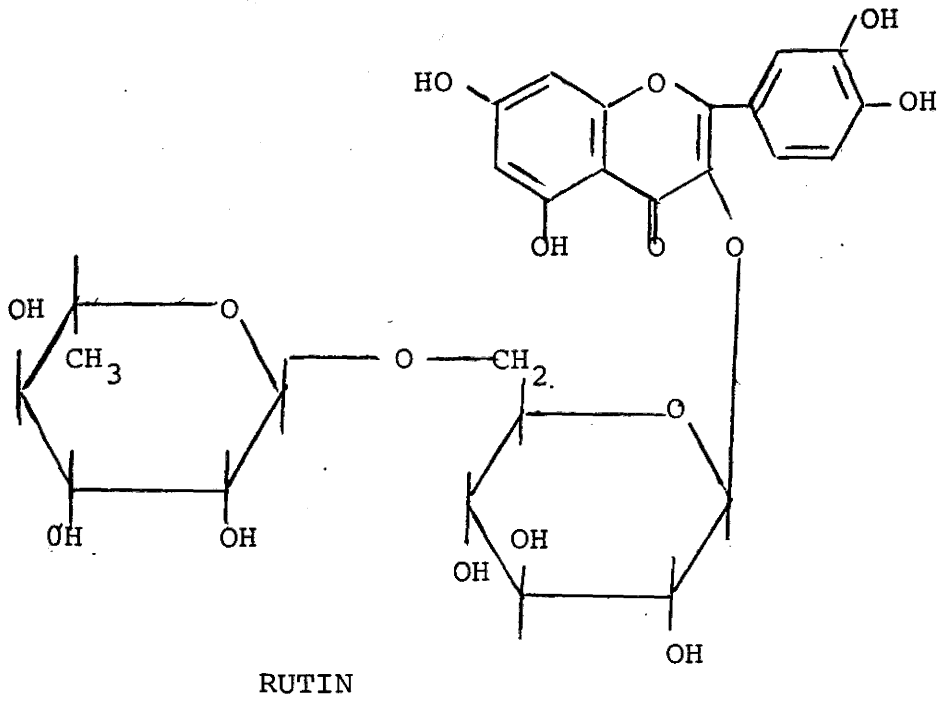


AURONER

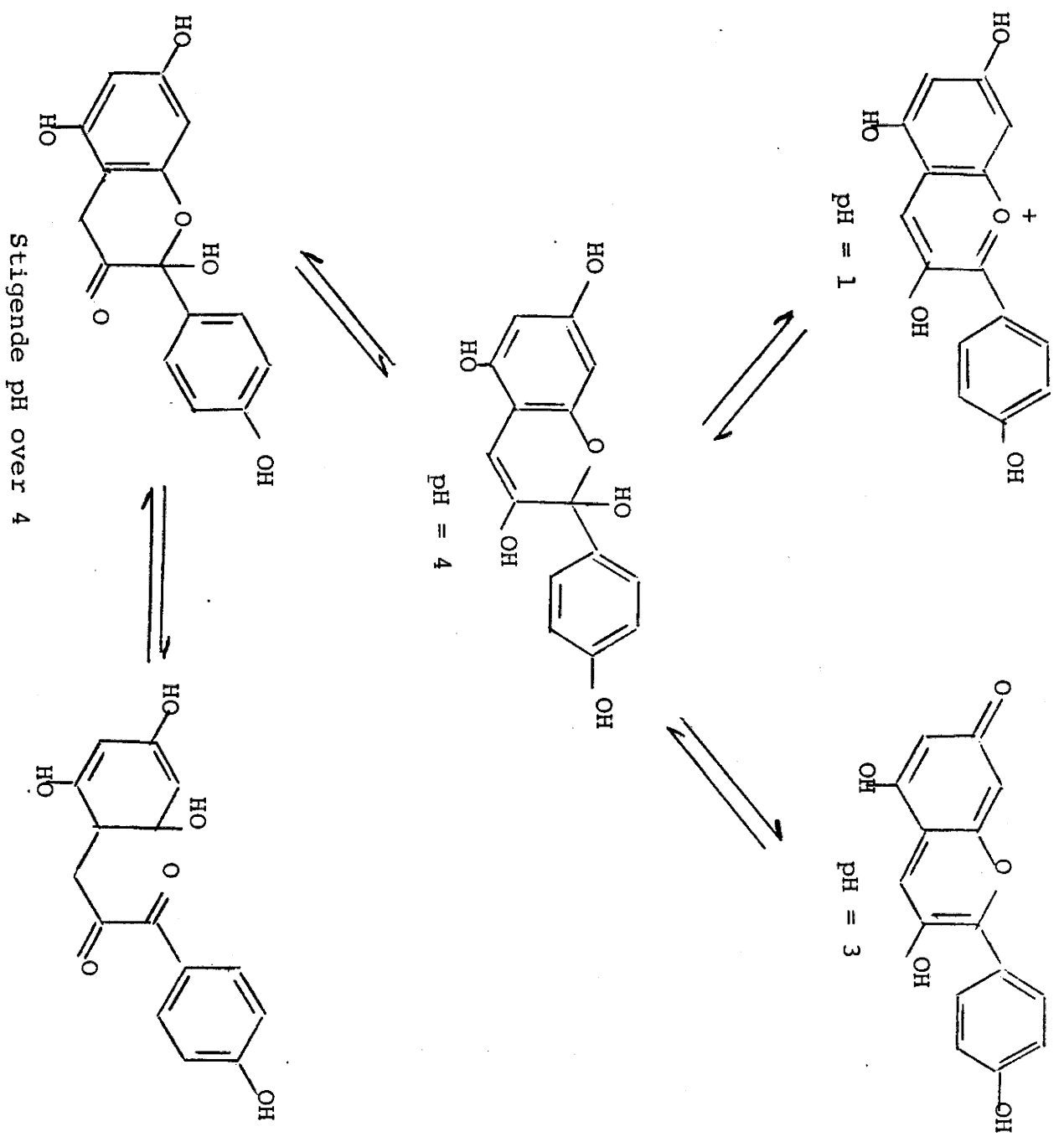
- |              |    |    |
|--------------|----|----|
| AUREUSIDIN   | H  | OH |
| SULFURETTIN  | H  | H  |
| MARITIMEPTIN | OH | H  |



Figur 17. Cyanidin 3-rutinosid



Figur 18. Pelargonidin ved forskjellige pH-verdier



Forandring av antocyaniner er et alvorlig problem i næringsmiddelindustrien. Fargene blir lett ødelagt ved oppvarming. Det er f.eks. vanskelig å beholde jordbærfargen i syltetøy.

I ubehandlet vare vil enzymer som forårsaker avspalting av sukkerrestene (glycosidaser eller antocyanaser) gi antocyanidinet som dekomponerer meget raskt til fargeløse forbindelser. Virkningen av enzymene er naturligvis avhengig av faktorer som pH, metall ioner osv.

Rene kjemiske omdannelser er også vanskelig å hindre, men meget hurtig oppvarming er som regel en fordel. Imidlertid vil fargene ødelegges ved oksygentilgang, eller lys. Lagring av vin i mørke rom vil forårsake en ønsket forandring i fargeabsorpsjonen. Mens fersk rød-vin viser maksimum absorpsjon ved 530 nm, vil en 50 år gammel vare fortrinnsvis ha maksimum ved 470 nm.

Antocyaninene reagerer med vitamin C og begge stoffenes funksjon i næringsmidler blir ødelagt. Tilsetning av sulfit, som ofte er vanlig for å hindre bruningsreaksjoner, forandrer fargen mot gult. Ellers kan antocyaninene bli avfarget antagelig ved kondensasjon-reaksjoner med mange forskjellige stoff. Enkelte av disse reaksjonsproduktene har en brunrød farge som muligens betyr noe for fargen i rødvin. Ellers kan flere enzym-systemer destruere antocyaninene.

Antocyaninene er generelt tillatt som tilsetning i næringsmidler.

#### Flavoner, flavoler og flavononer

Disse er nær beslektet med antocyanidinene, men har et oksygen bundet til C 4. Med OH i 3. posisjon kalles de som nevnt flavonoler, bare H:flavoner, HOH flavanonoler og H<sub>2</sub> flavanoner.

Det er funnet ca 400 av disse stoffene og antallet øker stadig.

En del viktige flavonoider er presentert i tabell 6.

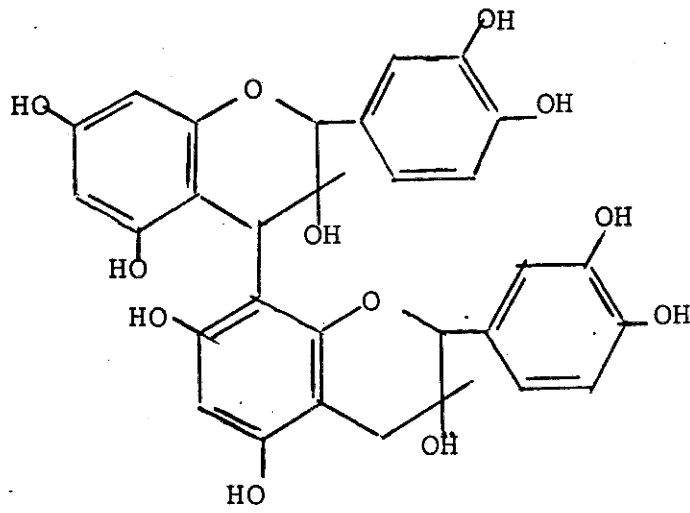
Bortsett fra at flavonoidene har betydning for fargen i en del frukter (særlig sitrusfrukter), er enkelte av dem også virksomme som smakskomponenter. Et flavanon, naringin, smaker sterkt bittert og er rimeligvis en viktig smakskomponent i grapefrukt. Et syntetisk derivat, neokesperidin dihydrochalkon er omtrent 2000 ganger søtere enn sukrose og kan bli et nytt kunstig søtningsmiddel. Stoffet er under utprøving for mulig toksikologiske og carsiogene egenskaper.

Tabell 6. Flavonol-glykosider i bær, frukt og vegetabilier.

Eple	$Q_u$	3-glukosid , 3-galaktosid, 3-rhamnosid, 3-arabinosid og 3-xylosid.
Solbær	$Q_u$	3-glukosid
Plommer	$Q_u$	3-rubinoside
Poteter	$Q_u$	3-glukosid og 3-rubinosid
Te	$K_m$ $Q_u$ $M_y$	3-glukosid, 3-rubinosid
Tomater(skin)	$Q_u$	3-rhamosid

$Q_u$  = quercetin,  $K_m$  = Kaemferol,  $M_y$  = myricetin

Fig. 19. Leucoantocyanidin



### Leucoantocyaniner

Disse stoffene er dimere, trimere og høyere polymere forbindelser med utgangsenheten vanligvis flavan-3-4 diol og sammenbundet gjennom 4-8 eller 4-6 bindinger (figur 19). Stoffene er vanligvis fargeløse. Imidlertid kan de ha betydning ved teknologiske prosesser i det de da kan brytes ned til fargede produkter. Dette er ønskelig f.eks. ved fermentering av kakao, men uheldig ved enzymatisk bruning i frukt og bær og de kan være årsak til uklarhet i vin. Leucoantocyaninene har ofte "snerpende" smak og har derfor stor betydning for smaken i bl.a. eplecider, i te og i vin.

### Betalainer

Dette er ofte sterkt røde forbindelser (betacyaniner). Den best kjente er rødbetfargen, men også fargen på noen blomster skyldes betalainer. Strukturen av betanidin som er det prinsipielle stoffet i rødbeter, er vist i figur 20. Basis i denne stoffgruppen er 1,7-diazoheptametin. I likhet med antocyaninene er betaleinene vannløselig. De destrueres ved varmpåvirkning, men fargestoffet f.eks. i rødbeter er så sterkt at steriliserte rødbeter fortsatt har en attraktiv rødfarge. Betanidin er stabilt i pH-området 4-6 og er en del brukt som tilsatt fargestoff i f.eks. iskrem. (Men er ikke tillatt).

### Karotenoider

Karotenoidene er en gruppe med fettoppløselige stoff med farge som varierer fra gult til rødt. De er meget utbredte i naturen og det er beregnet at det årlig "produseres" mer enn hundre millioner tonn karotenoider.

Karotenoidene kan betraktes som derivater av det røde fargestoffet lykopen som bl.a. finnes i tomater. Strukturen er angitt i figur 21. En rekke av karotenene har ringstruktur og kan betraktes som videre derivater av  $\alpha, \beta, \gamma$  karoten (figur 1). Utgangstoffene kalles altså karotener mens de oksyderte derivatene ofte får gruppebetegnelsen xantofyller. Karoten er som tidligere nevnt også utgangspunktet for vitamin A. Et molekyl  $\beta$ -karoten kan gi to molekyler vit.A, mens  $\alpha$  og  $\gamma$  bare gir et.

Karotenoidene kan danne komplekse forbindelser med protein og gi blåaktige farger (østers-skall). I fargestoffet saffran er et karotenoid, crocetin, bundet til to molekyler gentiobiose.

Ellers er bixin det prinsipielle fargestoffet i annattofarge som brukes bl.a. i smør. Karotenene er årsaken til at kumelk har en gul fargetone. Geit- og sauemelk inneholder ikke karotener, (men derimot mer vit.A) og er helt kvit.

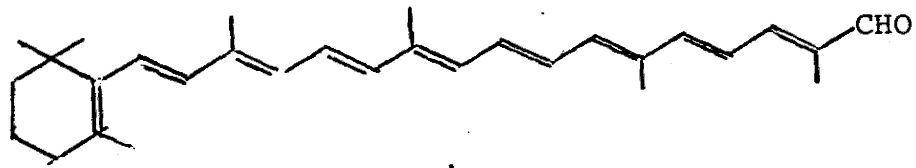
Karotenoidene ødelegges i næringsmidler vesentlig ved oksydasjon. I levende vev er stoffene trolig beskyttet av cellevegger og av beskyttende komponenter i cellene. Lycopen er f.eks. stabilt i tomatene, men ikke som ekstrakt fra tomatene. Karotenoidene er utsatt for autooksydasjon p.g.a. sin umettethet og stabiliteten er derfor avhengig av lys, av varme, pro eller antioksydanter og av oksygentrykket. Selv kan de alt etter omstendighetene virke som både pro- og antioksydanter.

For tida er det tillatt å bruke  $\beta$ -karoten, annatoekstrakt (bixin)  $\beta$ -apo 8'karotenal (figur 21),  $\beta$ -apo-8' karoten-etylester og canthaxantin i næringsmidler. Tilsetningsstoffene er enten beregnet for fett-fasen (margarin, oljer, smør) eller for vann-fasen (supper, meieriprodukter, makaroni, kjøttvarer). De fleste typene er karotenoider suspendert i olje. For de andre brukes ofte oppløsninger i vesker som igjen er løselig i vann.

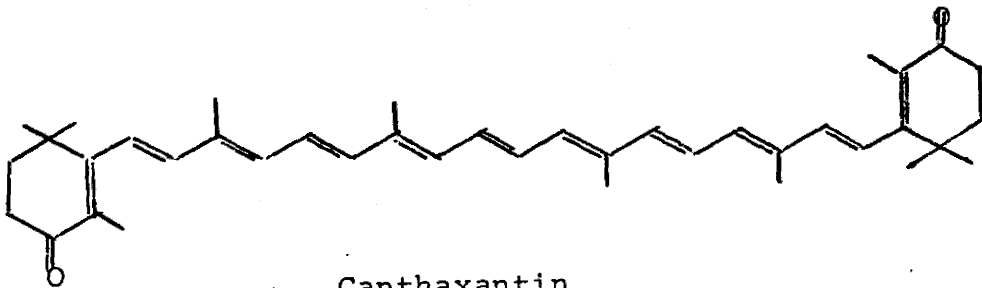
Riboflavin er i begrenset omgang tillatt i dessertpluver, i vaniljesaus og i sennep inntil 20 mg/kg. Stoffet som er identisk med vitamin B<sub>2</sub>, består av en ringstruktur med binding til d-ribitol (figur 23). Dette gul-grønne fargestoffet finnes særlig i egg og melk.

Riboflavin syntetiseres av de fleste planter og av gjær. Det er indikasjoner på at riboflavin har en betydning som fotoreseptor i biologiske systemer utenom høyere planter, og også har en liknende effekt som enkelte karotenoider i å utvelge lys av bestemte bølgelengder for fotosyntesen i grønne planter. Det er også mulig at vit. B<sub>2</sub> har betydning for synssansen, muligens i okular-systemet.

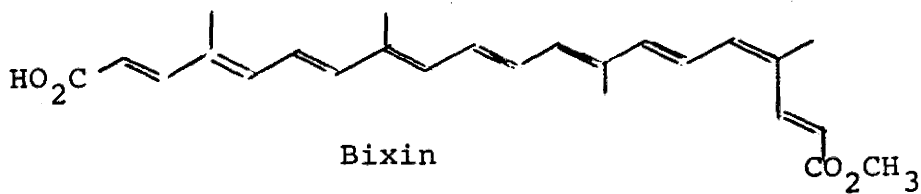




Beta-apo-8'-karotenal

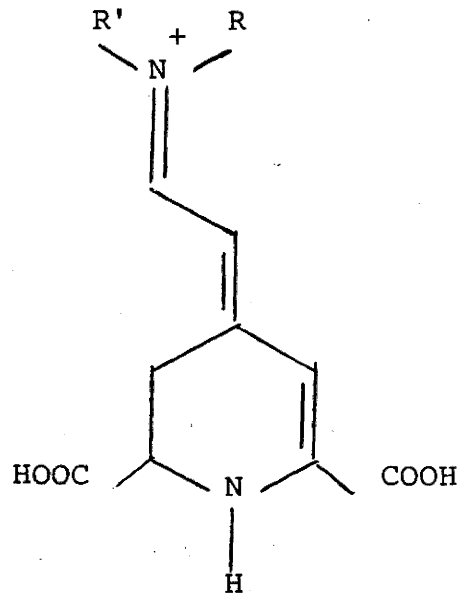


Canthaxantin

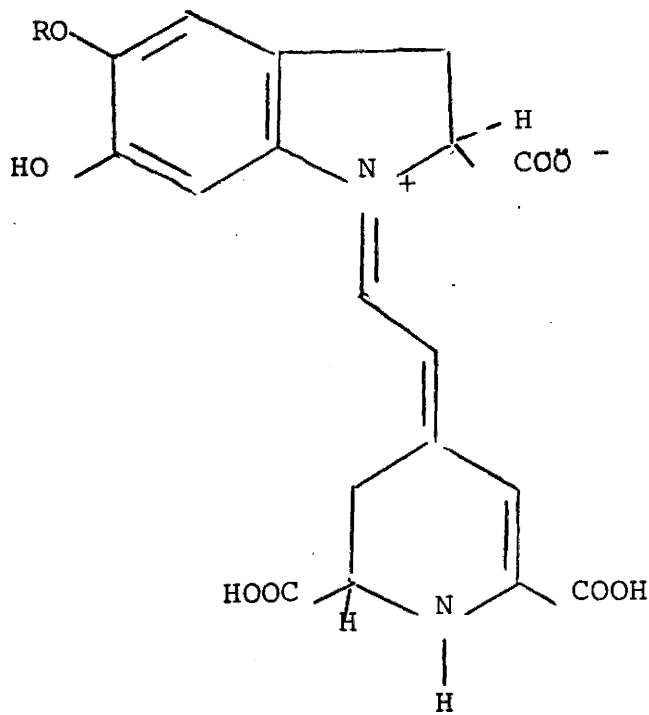


Bixin

Figur 22. Fargestoff av karotennatur tillatt brukt i næringsmidler



1,7-DIAZOHEPTAMETIN

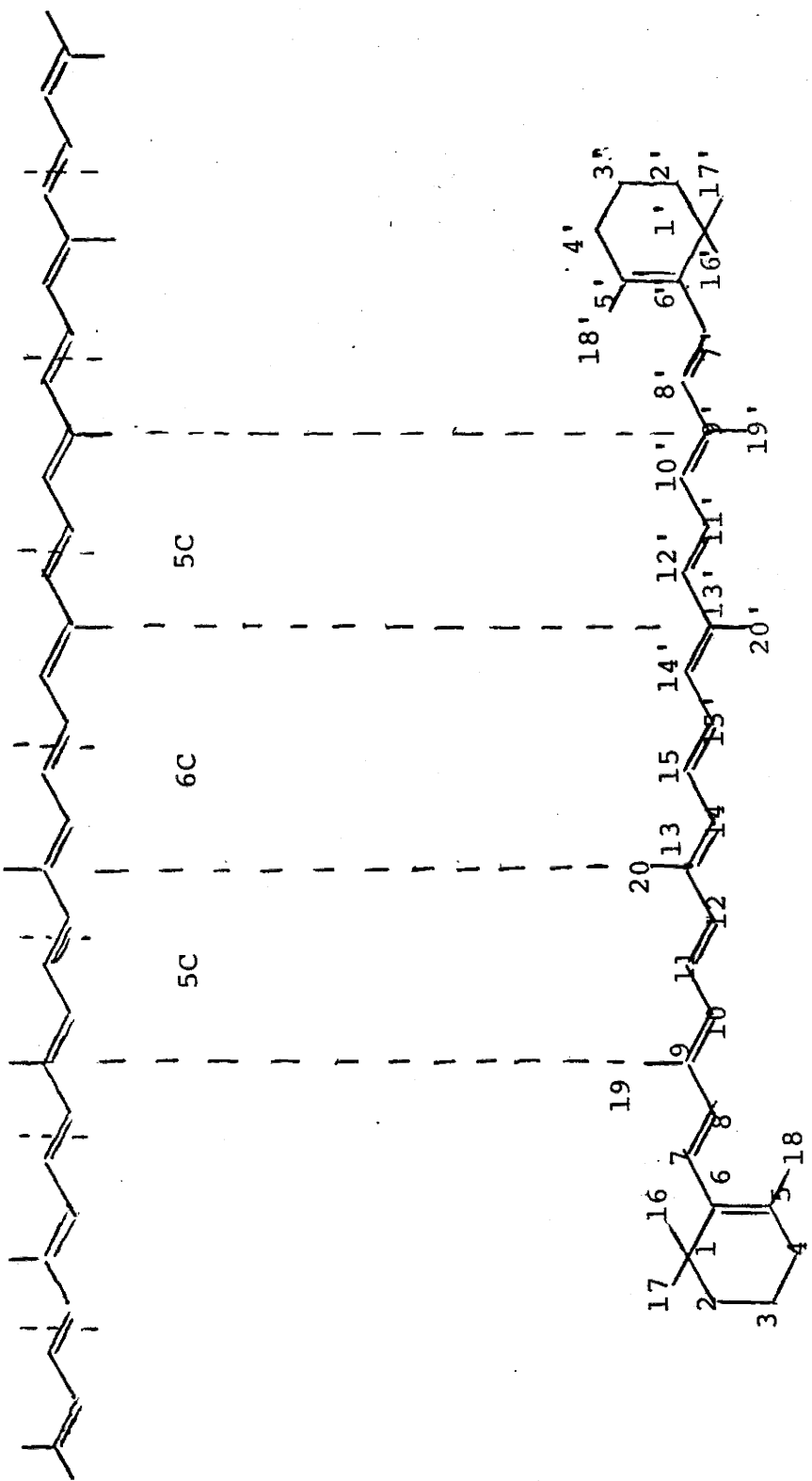


BETANIDIN (R=H)

BETANIN (R=glukose)

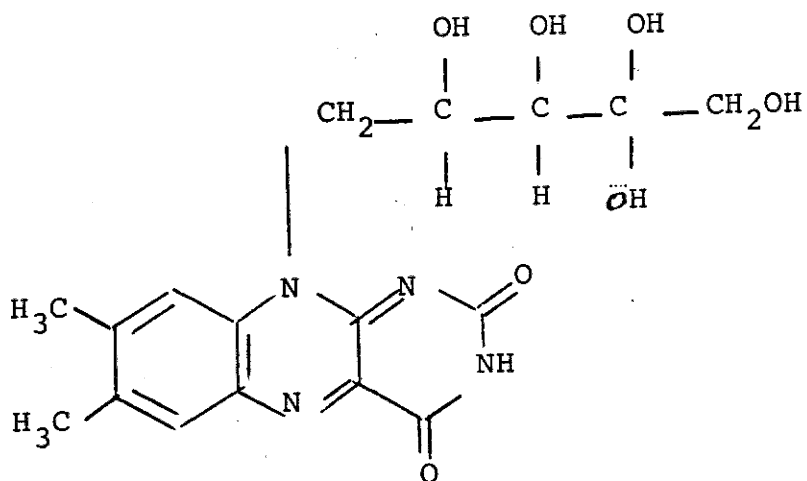
Figur 20. Den kjemiske oppbygningen av betanin og betanidin.

LYKOPEN



$\beta$ -Karoten

Figur 21. Relasjonen mellom strukturen av lycopen og  $\beta$ -karoten



Figur 23. Riboflavin (Vitamin B2)

## Myoglobulin

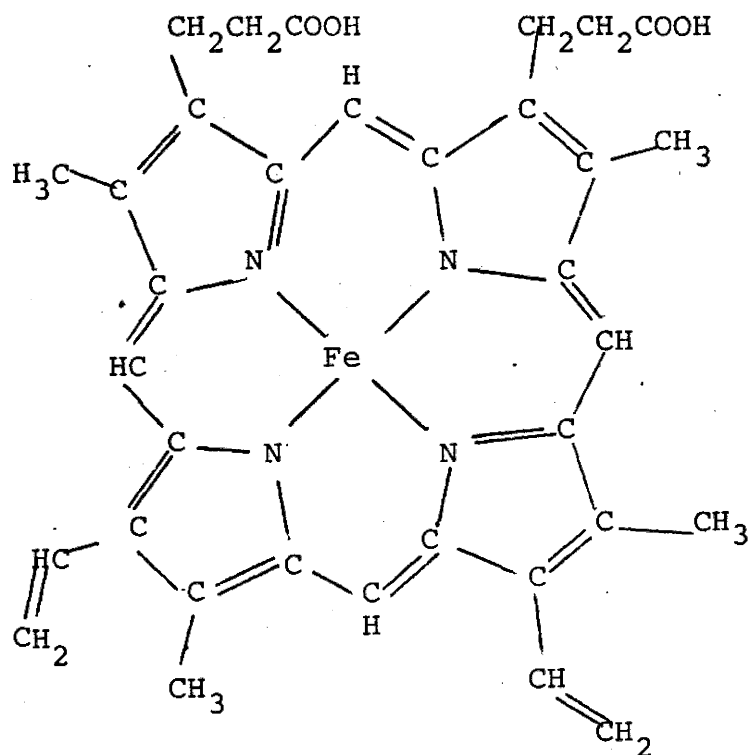
Fargekjemi for kjøtt kan begrenses til kjemien til et enkelt fargestoff, myoglobulin. I den levende organismen utgjør hemoglobulinet en betydelig del av fargene i muskler og organer, men dette tappes ut med blodet ved slaktingen.

Myoglobin er et komplekst oppbygd muskelprotein og virker på samme måte som hemoglobinet i det begge er <sup>helt nødvendig</sup> i oksygenomsætningen. Begge inneholder en heme-gruppe (figur 24), som kan binde oksygen reversibelt. Mens hemoglobinet er transportøren av oksygen, er myoglobinet et slags imidlertidig lager.

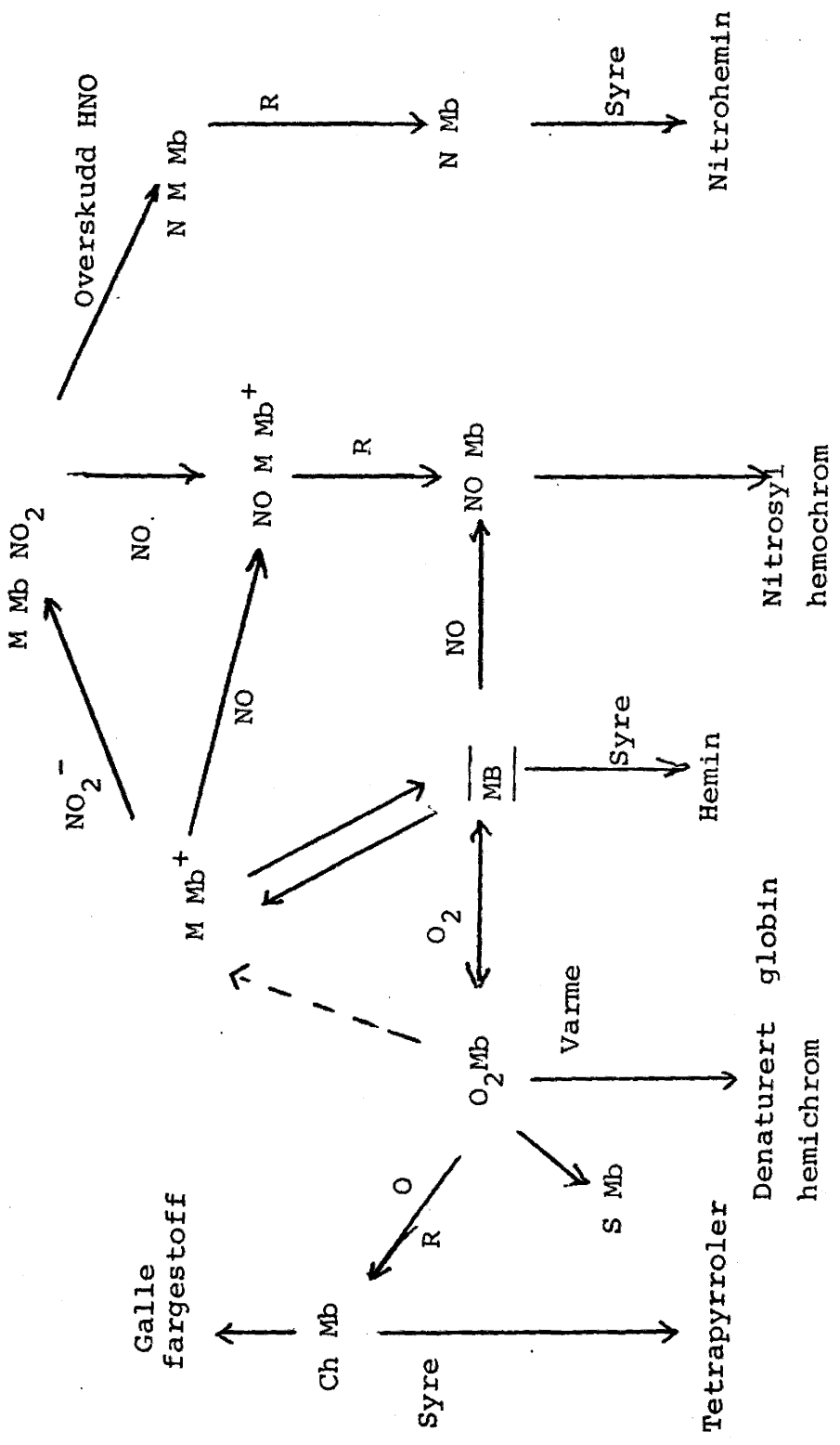
Hemet likner mye på klorofyll i selve oppbyggingen. I molekylet er det også fire pyrrol-grupper bundet sammen med metynbroer til et porfyrin ): Porfin substitutert med forskjellige grupper. Hemet mangler C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub>-ringen som er karakteristisk for grunnheten i klorofyll. Dessuten er de <sup>substituerte</sup> gruppene noe forskjellige. Den viktigste forskjell er imidlertid at hemet inneholder jern. Rundt denne hemekjernen ligger proteindelen i et tredimensjonell system.

Myoglobinet kjemi kan for en stor del forklæres ved jernets <sup>n</sup> oppbygging i heme-gruppen. Det to verdige ferro-ionet har 24 elektroner. Av disse er seks i M-skallet og kan okkupere 3 av de 5 d-orbitalene. Ferro-ionet kan da knytte til seg 12 elektroner og danne en gruppe med edelgass-struktur (Krypton. 8 elektroner i N-skallet) ved kovalente bindinger. Åtte av elektronene stammer fra N-gruppene i de fire pyrrol-ringene, mens fire kan tas "utenfra". To er bundet til protein, mens de to øvrige kan binde O<sub>2</sub>, CO, NO<sub>2</sub> osv. Alle disse forbindelsene har frisk rød farge.

Nå kan også de seks elektronene i M-skallet være fordelt på alle fem d orbitalene. Molekylet blir da permanent magnetisk og kan danne jonebindinger. Slike stoff har fortsatt en rød farge, men tendere noe mer mot purpur. Ved oksydasjon av jernet til tre-verdig, vil det bare være fem elektroner i d orbitalene. Disse kan være i tre av de fem orbitalene og gi mulighet for kovalente bindinger. Slike stoff er også røde.



Figur 24. Heme-gruppen i myoglobin



Figur 25. Omdannelser av myoglobulin ved forskjellige behandlingsmåter

Fordeles imidlertid de fem elektronene på alle fem d-orbitalene, vil en bare ha mulighet for jone-bindinger. Den røde kjøttfargen vil da gå over til en brun farge. Tabell 7 viser en rekke av de derivater en kan få ved forskjellige behandling av kjøttvarer. Tilsetning av nitritt vil medføre at rødfargen beholdes selv om jernet er treverdige. Figur 25 viser de om-dannelser som kan skje i kjøttvarer under modning og tilberedning.

I tabell 8 er oppført de viktigste fargestoffgruppene som er aktuelle i næringsmidler.



Tabell 7. Forskjellige former av myoglobulin funnet i frisks, modnet og kokt kjøtt.  
(fortsatt)

Farget Stoff	Dannelses- måte	Oksydasjons- trinn for jern	Heme- kjerner	Globinet	Farge
Chole- globin	Effekt av $H_2O_2$ på myoglobin eller oksymyoglobin Virking av C-vitamin på oksymyoglobin	$Fe^{++}$ eller $Fe^{+++}$	Redu- sert	Dena- turert	Grønt
Verdo- haem	$H_2S$ og $O_2$ i overskudd	$Fe^{+++}$	Åpen porfyrin ring	"	Grønt
Galle fargestoff	$H_2S$ og $O_2$ i stort overskudd	+	Kjeder av porfy- riner	+	Gule eller farge- løse

Tabell 8. Prinsipielle fargestoffer i forskjellige typer næringsmidler.

---

<u>Næringsmiddel</u>	<u>Fargestoff</u>
Grønne vegetabilier	Klorofyller, karotenoider, (flavonoider)
Vegetabilier av røtter	Karotenoider , betacyaniner, antocyaniner og flavonoider.
Frukt	Karotenoider, antocyaniner, flavonoider
Cerealier	Karotenoider, karamell, bruningsprodukter
Kjøtt	Hemet i myoglobin og derivater
Fisk	Heme, karotenoider
Eggeplomme	Karotenoider
Meieriprodukter	Karotenoider, riboflavin, karamell bruningsprodukter