

GIDA PİGMENTLERİ

Myoglobin ve Klorofil (tetraproller)

- **(1) Heme Bileşikleri (Myoglobin):**
- Bunlar etin renginden sorumludur. Ana pigment myoglobindir (Mb). Kanın pigmenti hemoglobin (Hb) 2. derecede önemlidir.
- Kesimle kan uzaklaştığından et renginin >%90'ından Mb sorumludur.
- Etin Mb içeriği tür, yaş, cinsiyet ve fiziksel aktivite ile ilgilidir. Örneğin mat dana eti, parlak kırmızı olandan daha az Mb içerir.
- Tavuk göğüs eti but etinden daha az Mb içerir ve rengi beyazımsıdır.
- Kastaki minör pigmentler: sitokrom enzimleri, flavinler ve Vit B12'dir.
- Myoglobin küresel yapıda bir proteindir. Tek polipeptid zincirinden oluşur. Molekül büyüklüğü 16.8 KiloDalton'dur. 153 amino asit içerir.

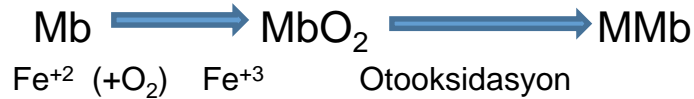
- Molekölün protein kısmı GLOBİN olarak bilinir. Molekölün kromofor kısmı ışık absorpsiyonu ve dolayısıyla renkten sorumlu bir porfirin bileşimidir ve HEME olarak bilinir.
- Porfirin halkası 4 pirol halkasının bir araya gelmesi ve Fe atomu ile bağlanması ile oluşur.
- Dolayısıyla Mb: *globin+heme* kompleksidir.
- Hb ise 4 Mb'in oluşturduğu bir TETRAMER'dir. Kan hücrelerinin (alyuvar) bir bileşeni olup akciğerde oksijen ile reversibl kompleks oluşturur.
- Et rengi Mb kimyası ile ilintilidir: Oksidasyon basamağı, heme bağlı ligandlar ve globinin durumu rengi etkiler.

- Porfirin halkasındaki hem demiri iki farklı formda olabilir:

İndirgen (Ferro) Fe⁺²

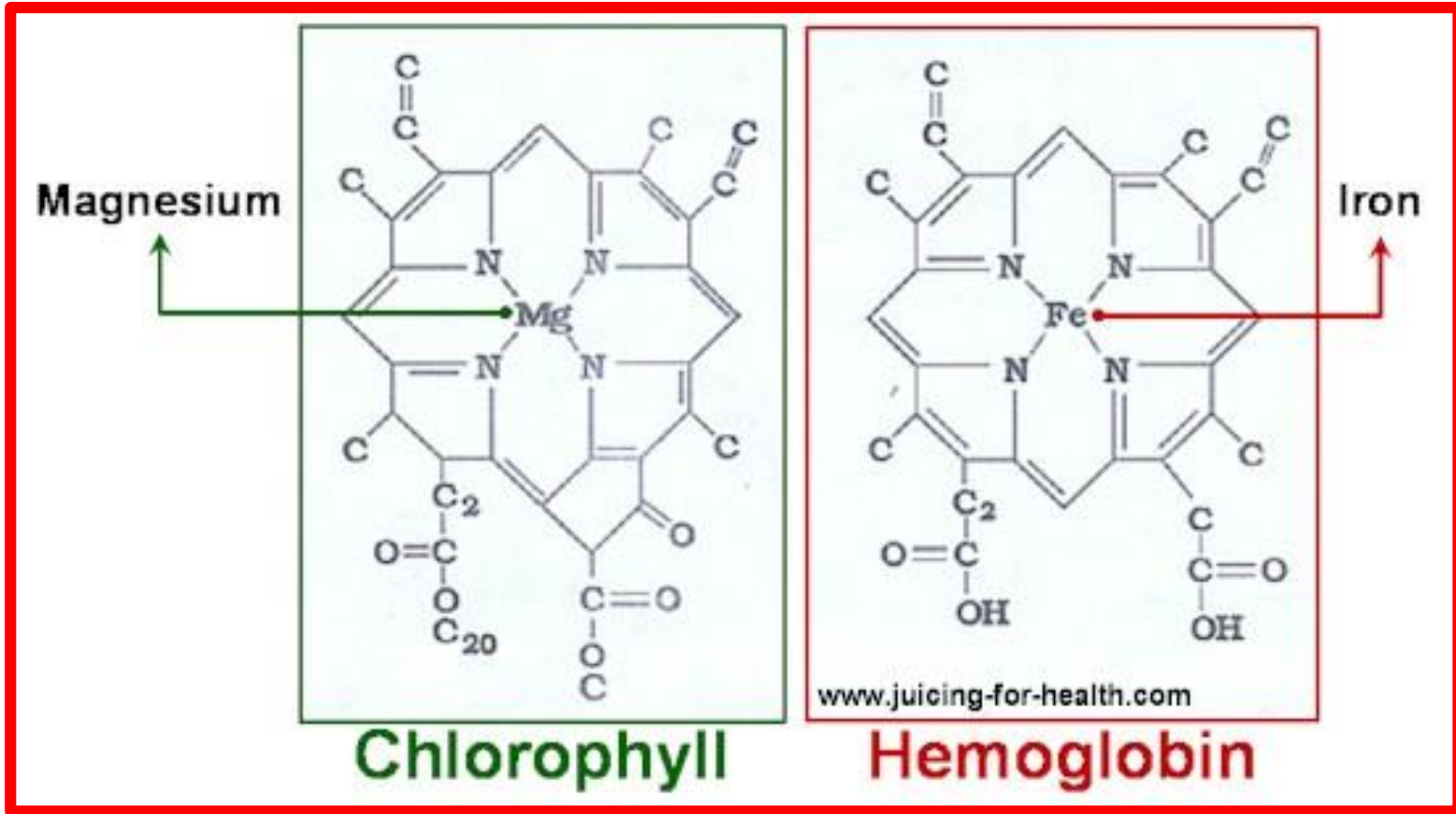
Okside (Ferri) Fe⁺³

- Et esasen Mb içerir, buna DEOKSİ myoglobin denir. Renk mor-kırmızıdır.
- Moleküler oksijen Mb'e bağlandığında oksimyoglobin (MbO₂) oluşur ve bu durum oksijenasyon olarak adlandırılır. Demir atomu ferri (+3) forma geçer Doku parlak kırmızı olur.
- Mb ve MbO₂ otooksidasyon yoluyla daha da okside olabilir ve bu durumda metmyoglobin (MMb) oluşur. Renk kahverengimsi-kırmızı olur.



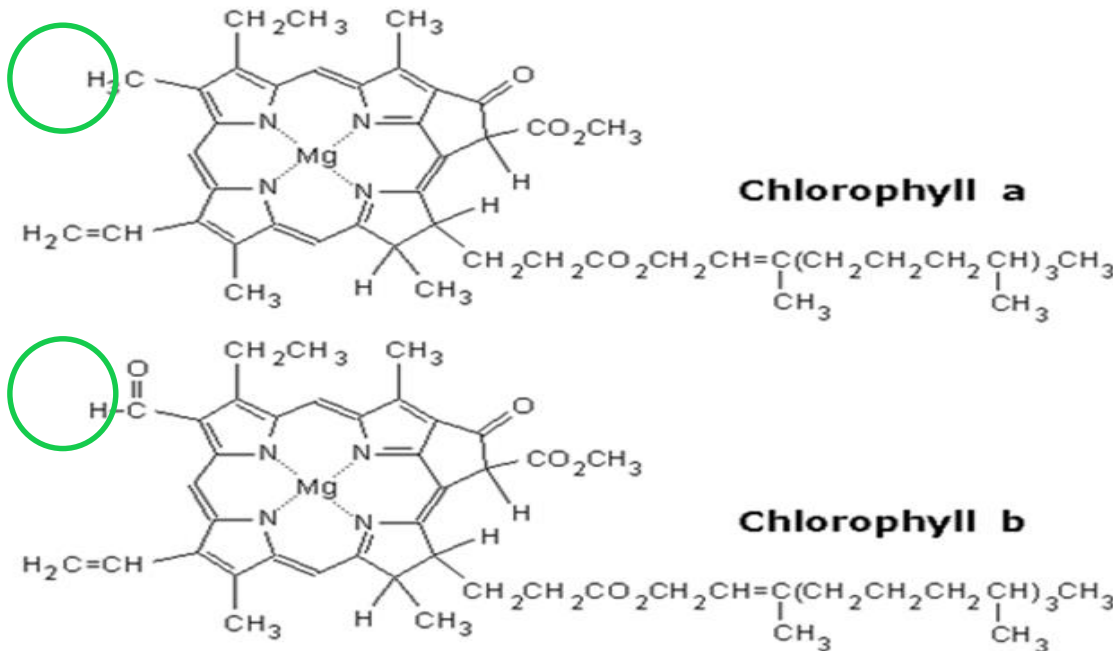
- MMb enzimatik veya non-enzimatik yolla tekrar Mb'e dönüşebilir.
- Tüketici tercihlerinde renk önemlidir. Renk üzerinde ve pigment stabilitesinde ışık, sıcaklık, nisbi nem, pH ve bazı bakteriler etkilidir.

Klorofil ve hemoglobin molekülünün benzerliği



• (2) Klorofiller:

- Klorofiller yeşil bitkilerin, alglerin ve fotosentez yapan bakterilerin ana pigmentidir. Bunlar porfin'den türemiş Mg kompleksleridir.
- Porfin, doymamış monosiklik bir bileşiktir ve yapıda yer alan 4 pirol halkası birbiri ile karbon köprüsüyle bağlanmıştır.
- Halkalar I-IV veya A-D olarak adlandırılır.
- Substitüe porfinlere porfirinler (örn. klorofil, heme) denir. Forbin ise tüm klorofillerin nükleusudur. Porfin içerisine 5. izosiklik halkanın eklenmesiyle oluşmuştur. Dolayısıyla klorofiller porfirinler olarak sınıflandırılır.
- Forbin'de tek bir Mg ile halkalar bağlanarak klorofil oluşmuştur.



- Doğada farklı klorofiller bulunur. Fark; forbin çekirdeğindeki substitüentlerden kaynaklanır. Cl *a* ve Cl *b* yeşil bitkilerde genelde 3:1 veya daha düşük oranda bulunur. Birbirlerinden farkı 3 pozisyonundaki substitüentten kaynaklanır. Cl *a*'da metil grubu varken Cl *b*'de formil (CHO) grubu vardır.
- Her ikisi de C-2 ve C-4 pozisyonunda sırasıyla vinyl ve etil grubu içerir.
- Ayrıca C10'da karboksimetoksi, C7'de propiyonatla esterleşmiş fitol grubu bulunur. Fitol: 20 karbonlu tekli doymamış isoprenoid alkoldür. Cl *c* deniz alglerinde, dinoflagellatlarda ve diyatomlarda, Cl *d* ise, yalnızca kırmızı alglerde bulunur.
- Klorofiller hücre içi organellerinden kloroplastlarda yer alır. Klorofili parçalayan tek enzim klorofilaz'dır. Molekülden fitol grubunu ve bunun Mg içermeyen kısmını (feofitinler) ayırır. Sonuçta klorofillidler ve feoforbitler oluşur. Bu enzim optimum 60-82°C'de çalışır. 100°C'de aktivite kaybolur.
- Isı ve asit etkisiyle de parçalanma olur. İki farklı grupta bileşik oluşur. *Mg ayrılır Feofitin oluşur.* Isıtma devam edince *Karboksimetoksi* grubu ayrılır, *Pirofeofitin* oluşur. Pirofeofitinler konserve gıdalarda yeşil rengin bozulma nedenidir.

- Klorofiller metal kompleksleri de oluştururlar. Mg; Zn veya Cu ile yer deęiřtirir. Bunlar asit ortamda daha stabildir.
- Klorofiller alkol vb. bir çözeltilde çözülp okside edilebilirler. Buna allomerizasyon denir. Mavi-yeşil renklidir.
- Normalde canlı hücredeki klorofiller ışığın etkisinden karotenler ve lipidlerin sayesinde korunur. Ancak hasat sonrası ışığa duyarlı hale gelir.

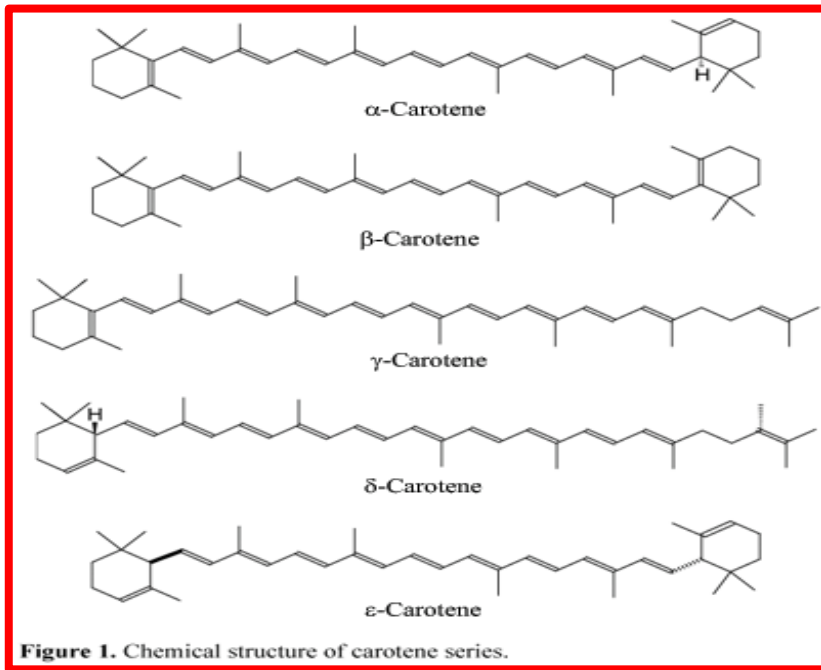
Gıda endüstrisinde klorofilin renginin korunması için:

- (1) Asit nötrlenebilir (2) HTST uygulanabilir (3) Enzimlerle klorofil klorofillidlere dönüřtürülebilir (4) İzin verilen ülkelerde Zn veya Cu kompleksi oluřturulabilir.

Karotenoidler (tetraterpenoidler)

- Doğadaki en zengin pigmentlerdir. Önemli bölümü okyanus alglerinde olmak üzere yeryüzünde yılda 100 milyon ton üretildiği tahmin edilmekte.
- Yüksek bitkilerde klorofil tarafından maskelenir. Sonbaharda klorofil bozunduğunda sarı-turuncu renk belirginleşir.
- Fotosentezde önemli rolünün olduğu ve bitkisel dokuları reaktif oksijen türlerinin zararlı etkilerine karşı koruduğu bilinmektedir.
- Bitki köklerinde absizik asit (mesaj iletici, büyüme düzenleyici) oluşumunda prekürsor olarak etki eder.
- İnsan diyetindeki rolü provitamin A olmasıdır. Bunların arasında en önemli aktiviteye β - karoten sahiptir, çünkü 2 tane β -ionon halkası içerir. Diğer çok tüketilen karotenoidler de örn. α -karoten, β -kriptoksantin Vit A aktivitesi içerir.
- Kolayca okside olurlar, antioksidan aktivite içerir. Trans ve cis izomeri içerirler. Depolama ve işleme sırasında oldukça stabildir.

- Haşlama sonucu lipoksijenazın aktivitesinin giderilmesi nedeniyle oksidatif stabilite artar.
- Ilımlı ısı işlem düzeyini etkilemez, hatta artırır. Ancak yüksek sıcaklık izomerizasyona ve dolayısıyla vit. A aktivitesinin azalmasına yol açar.
- Havada yapılan kurutma işlemlerinde ısıdan çok oksijenin olumsuz etkisi söz konusudur.
- Cis izomerlerinin oluşumu renkte sınırlı bir değişime yol açar.



Antosiyaninler (O-heterosiklik bileşikler)

- Fenolik bileşikler önemli bir grup oluşturur. Flavonoidler bunların önemli bir alt grubudur. Bunlardan biri antosiyaninlerdir. Çiçeklerde ve meyve-sebzelerde çok farklı renklerin kaynağını oluştururlar.
- Antosiyaninler flavonoidlerdendir. $C_6C_3C_6$ karbon iskeleti içerirler. Yapıda aglukon ve şeker kısmı bulunur. *Antosiyanidin + Şeker = Antosiyanin*
- Aglukonların birbirlerinden farkı bağlanan OH ve CH_3 gruplarının yer ve sayılarından kaynaklanır. Buna göre renk değişir.

Prof. Dr. Sedat Veliöđlu-Gıda Kimyası-II

- Şekerler: En yaygın olarak glukoz, galaktoz, arabinoz, ramnoz, ksiloz bağlanır. Yapıda früktoz bulunmaz.
- Şeker molekülüne kimi zaman bazı asitler bağlanabilir. Bunlara açillenmiş antosiyanin denir. Renkleri daha stabildir. Başlıcaları:
 - Aromatik: *p*- kumarik, kafeik, ferulik, sinapik, gallik, *p*-HBA
 - Alifatik: Malonik, asetik, malik, süksinik, okzalik
 - Bu asitler genellikle C3'teki şekerle bağlıdır.
- **Antosiyaninler birbirlerinden:**
 - (1) Hidroksil ve metoksillerin sayısı ve bağlanma yeri (aglukonun cinsi)
 - (2) Şekerin tipi, sayısı, bağlanma yeri
 - (3) Fenolik asitlerin şekerle bağlanma yeri, cinsi, sayısına

göre farklılık gösterir.
- Antosiyaninler hidrolize olursa yapıdaki şeker molekülü yapıdan kopar. Aglukon (antosiyanidin) ve şeker oluşur. Antosiyanidinlerin sudaki çözünürlüğü azdır.

- Doğal olarak rastlanan 19 antosiyanidin vardır, bunların 6 tanesi yaygındır. Bunlar: siyanidin, malvidin, delfinidin, peonidin, petunidin ve pelargonidin'dir.

Renklerin birbirinden farklılığı yukarıda sayılan etkenlerin yanı sıra pH ile ve kopigmentasyon (başta fenolik asitler, metaller, diğer flavonoidler, polisakkaritler vs.) ile de değişir. pH değişimi ile indikatör gibi renk değiştirirler. pH düştükçe stabilite artar. Ticari boya olarak kullanımı için $pH < 3.0$ olmalıdır.

Sıcaklığa duyarlıdır.

Yapıda OH grubu fazla ise stabilite az,

Yapıda CH_3 fazla ise stabilite fazladır.

Yüksek konsantrasyondaki şeker renk üzerinde koruyucu etki yapar (örn. reçel)

- Prosiyanidinler hidrolize olarak antosiyanidinlere dönüşebilir.
- Flavonollar sınırlı bazı gıdalarda beyaz renkten sorumludur. Bunlar olmasa renk saydam olurdu. (Fenolik bileşikler bölümünde değinilecektir).

Betalainler (N-heterosiklik bileşikler)

- Betalain içeren gıdaların rengi antosiyanin içerenlere benzer. Bunların doğadaki dağılımları antosiyaninlere göre son derece azdır.
- İki ana gruptan oluşur: Betasiyaninler: Kırmızı; Betaksantinler: Sarı
- Renkleri bazı antosiyaninlere benzemekle birlikte pH'dan etkilenmezler. Ancak pH 4.0-5.0'te çok stabildir.
- Suda çözünürler.
- *Centrospermae* grubundaki 10 familyada bulunurlar.
- Betasiyaninlerin hidrolizi ile betanidin veya isobetanidin oluşur.
- En bilinen kaynak kırmızı (turşuluk) pancardır. Bundaki pigment indicaksantin'dir. (Çiçeklerden begonvil'de yaygındır).
- Işığı güçlü absorbe ederler. Güzel renkleri vardır. 537nm'de absorbans max. verirler.
- Alkali koşullarda kolayca degrade olur. Düzeyi pH ve O₂'ne bağlıdır (Bu nedenle de iyi antioksidandırlar). Ortamda su yoksa degrade olmaz.
- Oksijene duyarlı olmaları gıda boyası olarak kullanım olanağını sınırlamaktadır