

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΠΑΡΑΔΟΣΕΩΝ  
ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ  
Α. Μπαδέκα, Αναπλ. Καθηγήτρια

Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων  
Ιωάννινα 2022

**Α' ΜΕΡΟΣ:**

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΝΕΡΟ

ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ

ΠΡΩΤΕΪΝΕΣ

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η επιστήμη των τροφίμων είναι μία εκτεταμένη επιστήμη με ιδιαίτερο αντικείμενο τη μελέτη των τροφίμων. Περιλαμβάνει:

- Χημεία Τροφίμων – είναι από τους πιο σημαντικούς κλάδους της επιστήμης των τροφίμων και ασχολείται με τη σύσταση, δομή, παρασκευή και τις ιδιότητες των τροφίμων, μεταβολές αυτών κατά την παρασκευή και αποθήκευση, καθώς και με τη νοθεία των τροφίμων
- Τεχνολογία Τροφίμων – ασχολείται με την παρασκευή και τις επεξεργασίες τροφίμων και προϊόντων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη διατροφή του ανθρώπου. Επίσης και με τις επιστημονικές αρχές για βελτίωση εμπειρικών τεχνικών παραγωγής τροφίμων.
- Μικροβιολογία Τροφίμων – μικροοργανισμοί στα τρόφιμα (ευεργετικοί και μη) και με τις επιπτώσεις στα τρόφιμα κατά την παρουσία τους.
- Ανάλυση Τροφίμων – αναλυτικές μεθόδους για την εξέταση των τροφίμων.
- Διατροφή – μελέτη τροφίμων σε σχέση με τον οργανισμό του ανθρώπου.

Στην επιστήμη τροφίμων εφαρμόζονται και οι αρχές άλλων επιστημών κατά κύριο λόγο κλάδων της Χημείας (οργανική, αναλυτική, ανόργανη, φυσικοχημεία κ.α.), της Ζωολογίας, Βοτανικής, Μικροβιολογίας για την κατανόηση της φύσης των τροφίμων, των αιτιών αλλοίωσή τους, ανάπτυξη μεθόδων επεξεργασίας, διατήρησης, ελέγχου έτσι ώστε τα τελικά προϊόντα να είναι ασφαλή, θρεπτικά και ελκυστικά.

### ΧΗΜΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Η εξάρτηση του ανθρώπου από τα τρόφιμα είναι απόλυτη σε όλη τη διάρκεια της ζωής του. Με τα τρόφιμα εξασφαλίζεται η κανονική ανάπτυξη και λειτουργία του οργανισμού, η υγεία και η ευεξία και η πρόληψη διαφόρων ασθενειών.

Η Χημεία Τροφίμων έχει στόχο:

- Τη λεπτομερή ανάλυση των συστατικών των τροφίμων και τη μελέτη της σημασίας τους στη διατροφή.
- Την παρακολούθηση (με χημικές αναλύσεις) των μεταβολών των συστατικών τους κατά τη συντήρηση και των κατεργασιών τους.
- Την προστασία της υγείας και το οικονομικό συμφέρον των καταναλωτών. Πραγματοποιούνται συνεχείς έλεγχοι για νοθεία, αλλοίωσης και ποιότητας (χημικά πρόσθετα, προσμίξεις).
- Την κατάρτιση προτύπων με στόχο τον αποτελεσματικό έλεγχο και τη διευκόλυνση του εμπορίου.
- Την πρόταση νέων μεθόδων για παρασκευή, συντήρηση και διακίνηση των τροφίμων.

Οι βάσεις της Χημείας Τροφίμων τέθηκαν τον περασμένο αιώνα παράλληλα με την ανάπτυξη της Οργανικής, Αναλυτικής Χημείας και Φυσικοχημείας, οι οποίες είναι απαραίτητες για την κατανόηση της Χημείας Τροφίμων. Περαιτέρω ανάπτυξη έγινε με τη συμβολή της Βιολογίας, Βιοχημείας και Μικροβιολογίας.

## ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ ΥΛΗΣ (ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ)

Η διατήρηση της ζωής εξαρτάται από την σωστή και επαρκή προσφορά στον οργανισμό μας των θρεπτικών υλών οι οποίες συναντώνται ως συστατικά των ζωικών και φυτικών ιστών (τρόφιμα).

Τα περισσότερα τρόφιμα δεν απορροφώνται ως έχουν και απαιτείται η επεξεργασία τους για την πλήρη απορρόφησή τους από τον οργανισμό.

Μέρος αυτών μετασχηματίζονται σε υλικά για την κάλυψη πλαστικών και αναπλαστικών αναγκών του σώματος (δηλ. σύνθεση των οικοδομικών λίθων του σώματος ή σε υλικά κατάλληλα για αποταμίευση. Αυτή η λειτουργία χαρακτηρίζεται ως **αναβολισμός**.

Άλλο μέρος υποβάλλεται σε καύση (θερμότητα, για διατήρηση της θερμοκρασίας του σώματος) ή άλλη μορφή ενέργειας απαραίτητη για τη λειτουργία των οργάνων του σώματος. Αυτή η λειτουργία χαρακτηρίζεται ως **καταβολισμός**.

Και οι δύο ανωτέρω αποτελούν τον **μεταβολισμό ή ανταλλαγή της ύλης**.

Η ανταλλαγή της ύλης γίνεται με μία σειρά διαδοχικών χημικών αντιδράσεων και η πορεία και η κατάληξή τους εξαρτώνται από τις εμφανιζόμενες ανάγκες του οργανισμού.

Αυτές οι χημικές αντιδράσεις συντονίζονται από το νευρικό σύστημα και συμμετέχουν ορμόνες, ένζυμα, βιταμίνες, ανόργανα κτλ.

Τα τελικά προϊόντα είναι το H<sub>2</sub>O και το CO<sub>2</sub> και επιπλέον η ουρία, αζωτούχα και όχι μόρια. Τα προϊόντα αυτά αποβάλλονται από τον οργανισμό μαζί με άλλα μη χρήσιμα υλικά.

## ΘΡΕΠΤΙΚΕΣ ΥΛΕΣ – ΤΡΟΦΙΜΑ

Οι θρεπτικές ύλες είναι χημικές ενώσεις, οι οποίες εισέρχονται στον οργανισμό με τη βοήθεια της τροφής και χρησιμοποιούνται ως πηγή ενέργειας, για τη ρύθμιση λειτουργιών του, για την κατασκευή και ανάπλαση ιστών και τη σύνθεση απαραίτητων ουσιών για την κανονική λειτουργία του.

Στις θρεπτικές ύλες ανήκουν οι πρωτεΐνες, τα λιπαρά, οι υδατάνθρακες, τα ανόργανα άλατα, οι βιταμίνες και το νερό και απαντούν μεταξύ των κανονικών συστατικών των τροφίμων (στα ζώα και φυτά που χρησιμοποιούνται στη διατροφή του ανθρώπου). Προσοχή: προϋπόθεση ότι δεν είναι δηλητήριο π.χ. οι τοξίνες μπορούν από χημική άποψη να καταταγούν στις πρωτεΐνες όμως δεν είναι θρεπτικές ύλες γιατί είναι δραστικά δηλητήρια.

Τα τρόφιμα είναι φυσικά μίγματα θρεπτικών υλών και για να χαρακτηριστεί ένα προϊόν τρόφιμο θα πρέπει να περιέχει τουλάχιστον μία θρεπτική ύλη. Π.χ. ζάχαρη περιέχει μία θρεπτική ύλη (υδατάνθρακας) ενώ το γάλα περιέχει σχεδόν όλες τις θρεπτικές ύλες.

Για τον χαρακτηρισμό ενός τροφίμου ως θρεπτικό υπολογίζεται η περιεκτικότητα ανά μονάδα βάρους σε ευαπορρόφητες θρεπτικές ύλες.

Δυστυχώς κατά τις διάφορες επεξεργασίες και κατεργασίες περιορίζεται η περιεκτικότητα ενός τροφίμου σε θρεπτικές ύλες για αυτό η βιομηχανία τροφίμων λαμβάνει μέτρα για τον περιορισμό της απώλειας ή γίνεται προσθήκη θρεπτικών μετά την επεξεργασία τους (π.χ. βιταμίνες).

Μία άλλη κατηγορία που ανήκει στα τρόφιμα είναι τα **ευφραντικά** τα οποία συνήθως δεν περιέχουν θρεπτικές ύλες (π.χ. πιπέρι). Χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση γεύσης και τη διέγερση των οργάνων της πέψης. Όμως υπάρχουν περιπτώσεις που τα ευφραντικά

περιέχουν σημαντικά ποσά θρεπτικών υλών (π.χ. κακάο) ή ανήκουν σε μία ομάδα θρεπτικών υλών (π.χ. μαγειρικό αλάτι).

**Τροφή** είναι το προϊόν ανάμιξης τροφίμων, θρεπτικών υλών, ευφραντικών. **Π.χ.** μαγειρεμένο κρέας περιέχει τρόφιμο (κρέας), θρεπτικές ύλες (λάδι ή βούτυρο) και ευφραντικά (αλάτι & πιπέρι).

Τα τρόφιμα είναι πολύπλοκα μίγματα μεταξύ των 3 κυριότερων ομάδων οργανικών ενώσεων δηλαδή υδατάνθρακες, λίπη και πρωτεΐνες μαζί με το νερό. Επιπλέον περιέχουν ανόργανα και ομάδες οργανικών ενώσεων: βιταμίνες, ένζυμα, οξέα, γαλακτωματοποιητές χρωστικές, αντιοξειδωτικά κ.α.

Η κατανομή τους γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να δίνουν χαρακτηριστική εμφάνιση, δομή, υφή, οσμή, γεύση, χρώμα και θρεπτική αξία.

Για βελτίωση των ανωτέρω γίνεται προσθήκη φυσικών ή συνθετικών ουσιών (πρόσθετα).

## ΝΕΡΟ

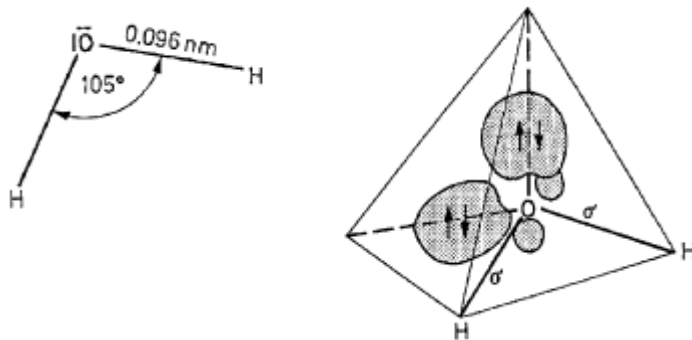
Το νερό είναι το κυρίαρχο συστατικό και περιέχεται στα τρόφιμα σε διαφορετικές αναλογίες. Π.χ. Κρέας, πουλερικά, ψάρι κυμαίνεται μεταξύ 60-90%, στα δημητριακά, ζυμαρικά κ.α. περίπου 10%, στα φρούτα, λαχανικά κυμαίνεται 70-95% και στα λίπη, έλαια 16-0%.

Το νερό έχει σημαντικό ρόλο στη σύσταση και τις ιδιότητες των τροφίμων, είναι ο διαλύτης των συστατικών των τροφίμων και ευνοεί τις χημικές αντιδράσεις. Επηρεάζει την υφή, δρα ως ρυθμιστής της δραστηριότητας των πρωτεϊνών, είναι σταθεροποιητής των βιοπολυμερών κ.α.

Έχει σημαντικό ρόλο στη συντήρηση των τροφίμων. Όσο περισσότερο νερό έχει ένα τρόφιμο τόσο πιο ευαλωτό είναι. Η απομάκρυνση ή η δέσμευσή του (άλατα ή σάκχαρα) καθυστερεί πολλές αντιδράσεις και την ανάπτυξη των μικροοργανισμών βελτιώνει τον χρόνο ζωής των τροφίμων. Κατά την αφυδάτωση γίνεται σχεδόν πλήρης απομάκρυνση του νερού όμως πρέπει να λαμβάνεται ιδιαίτερη προσοχή λόγω της μεταβολής των αρχικών ιδιοτήτων τους.

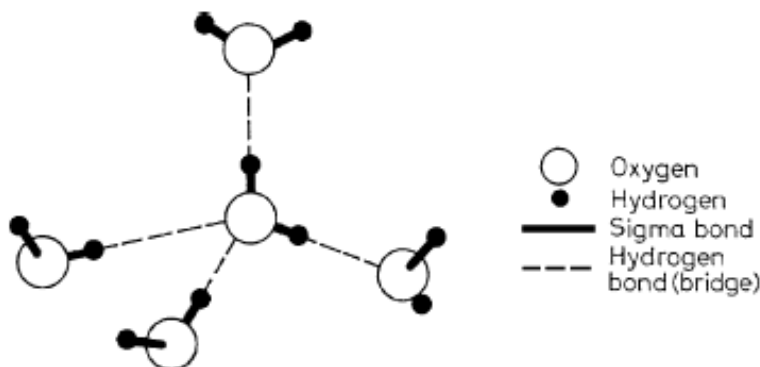
## ΔΟΜΗ

Τα 6  $e^-$  σθένους του O κατανέμονται σε 4  $sp^3$  τροχιακά. Τα 2 τροχιακά σχηματίζουν ένα δεσμό με το 1s τροχιακό του H με γωνία  $104,5^\circ$  δηλαδή σχηματίζουν ένα **σχεδόν** τετράεδρο (το τετράεδρο έχει γωνία ίση με  $109,28^\circ$ ).



Η μη συμμετρική κατανομή φορτίου στο μόριο του νερού έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός στιγμιαίου δίπολου και ως συνέπεια αυτού την ανάπτυξη διαμοριακών ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των γειτονικών μορίων νερού.

Τα 2 ζεύγη  $e^-$  του O δρουν ως δέκτες (δεσμός H) ενώ τα τροχιακά του δεσμού H-O δρουν ως δότες κι έτσι σχηματίζεται ένα τρισδιάστατο δίκτυο (δεσμοί υδρογόνου). Κάθε μόριο  $H_2O$  ενώνεται με άλλα 4 μόρια  $H_2O$ .



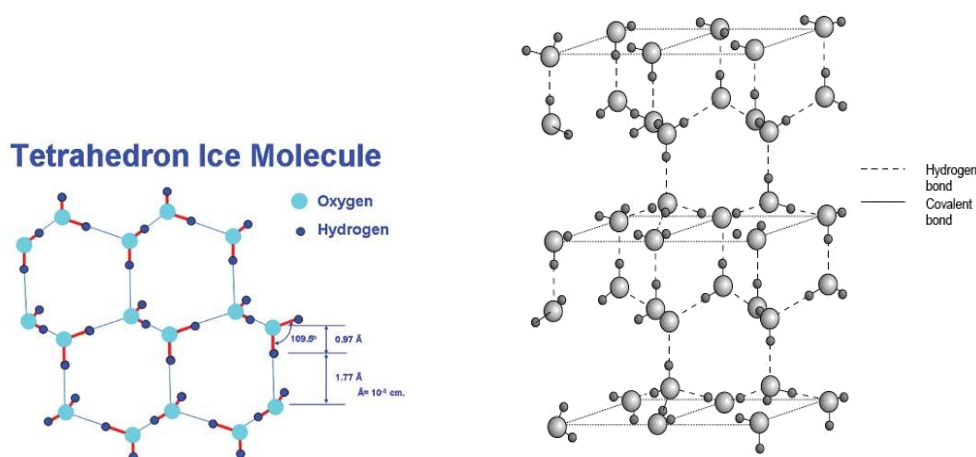
Αυτή η ικανότητα μπορεί να εξηγήσει πολλές από τις ασυνήθιστες φυσικές ιδιότητες του νερού: υψηλές τιμές θερμοχωρητικότητας, σημείου τήξης, ζέσης, επιφανειακής τάσης, θερμότητας εξαέρωσης-εξάχνωσης, χαμηλή τιμή πυκνότητας, διαστολή με τη στερεοποίηση κ.α.

Απαιτείται μεγαλύτερο ποσό ενέργειας για το σπάσιμο των διαμοριακών δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων  $H_2O$ . Αντίστοιχα η διηλεκτρική σταθερά του είναι υψηλή (μεταφορά πρωτονίου μέσω των δεσμών  $H \rightarrow H_3O^+$  εξαιρετικά ισχυρός δεσμός H)

## ΠΑΓΟΣ

Το νερό κρυσταλλώνεται σε χαρακτηριστική εξαγωνική δομή. Οι δεσμοί H στον πάγο επιμηκύνονται. Η κινητικότητα των πρωτονίων στον πάγο είναι μεγαλύτερη από ότι στο νερό (συντελεστής 100).

Η απόσταση O-O είναι 2,76 Å, ο ομοιοπολικός δεσμός H-O = 1,01Å και ο δεσμός υδρογόνου H-O = 1,75Å ενώ η γωνία O-O-O είναι 109° (τετράεδρο).



Ο πάγος έχει τιμή θερμικής αγωγιμότητας (δείκτης της ταχύτητας κίνησης της θερμότητας σε ένα σώμα) 4 φορές μεγαλύτερη από εκείνη του νερού στην ίδια θερμοκρασία. Ο πάγος έχει συντελεστή θερμικής διάχυσης 9 φορές μεγαλύτερο από εκείνο του νερού. Επομένως ο πάγος υφίσταται αλλαγή θερμοκρασίας πιο γρήγορα από ότι το νερό. Στα ανωτέρω οφείλεται το ότι τα τρόφιμα καταψύχονται ευκολότερα από ότι αποψύχονται ενώ η θερμοκρασιακή μεταβολή είναι η ίδια.

Κατά την κατάψυξη η απομάκρυνση θερμότητας γίνεται μέσα από τον πάγο (4 φορές μεγαλύτερη Θερμική Αγωγιμότητα), ενώ κατά την απόψυξη η θερμότητα μεταφέρεται μέσα από την υδατική φάση από την περιφέρεια προς το εσωτερικό.

## ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗ ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

**Επίδραση ιόντων.** Η τετραεδρική μορφή του καθαρού νερού αλλοιώνεται με την προσθήκη διαφόρων ιόντων, και το σθένος και το μέγεθος αυτών είναι καθοριστικά. Μικρά σε μέγεθος και πολυσθενή ιόντα ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $Na^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ) δημιουργούν ισχυρά ηλεκτρικά πεδία και ενισχύουν την τετραεδρική δομή του νερού με αποτέλεσμα τη μείωση της ρευστότητάς του (αύξηση δέσμευσης ενός μορίου νερού προς τα 4 γειτονικά του). Μεγάλα σε μέγεθος και μονοσθενή ιόντα ( $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $BrO_3^-$  κ.α.) σχηματίζουν ασθενή ηλεκτρικά πεδία

και αλλοιώνουν την τετραεδρική δομή του με αποτέλεσμα την αύξηση της ρευστότητας του νερού (μείωση του βαθμού δέσμευσης).

**Επίδραση αντιδραστηρίων που σχηματίζουν δεσμούς Η με το νερό.** Λογικά θα έπρεπε να ενισχύουν την τετραεδρική δομή του, όμως η κατανομή και ο προσανατολισμός των σχηματιζόμενων δεσμών Η συνολικά καταστρέφουν την κανονική δομή του (π.χ. ουρία).

**Επίδραση αντιδραστηρίων που ενισχύουν τη δομή του νερού.** Αδρανείς χημικά ενώσεις π.χ. υδρογονάνθρακες, ευγενή αέρια, και μη πολικές ενώσεις (λιπαρά, πρωτεΐνες κ.α.) ενισχύουν την τετραεδρική δομή του νερού. Πιθανόν λόγω επικάλυψης στα όρια των συσσωματωμάτων μορίων νερού και ευνοούν τον σχηματισμό και άλλων παρόμοιων συσσωματωμάτων.

Αυτό το φαινόμενο έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τις πρωτεΐνες λόγω του ότι το 40% των αμινοξέων μη πολικές πλευρικές αλυσίδες. Ο μηχανισμός δεν είναι πλήρως ξεκάθαρος. Ο Kauzman διατύπωσε τη θεωρία του υδρόφοβου δεσμού. Δηλαδή όταν μία πρωτεΐνη βρίσκεται σε υδατικό περιβάλλον παρατηρείται μεταβολή της τριτοταγούς δομής της έτσι ώστε οι υδρόφοβες μη πολικές ομάδες συνδέονται μεταξύ τους σχηματίζοντας ενδομοριακή μικέλλα και υπάρχει μικρή πιθανότητα επαφής τους με το νερό. Έτσι υπάρχει μεγάλη πιθανότητα καταβύθισης της πρωτεΐνης. Υπάρχει και η περίπτωση να παραμείνουν αυτές οι υδρόφοβες μη πολικές ομάδες να παραμείνουν συνδεδεμένες με το νερό με αποτέλεσμα να ενισχύεται η τάξη στη δομή νερού.

#### **Ελεύθερο, δεσμευμένο νερό και ενεργότητα του νερού**

Ελεύθερο νερό νοείται το νερό στη φυσική του κατάσταση. Το νερό βρίσκεται σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό δεσμευμένο στα τρόφιμα και τους ζώντες οργανισμούς.

Ο βαθμός δέσμευσης δίνεται με τον όρο «ενεργότητα νερού» (water activity,  $a_w$ ). Και δίνεται από την εξίσωση.

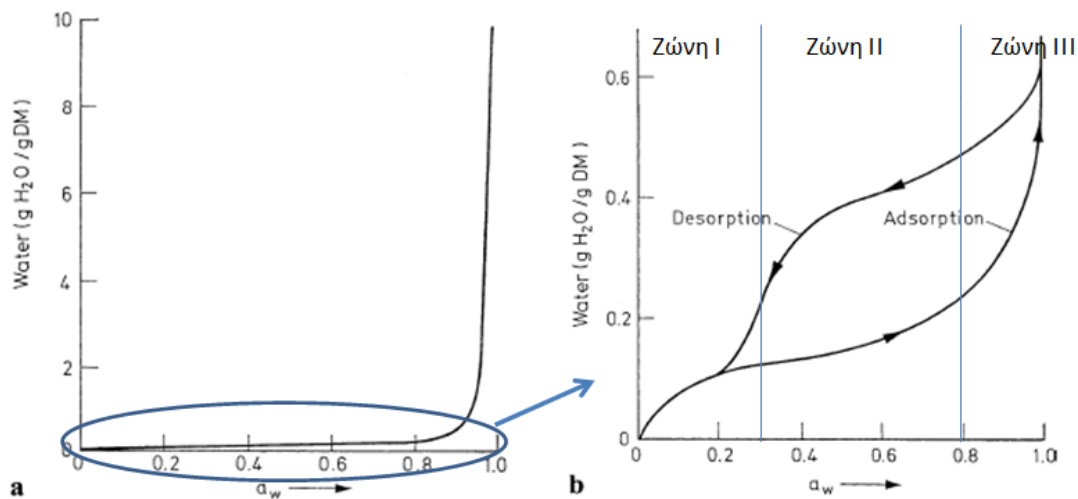
$$a_w = \frac{P}{P_o}$$

$P$  = μερική πίεση ατμών υγρασίας του τροφίμου σε θερμοκρασία  $T$ .

$P_o$  = τάση ατμών του καθαρού νερού στην ίδια θερμοκρασία.

Για τη συντήρηση των τροφίμων μέσω της ξήρανσης ή αφυδάτωσης γίνεται μελέτη της μεταβολής της ενεργότητας του νερού συναρτήσει της υγρασίας τους.

Λαμβάνεται το διάγραμμα  $a_w = f$  (υγρασίας) και δίνει την ισόθερμο προσρόφησης της υγρασίας για συγκεκριμένο τρόφιμο σε ορισμένη θερμοκρασία. Από την καμπύλη γίνεται κατανοητή η μεταβολή της ενεργότητας του νερού για μία μόνο μικρή μεταβολή στην υγρασία του τροφίμου.



## ΤΥΠΟΙ ΝΕΡΟΥ

**Τύπος III (ζώνη III):** Ενεργότητα ελαφρά ελαττωμένη σε σχέση με το καθαρό νερό ( $a_w=1$ ) και είναι το μεγαλύτερο μέρος του νερού στους ζωικούς και φυτικούς ιστούς. Είναι φυσικά επιφανειακά προσροφημένο στον ιστό, στις μεμβράνες, ίνες, μικροτριχοειδή ( $a_w = 0,80-0,99$ ). Μέσω διασποράς για κολλοειδή και διαλύτης για άλατα. Παρατηρείται εύκολη ανάπτυξη των μικροοργανισμών και των περισσότερων χημικών αντιδράσεων στους ιστούς. Είναι το πρώτο που θα απομακρυνθεί από το τρόφιμο και εάν απομακρυνθεί όλο η ενεργότητα νερού είναι περίπου με 0,80 (υγρασία 12-25%).

**Τύπος II (ζώνη II):** Ενεργότητα αισθητά ελαττωμένη. Η ενέργεια δέσμησης είναι αυξημένη και παρατηρείται πολυμοριακή επικάλυψη νερού στο υπόστρωμα. Δεσμός Η υποστρώματος-νερού. Φυσικά δεσμευμένο στο εσωτερικό του τροφίμου (τοιχώματα κυττάρων ή στο πρωτόπλασμα, στις πρωτεΐνες) ( $a_w = 0,25-0,80$ ). Πλήρης απομάκρυνσή του αντιστοιχεί στην σταθερότητα των ξηρών τροφών (υγρασία 3-7%).

Δεν αναπτύσσονται οι μικροοργανισμοί, ελαττώνεται δραστικά η πιθανότητα χημικών αντιδράσεων. Απομακρύνεται πιο δύσκολα από τον τύπο III.

**Τύπος I (ζώνη I):** Ενεργότητα σημαντικά ελαττωμένη. Ενέργεια δέσμησης σημαντικά αυξημένη και υπάρχει μονομοριακή επικάλυψη νερού στο υπόστρωμα. Ο δεσμός υποστρώματος-νερού είναι πολύ ισχυρός και είναι χημικά δεσμευμένο στο εσωτερικό του τροφίμου και είναι δύσκολο να απομακρυνθεί (μόνο με αφυδάτωση). Δεν αναπτύσσονται μικροοργανισμοί και καμία χημική αντίδραση εκτός από την οξείδωση των λιπαρών.

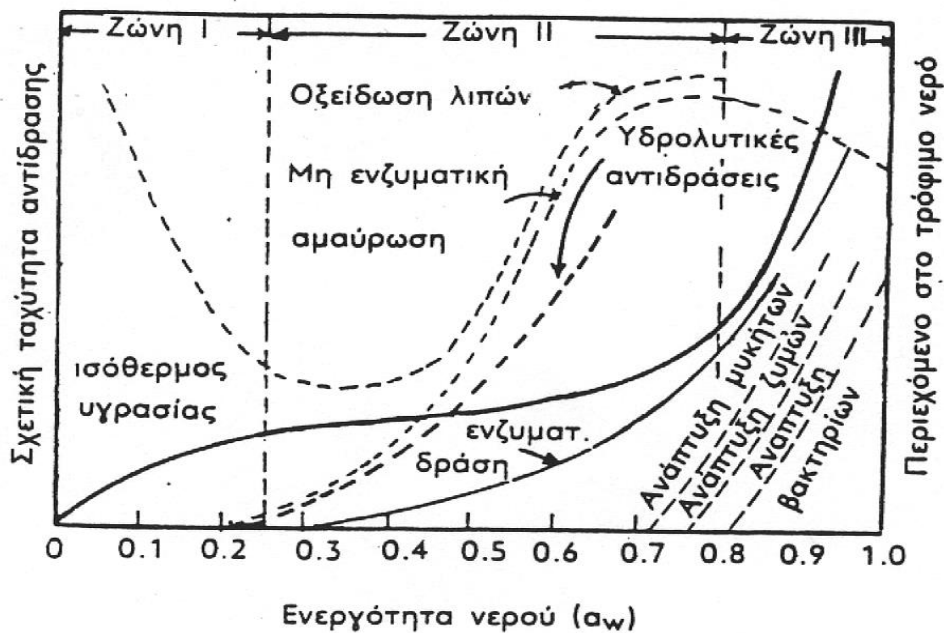
Πιστεύεται ότι κάποιο μικρό ποσό νερού που αντιστοιχεί σε ενεργότητα 0,2-0,5 (μεταξύ ζώνης I και II) παρεμποδίζει την οξείδωση λιπαρών επειδή:

1. Επιδρά στην καταστροφή των ελεύθερων ριζών
2. Σχηματίζει υδρογονοδεσμούς με τα υδροϋπεροξειδία (δεν οξειδώνονται προς τελικά προϊόντα)
3. Σχηματίζει υδρίδια ( $HMx$ ) με τα παρόντα μέταλλα τα οποία δεν δρουν πλέον ως καταλύτες οξείδωσης

Δεν υπάρχουν συγκεκριμένα διαχωριστικά όρια μεταξύ των παραπάνω κατηγοριών.



Η θέση της ισοθέρμου προσρόφησης μεταβάλλεται με ταυτόχρονη μεταβολή της θερμοκρασίας. Με αύξηση της θερμοκρασίας η ισοθέρμος μετατοπίζεται προς σημεία μικρότερης υγρασίας και μεγαλύτερης ενεργότητας.



Τα μόρια του νερού σε διαφορετικά περιβάλλοντα έχουν διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες:

- *Ελεύθερο νερό.* Είναι ελεύθερο και κάθε μόριο νερού περιβάλλεται από άλλα μόρια νερού. Οι φυσικοχημικές του ιδιότητες είναι παρόμοιες με αυτές του καθαρού νερού π.χ. σημείο τήξης, σημείο βρασμού, πυκνότητα, θερμότητα εξάτμισης, απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.
- *Δεσμευμένο νερό.* Αυτό το νερό είναι δεσμευμένο σε στενά κανάλια μεταξύ συγκεκριμένων συστατικών λόγω των τριχοειδών δυνάμεων. Το παγιδευμένο νερό συγκρατείται στους χώρους του τροφίμου και δεν μπορεί να απομακρυνθεί εύκολα. Παρόμοιες ιδιότητες με αυτές του ελεύθερου νερού.
- *Φυσικώς δεσμευμένο νερό.* Ένα σημαντικό μέρος των μορίων του νερού δεν είναι εντελώς περιτοιχισμένα από άλλα μόρια νερού αλλά και από άλλα μόρια π.χ. πρωτεΐνες, υδαάνθρακες ή μέταλλα. Οι δεσμοί αυτοί διαφέρουν σημαντικά από αυτές του νερού-νερού και οι ιδιότητές του είναι διαφορετικές από αυτές του ελεύθερου νερού.
- *Χημικώς δεσμευμένο νερό.* Είναι δεσμευμένο χημικά με άλλα μόρια ως νερό κρυσταλλοποίησης ή ως ένυδρες μορφές π.χ.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Είναι πολύ ισχυροί δεσμοί και έχουν πολύ διαφορετικές ιδιότητες από αυτές του ελεύθερου νερού π.χ. χαμηλότερο σημείο τήξης, υψηλότερο σημείο βρασμού, υψηλότερη πυκνότητα, χαμηλότερη συμπίεστικότητα, υψηλότερη θερμότητα εξάτμισης, διαφορετική απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.

## ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥ Η<sub>2</sub>O ΣΤΗ ΔΙΑΤΡΟΦΗ

Το νερό δεν έχει θρεπτική αξία όμως έχει σημαντικό ρόλο στη διατροφή. Είναι το κύριο συστατικό του οργανισμού και είναι απαραίτητο για όλες τις χημικές αντιδράσεις αυτού.

Είναι διαλύτης και μεταφορικό μέσο διαφόρων θρεπτικών υλών, ενδιάμεσων προϊόντων ανταλλαγής ύλης και αποβολής των τελικών προϊόντων από τον οργανισμό.

Δρα ως δεξαμενή θερμότητας, προστασία έναντι των απότομων μεταβολών της θερμοκρασίας, επιτρέπει την απομάκρυνση των θερμίδων που πλεονάζουν μέσω του ιδρώτα (μεγάλη ειδική θερμότητα και λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης).

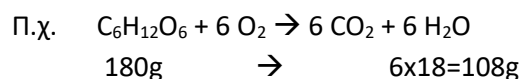
Απώλεια κατά 10% οδηγεί σε σοβαρές βλάβες (αφυδάτωση). Μεγαλύτερη απώλεια οδηγεί στον θάνατο.

Απαιτείται να διατηρείται σταθερή η περιεκτικότητα του οργανισμού σε νερό.

Ενδεικτικές ημερήσιες ανάγκες ενηλίκων σε νερό

Απώλειες νερού		Πρόσληψη νερού	
Εξάτμιση από τους πνεύμονες	0,5 L	Από ποτά	1,25 L
Εξάτμιση από το δέρμα	0,4 L	Οξείδωση συστατικών τροφίμων	0,35 L
Ούρα	1,5 L	Από τροφή	0,9 L
Κόπρανα	0,1 L		

Συνήθως το νερό προσλαμβάνεται ως έχει (πόσιμο), από τις διάφορες τροφές καθώς και από την καύση (οξείδωση) των τροφών:

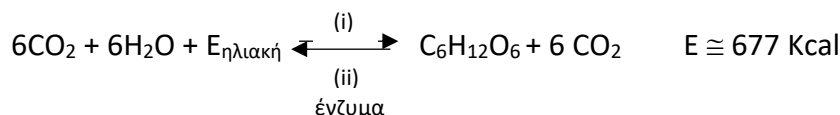


Από τα νεφρά περνούν 150 L υγρών το 24ωρο και μόνο περίπου 1,5 L ούρων απομακρύνεται από τον οργανισμό.

Οι ποσότητες λήψης και αποβολής νερού κυμαίνεται ανά ημέρα και έχουν μεγάλη διακύμανση ανάλογα με τις δραστηριότητες, εποχή κτλ.

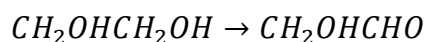
## ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ

Αποτελούν μία μεγάλη ομάδα ενώσεων (σάκχαρα, άμυλο, κυτταρίνη, πεντοζάνες, πηκτινικές ενώσεις) και βρίσκονται κυρίως στα φυτά. Σχηματίζονται από το CO<sub>2</sub> και το H<sub>2</sub>O μέσω της φωτοσύνθεσης (i). Η ηλιακή ενέργεια αποθηκεύεται στα φυτικά κύτταρα με τη μορφή των υδατανθράκων (χημική ενέργεια) η οποία χρησιμοποιείται από τα φυτά ή τους ανθρώπους και τα ζώα που διατρέφονται με τα φυτά (ii).



Αποτελούνται από C, H, O. Επειδή τα 2 τελευταία στοιχεία βρίσκονται στην αναλογία του νερού C<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> τους δόθηκε η ονομασία **υδατάνθρακες**. Όμως επιτρέπει την κατάταξη και άλλων άσχετων ενώσεων.

Συνήθως είναι τα πρωτογενή προϊόντα οξείδωσης των πολυσθενών αλκοολών. Π.χ. από τη γλυκόλη (δισθενής αλκοόλη) προκύπτει η γλυκολόζη.



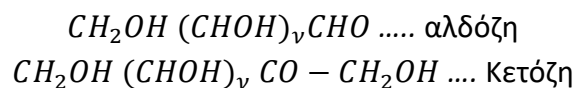
Από τη γλυκερίνη (τρισθενής αλκοόλη) προκύπτει είτε γλυκεριναλδεΐδη είτε η διϋδροξυακετόνη.



Η αρχική απόπειρα ονοματολογίας έγινε με βάση την προέλευσή τους (καλαμοσάκχαρο, σταφυλοσάκχαρο, γαλακτοσάκχαρο κ.α.). Αργότερα εισήχθη η κατάληξη **-οζη** που δηλώνει σάκχαρο.

Γαλακτοσάκχαρο → λακτόζη, σάκχαρο φρούτων → φρουκτόζη, σάκχαρο βύνης → μαλτόζη, του ξύλου → ξυλόζη κ.ο.κ.

Εάν φέρουν αλδεΐδική ομάδα ονομάζονται αλδόζες. Εάν φέρουν κετονομάδα ονομάζονται κετόζες



Επίσης ανάλογα με τον αριθμό ατόμων άνθρακα χαρακτηρίζονται ως διόζες, τριόζες, τετρόζες, πεντόζες και εξόζες.

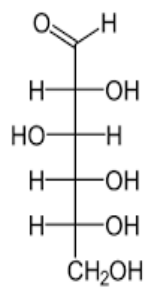
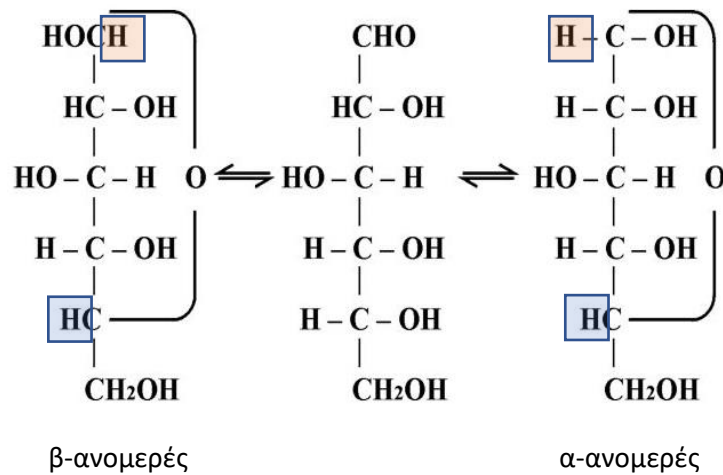
### ΔΟΜΗ

Η αναπαράσταση των σακχάρων γίνεται είτε με τη μορφή ανοικτής αλυσίδας είτε με τη μορφή κλειστού δακτυλίου.

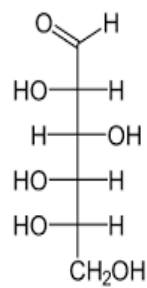
Οι κυκλικές μορφές προκύπτουν από εσωτερική αντίδραση μίας από τις αλκοολικές ομάδες με την αλδεΐδική ή κετονική ομάδα (ενδομοριακή ημιακετάλη μεταξύ C<sub>1</sub> και C<sub>5</sub>).

Το Η του C<sub>1</sub> ονομάζεται ανομερικό υδρογόνο ενώ το Η του C<sub>5</sub> υδρογόνο αναφοράς. Όταν τα δύο αυτά Η είναι σε θέση cis- τότε λαμβάνεται το α-ανομερές, ενώ όταν είναι σε trans- θέση λαμβάνεται το β-ανομερές.

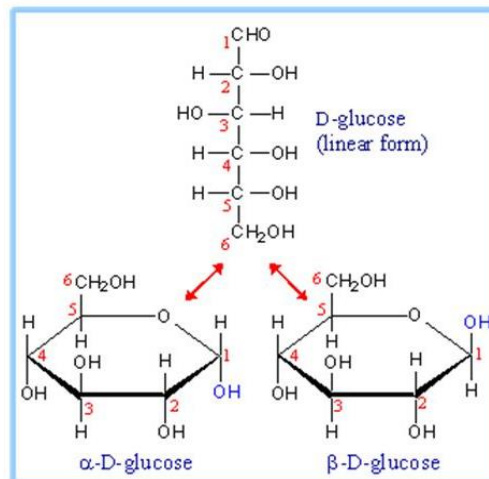
Τα σάκχαρα μπορούν να στρέψουν το πολωμένο φως είτε δεξιόστροφα (D ή +) είτε αριστερόστροφα (L ή -). Επομένως μπορεί να υπάρχουν δεξιόστροφα α-ανομερή, αριστερόστροφα α-ανομερή κ.ο.κ.



D-Glucose



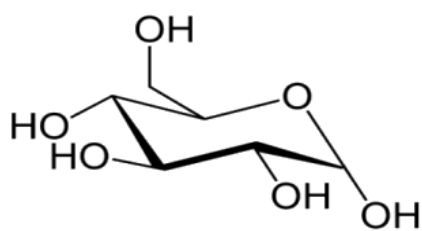
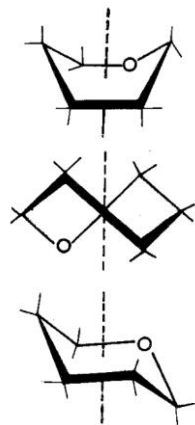
L-Glucose



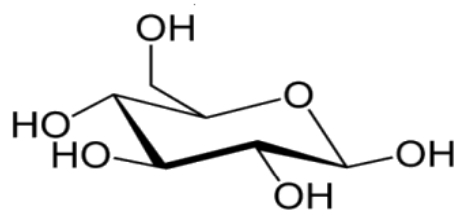
Δομή κατά Fischer

Δομή κατά Haworth

Λόγω της δυνατότητας περιστροφής γύρω από τους δεσμούς άνθρακα – άνθρακα λαμβάνονται διάφορες διαμορφώσεις (μορφή λουτήρα, λοξή και ανάκλιτρου). Η πιο συνηθισμένη μορφή είναι αυτή του ανάκλιτρου γιατί απαιτεί χαμηλότερη ενέργεια.



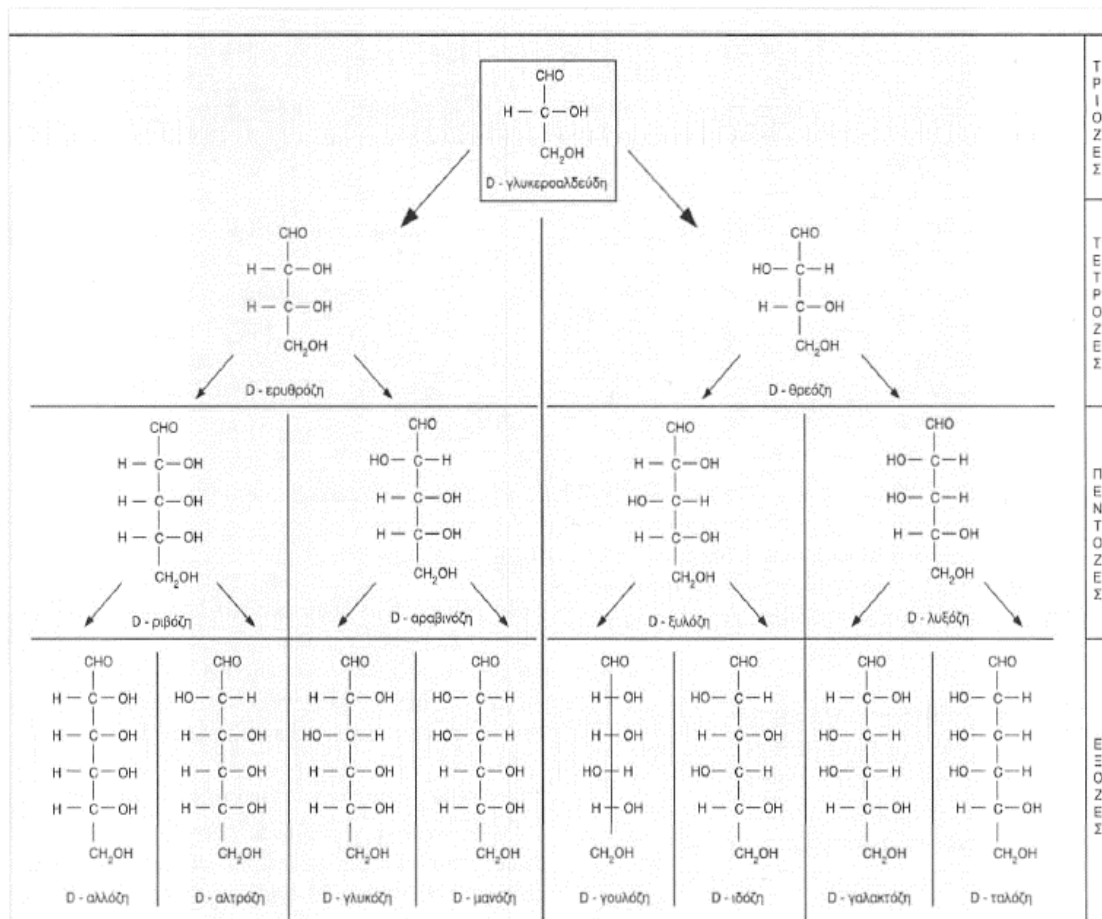
α-D-γλυκόζη



β-D-γλυκόζη

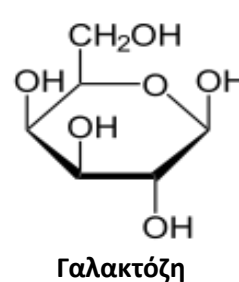
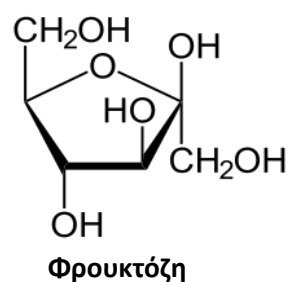
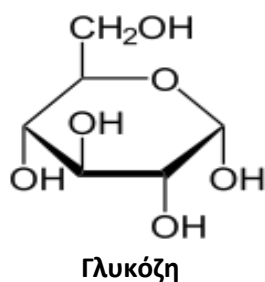
Ο αριθμός των ισομερών είναι εξαιρετικά μεγάλος λόγω της παρουσίας ασύμμετρων ατόμων άνθρακα. Π.χ. στις αλδοεξόδες τα ασύμμετρα άτομα C είναι 4 και σύμφωνα με τον κανόνα Van't Hoff τα ισομερή είναι  $2^4 = 16$ , ενώ οι κετοεξόδες έχουν 3 ασύμμετρα άτομα C, επομένως  $2^3 = 8$  ισομερή.

Από τις τριόζες (γλυκεριναλδεΐδη, διϋδροξυακετόνη) που είναι τα πιο απλά σάκχαρα προκύπτουν όλα τα υπόλοιπα σάκχαρα.

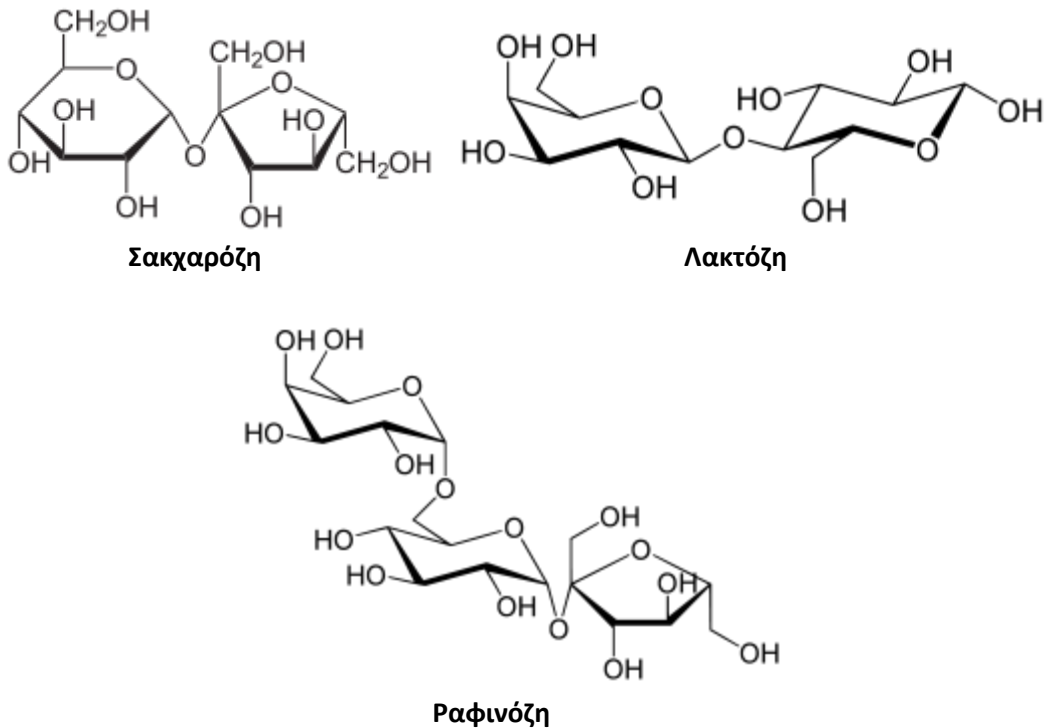


## ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΩΝ

- **Μονοσακχαρίτες.** Απλά σάκχαρα δεν υδρολύονται σε απλούστερα προϊόντα π.χ. γλυκόζη, φρουκτόζη, γαλακτόζη κ.α.).



- **Ολιγοσακχαρίτες.** Υδρολύονται σε περισσότερα από ένα σάκχαρα. Διαχωρίζονται σε δισακχαρίτες (σακχαρόζη, λακτόζη) και τρισακχαρίτες (ραφινόζη).



- **Πολυσακχαρίτες.** Πολλά μόρια μονοσακχαρίτη (άμυλο, γλυκογόνο, κυτταρίνη, χυτίνη).

**Με την ονομασία σάκχαρα χαρακτηρίζονται συνήθως οι μονο- και δισακχαρίτες.**

Οι κυριότερες από τις ιδιότητες των σακχάρων είναι:

- Άχρωα κρυσταλλικά με γλυκιά γεύση, διαλυτά στο νερό.
- Υπόκεινται σε ζύμωση από μικροοργανισμούς.
- Σε μεγάλες συγκεντρώσεις παρεμποδίζουν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και έτσι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συντηρητικά.
- Κατά τη θέρμανσή τους σκουραίνουν (δημιουργία καραμέλας).
- Ορισμένα σάκχαρα ανάγουν το φελίγγειο υγρό και αντιδρούν με πρωτεΐνες σχηματίζοντας σκουρόχρωμα προϊόντα μελανοΐδινες.
- Τα σάκχαρα στη φύση είναι οπτικώς ενεργά σώματα.

#### **ΦΥΣΙΚΗ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΩΝ**

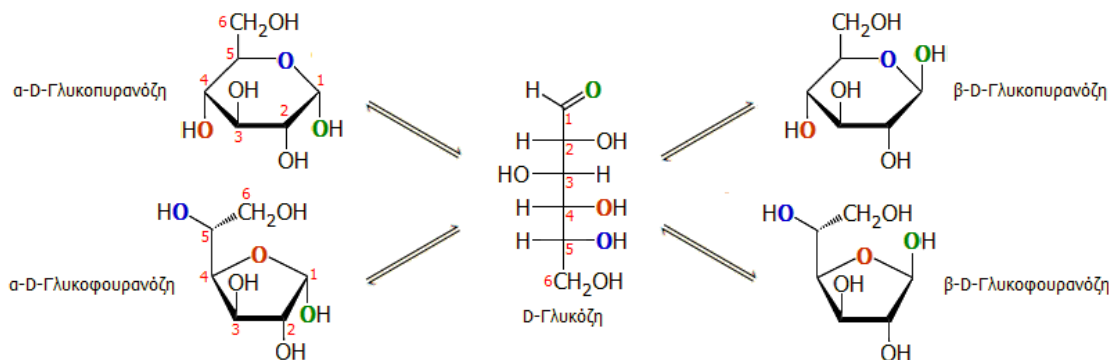
**1. Υδρόλυση.** Με την επίδραση νερού παράγονται περισσότερα μόρια απλών σακχάρων. Το ποσοστό υδρόλυσης εξαρτάται από το pH, το είδος ανομέριας, τη θέση του γλυκοζιτικού δεσμού, τη μορφή του δακτύλιου, τον αριθμό των υδρογονοδεσμών μεταξύ των σακχάρων, τον βαθμό αδρανοποίησης των ενζύμων, κυρίως των υδρολασών.

Γενικά η μορφή β-D- είναι πιο σταθερή από την α-D. Ο α (1-6) D γλυκοζιτικός δεσμός είναι πιο σταθερός από τους α (1-4 ή 1-3 ή 1-2) γλυκοζιτικούς δεσμούς. Οι πυραζονικοί δακτύλιοι (εξαμελείς) είναι πιο σταθεροί από τους φουραζονικούς (πενταμελείς). Τέλος, τα συσσωματώματα σακχάρων είναι ανθεκτικά στην υδρόλυση (λόγω των υδρογονοδεσμών).

## 2. Ταυτομέρεια δακτυλίου αλυσίδα – Πολυστροφισμός.

Η αντιστρεπτή διάνοιξη του πυραζονικού ή φουραζονικού δακτυλίου είναι η πιο απλή μεταβολή στη δομή των σακχάρων.

Η ισορροπία των μορφών αυτών μπορεί να αποκατασταθεί σε λεπτά ή και σε ώρες.



Π.χ. Διάλυση της α-D-γλυκόζης σε νερό η ειδική στροφή του διαλύματος  $[\alpha]_D^{20}$  ελαττώνεται από  $+112^\circ$  σε  $+52,7^\circ$  και σταθεροποιείται μετά από 4.5 ώρες. Ταυτόχρονα στο διάλυμα της β-D-γλυκόζης αύξηση παρατηρείται αύξηση από  $+18,7^\circ$  σε  $+52,7^\circ$ .

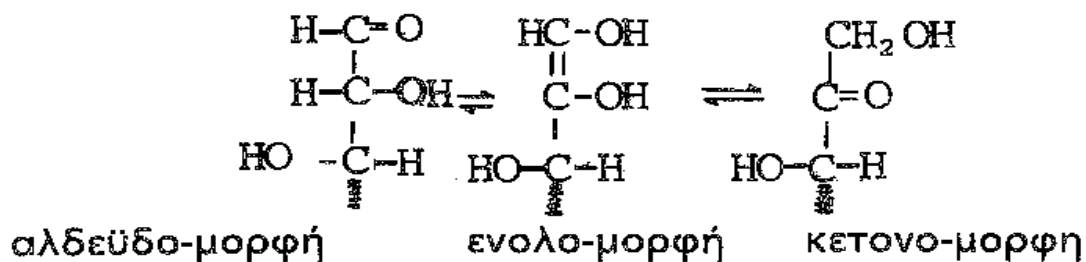
Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται πολυστροφισμός και είναι η επίτευξη ισορροπίας μεταξύ ανομερικών και κυκλικών μορφών των αναγόντων σακχάρων σε διάλυμα. Αυτό φαινόμενο παρατηρείται μόνο σε επαμφοτερίζοντα διαλύματα ή μίγματα όξινων και αλκαλικών διαλυτών.

## 3. Ισομερίωση, ενολοποίηση – κετονοποίηση.

Σε διάλυμα με  $\text{pH}=3-7$  και θερμοκρασία περιβάλλοντος το ανάγον σάκχαρο φτάνει σε ισορροπία με διαφορετικές δομές, όμως δεν χάνει την ταυτότητά του. Η πιο σταθερή, κρυσταλλική μορφή στην ισορροπία μπορεί να ληφθεί ποσοτικά από το διάλυμα.

Αν όμως μεταβληθεί δραστικά η θερμοκρασία ή το pH, θα ληφθεί η ενολική μορφή του άκυκλου σακχάρου (πιο εύκολα σε βασικό απ' ότι σε όξινο περιβάλλον).

Η ισομερίωση της αλδόζης προς κετόζη με χρήση  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

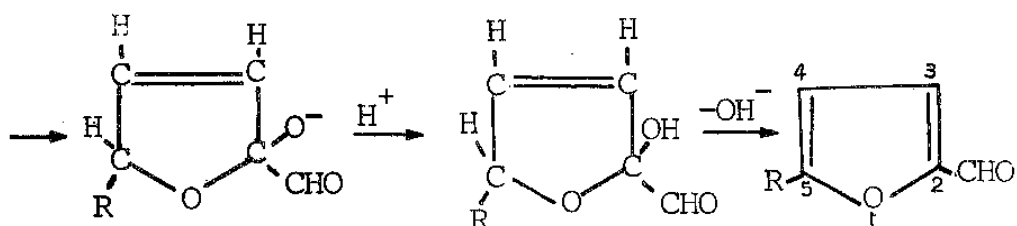
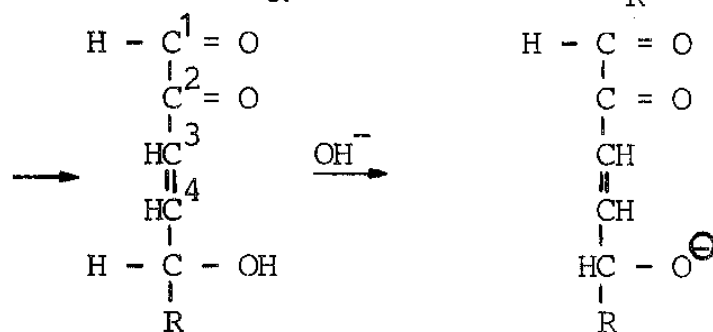
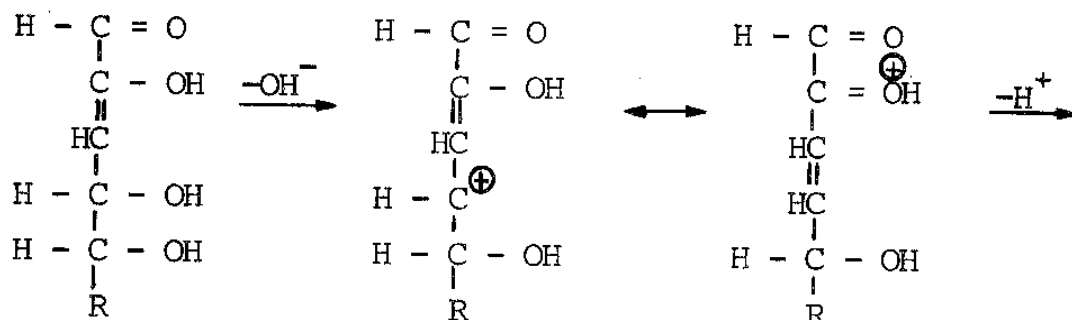
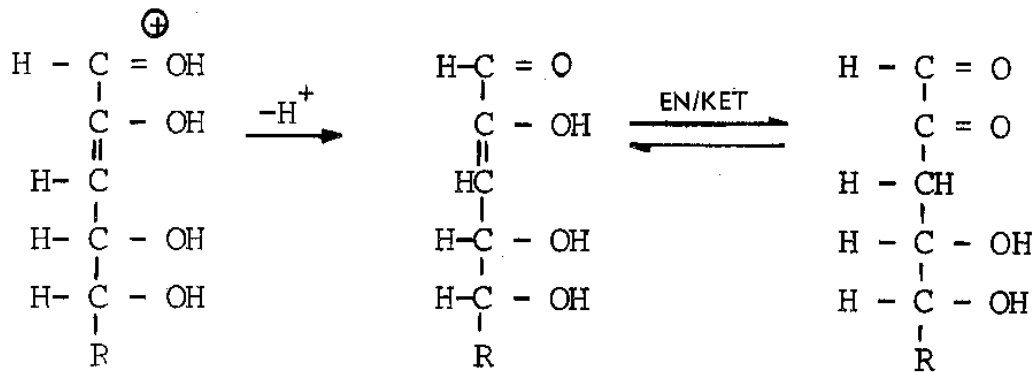
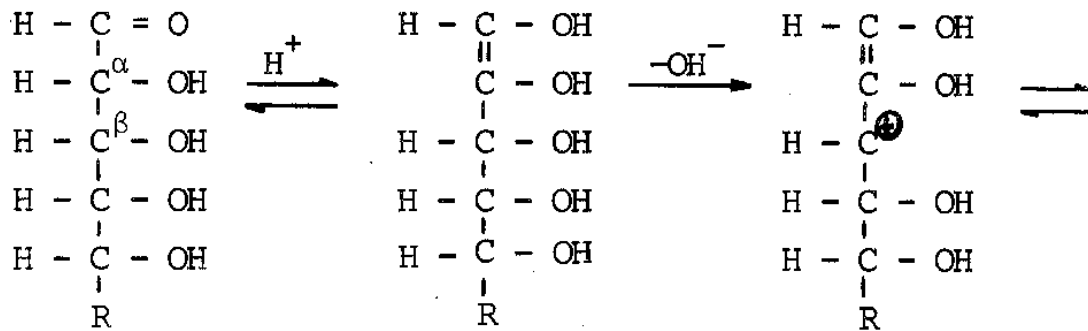


## 4. Αφυδάτωση.

Με ισχυρή θέρμανση τα σάκχαρα αφυδατώνονται. Αυτά γίνονται ακόρεστα επομένως δραστικά. Η αφυδάτωση ξεκινά με απομάκρυνση μορίων νερού που είναι δεσμευμένα στον άνθρακα α- ή β- ως προς το καρβονύλιο. Με διαδοχική αποβολή 3 μορίων νερού ανάλογα με το pH του διαλύματος οι πεντόζες και εξόζες δίνουν 2-φουρφοουράλη και 5-υδροξυμεθυλοφουρφοουράλη, ακετόλη, ακετοΐνη, διακετύλιο και 4-υδροξυ-2-βουτανόνη.



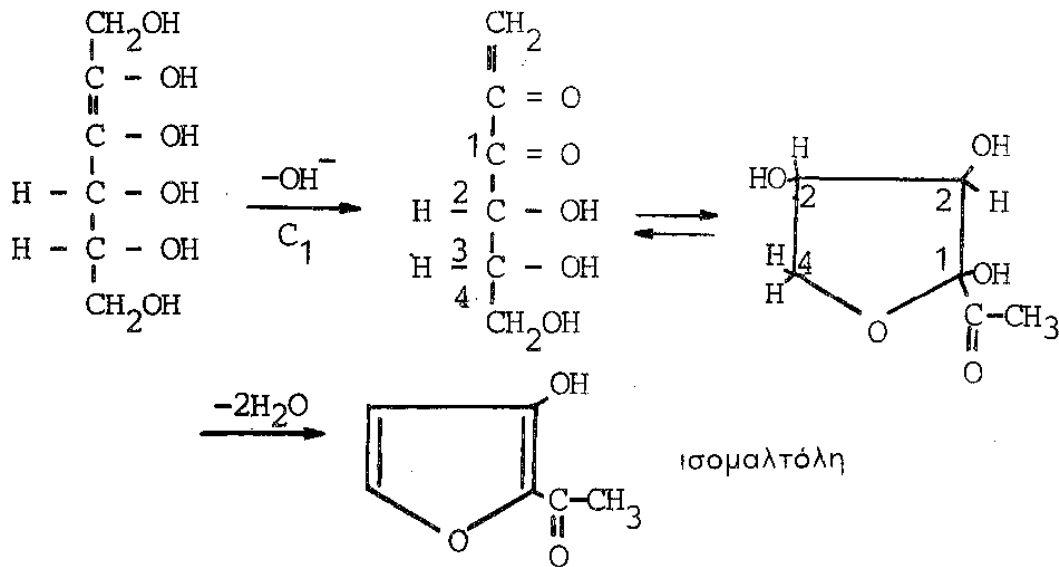
- Όξινο περιβάλλον. Η ενολοποίηση είναι αργή, η αφυδάτωση γρήγορη και τα προϊόντα αφυδάτωσης λίγα.



R = - H 2-φουρφουράλη

R = - CH<sub>2</sub>OH 5-υδροξυμεθυλο-φουρφουράλη

- Αλκαλικό περιβάλλον. Ενολοποίηση γρήγορη, αφυδάτωση αργή, επηρεάζεται από την οξείδωση και τα προϊόντα αφυδάτωσης πολλά. Ακετόλη ( $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{OH}$ ), ακετοΐνη ( $\text{CH}_3\text{-CO-CH(OH)-CH}_3$ ), διακετύλιο ( $\text{CH}_3\text{-CO-CO-CH}_3$ ), 1 & 4-υδροξυβουτανόλες, γ-βουτυρολακτόνη, ισομαλτόλη, γαλακτικό, πυροσταφυλικό, προπιονικό και οξικό οξύ.



### ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΜΑΥΡΩΣΗΣ (browning reactions)

Οι αντιδράσεις αυτές είναι μέρος της διαδικασίας αποικοδόμησης στα φυτικά προϊόντα της φύσης. Εάν τα υποστρώματα δεν έχουν νερό τα προϊόντα τους οξειδώνονται ή αφυδατώνονται προς σχηματισμό δραστικών ενδιάμεσων προϊόντων. Στη συνέχεια πολυμερίζονται δίνοντας ενώσεις σκούρου χρώματος (αμαύρωση).

Η κατάταξη αυτών των αντιδράσεων γίνεται είτε με βάση τις αντιδράσεις των αρχικών σταδίων είτε με βάση με τον καταλύτη που συμμετέχει στις αντιδράσεις (ενζυματική ή μη αμαύρωση). Στη συνέχεια γίνεται αναφορά στην πρώτη περίπτωση.

#### Οξειδωτική αμαύρωση

Αυτές οι αντιδράσεις περιλαμβάνουν τη δράση των οξειδασών (λιποξειδάση, κατεχολοξειδάση). Στα πρώτα στάδια μετατρέπονται οι φαινόλες, ενοδιόλες και τα συζυγή διένια σε δραστικές καρβονυλικές ενώσεις. Οι αντιδράσεις που ακολουθούν δεν είναι ενζυματικές.

#### Μη οξειδωτική αμαύρωση

Αρχικά γίνεται απελευθέρωση αναγόντων σακχάρων (το οποία είναι συζευγμένα) με ενζυματικά ή όχι μέσα. Στη συνέχεια τα ανάγοντα σάκχαρα μέσω ταυτομερισμού, ενολοποίησης ή αφυδάτωσης διασπώνται διασπώνται απουσία  $\text{O}_2$  δίνοντας πολύ δραστικά ενδιάμεσα προϊόντα (υδροξυ-καρβονυλικές, α-δικαρβονυλικές, α, β-ακόρεστες καρβονυλικές ενώσεις. Στη συνέχεια τα ανωτέρω σχηματίζουν πολυμερή σκούρου χρώματος με χαρακτηριστική γεύση. Η παρουσία αμινομάδων από τα αμινοξέα των πρωτεϊνών επιταχύνει την αμαύρωση.

## Καραμελοποίηση

Η καραμελλοποίηση γίνεται μετά από θερμική κατεργασία και περιλαμβάνει (α) Ισομερίωση αλδοζών προς κετόζες, (β) Ισορροπία ανομερών και κυκλικών δομών, (γ) Ενδομοριακή και διαμοριακή συμπύκνωση, (δ) Αφυδάτωση, (ε) Αποικοδόμηση, (στ) Αμαύρωση.

Κατά την καραμελλοποίηση παράγεται μεγάλο πλήθος ενώσεων οι οποίες χαρακτηριστικής γεύσης και χρώματος. Π.χ. Σακχαρόζη (πυκνά διαλύματα) σε υψηλή θερμοκρασία δίνει caramelans ( $C_{24}H_{36}O_{18}$ ), caramelens ( $C_{36}H_{50}O_{25}$ ) & caramelins ( $C_{125}H_{188}O_{80}$ ), καθώς και διακετύλιο (χαρακτηριστικό άρωμα καραμέλας). Η χρήση κατάλληλου ρυθμιστικού διαλύματος υποβοηθά τις αντιδράσεις διάσπασης των σακχάρων

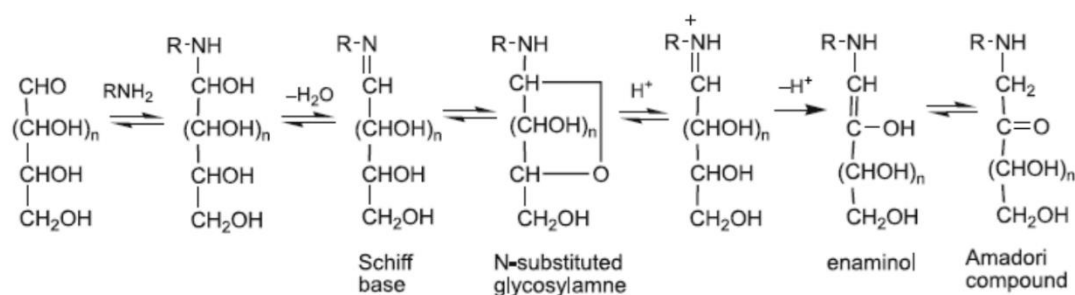
Π.χ. Καραμελόχρωμα (τύπου cola): Σιρόπι από γλυκόζη κατεργάζεται με αραιό  $H_2SO_4$ . Ακολουθεί εξουδετέρωση με αμμωνία και θερμαίνεται παρουσία  $SO_3^{2-}$ . Το σάκχαρο αφυδατώνεται και πολυμερίζεται προς σχηματισμό υδατοδιαλυτών κolloειδών μακρομορίων που περιέχουν ανιονικές ομάδες  $SO_3^{2-}$ . Λόγω της παρουσίας  $SO_3^{2-}$  το ισηλεκτρικό pH των κolloειδών είναι χαμηλότερο του pH αναψυκτικού και έτσι διατηρείται το χρώμα του αναψυκτικού.

## Αντίδραση σακχάρων-αμινών (αντίδραση Maillard)

Αυτή η αντίδραση είναι ένα σύνολο πολύπλοκων αντιδράσεων. Ουσιαστικά γίνεται συμπύκνωση αναγόντων σακχάρων με αμινοξέα ή πεπτίδια απουσία καταλύτη κατά τη θέρμανση ή/και αφυδάτωση του τροφίμου.

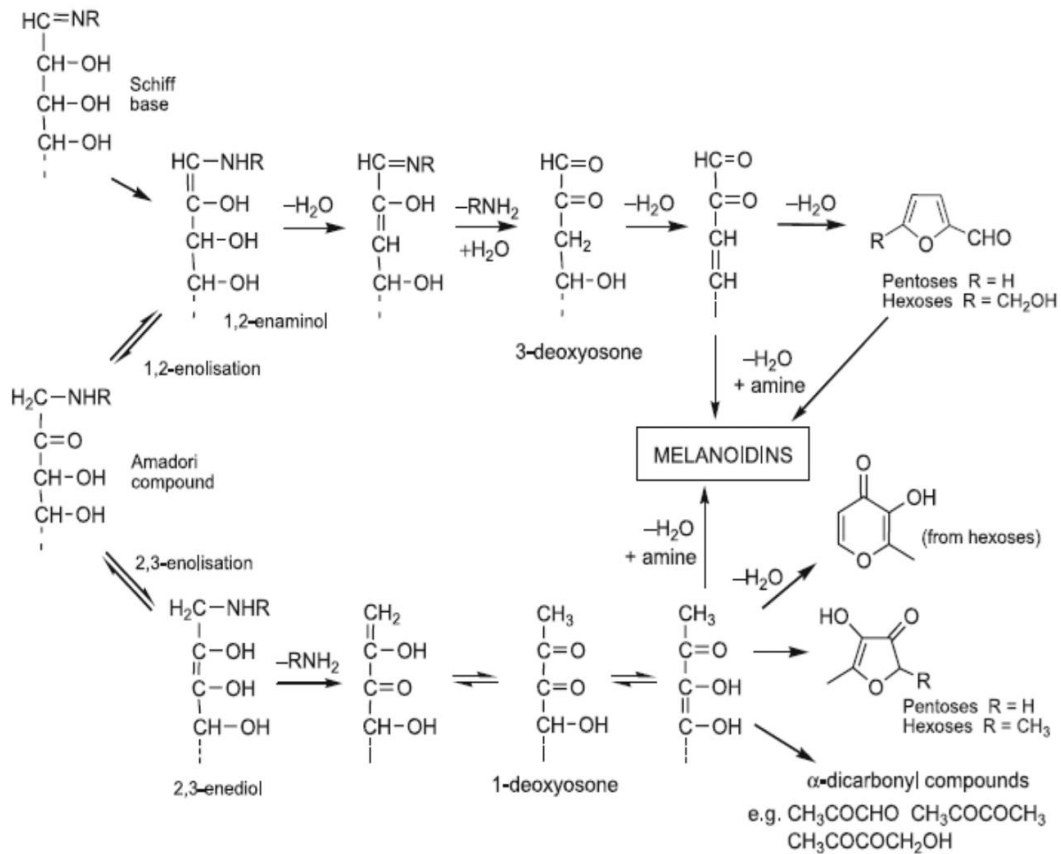
Στο **πρώτο στάδιο** φίνετι συμπύκνωση, ενολοποίηση και το μετασχηματισμός Amadori. Οι αμινομάδες των πρωτεϊνών και οι καρβονυλομάδες των σακχάρων ενώνονται με αναλογία 1:1. Δημιουργείται μία βάση Schiff και στη συνέχεια N-υποκατεστημένες γλυκοζαμίνες.

- Στην περίπτωση του σακχάρου αλδόζη (αραβινόζη, γλυκεριναλδεΐδη, γλυκόζη, ερυθρόζη, μαννόζη, ξυλόζη και ριβόζη) σχηματίζεται N-γλυκοζαμίνη, η οποία μετασχηματίζεται (καταλύεται από οξύ) στην ονομαζόμενη ένωση Amadori (ή ένωση Heyns εάν το ανάγον σάκχαρο είναι μία κετόζη δηλαδή φρουκτόζη).



Τα ενδιάμεσα στάδια ξεκινά από την ένωση Amadori/Heyns οδηγώντας σε θραυσματοποίηση των σακχάρων και απελευθέρωση αμινοξέος.

Τα προϊόντα Amadori και Heyns είναι ασταθή σε θερμοκρασία δωματίου. Έχουν διάφορα ταυτομερή τα οποία υφίστανται ενολοποίηση, απαμίνωση, αφυδάτωση και διάσπαση και δίνουν διάφορα προϊόντα που περιέχουν μία ή περισσότερες καρβονυλομάδες, φουρφουράλες, φουρανόνες και πυρανόνες.

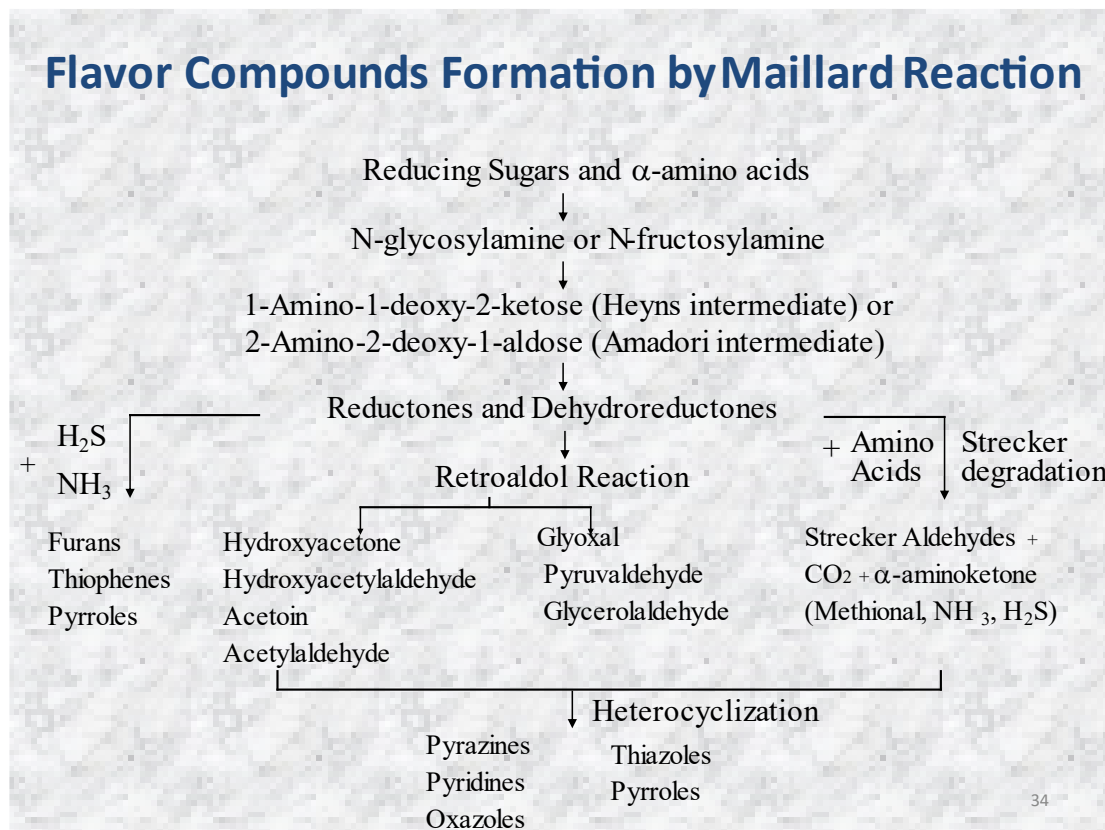
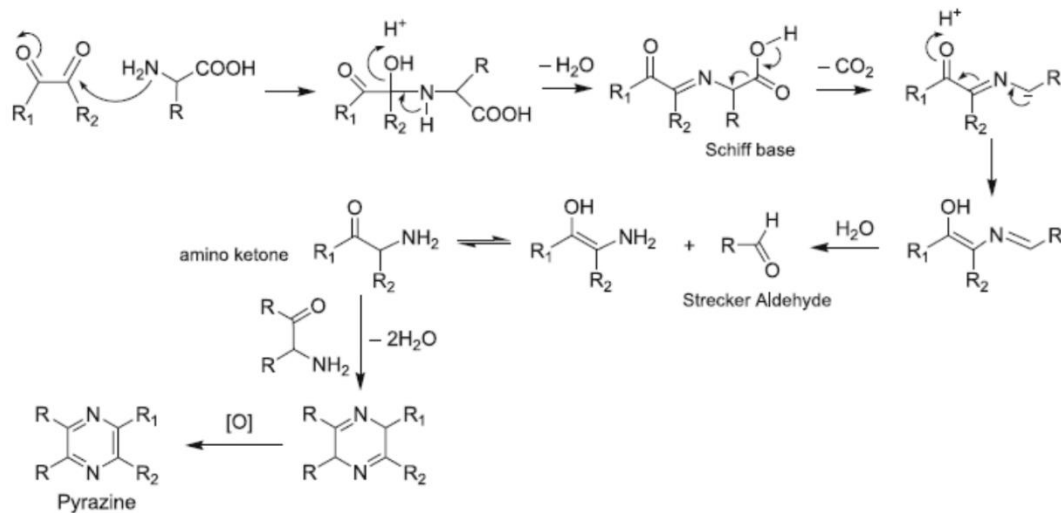


Το **τελικό στάδιο** οδηγεί σε αντιδράσεις αφυδάτωσης, θραυσματοποίησης, κυκλοποίησης και πολυμερισμού στις οποίες συμμετέχουν οι αμινομάδες εκ νέου. Οι καρβονυλικές ενώσεις αντιδρούν μεταξύ τους, με αμινομάδες και με τα προϊόντα διάσπασης των αμινοξέων (H<sub>2</sub>S και NH<sub>3</sub>). Σχηματίζονται ετεροκυκλικές ενώσεις όπως πυραζίνες, πυρρόλες, φουράνια, οξαζόλες, θειοζόλες και θειοφαίνια.

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι οι αντιδράσεις αποικοδόμησης σακχάρων απουσία αμινομάδων (καραμελοποίηση) οδηγεί σε παρόμοια προϊόντα.

Τα προϊόντα των αρχικών και ενδιάμεσων σταδίων της αντίδρασης Maillard είναι άχρωμα ή απαλού κίτρινου χρώματος, ενώ στο τελικό στάδιο όπου πραγματοποιείται συμπύκνωση μεταξύ καρβονυλίων (αλδεΐδες) και αμινών και σχηματίζονται προϊόντα υψηλού μοριακού βάρους, έγχρωμα και γνωστά ως μελανοϊδίνες. Αυτές περιέχουν ετεροκυκλικούς δακτυλίους, όπως πυρόλες, πυριδίνες και ιμιδιαζόλες.

Για τον σχηματισμό αρώματος είναι μεγάλης σημασίας η αποικοδόμηση κατά Strecker, κατά την οποία τα αμινοξέα αποικοδομούνται από τις δικαρβονυλικές ενώσεις που σχηματίζονται κατά την αντίδραση Maillard, οδηγώντας σε απαμίνωση και αποκαρβοξυλίωση του αμινοξέος.



Αναστολή της αντίδρασης Maillard επιτυγχάνεται με διατήρηση του pH κάτω από το ισοηλεκτρικό σημείο των αμινοξέων οπότε έχουν μειωμένη τάση για αντίδραση. Η διατήρηση της θερμοκρασίας σε χαμηλά επίπεδα και η προσθήκη νερού αυξάνει τις αποστάσεις μεταξύ των αντιδρώντων σωμάτων.

## ΜΟΝΟΣΑΚΧΑΡΙΤΕΣ

**Τριόζες.** Η γλυκεριναλδεΐδη (D- & L-) και η διϋδροξυακετόνη δεν απαντούν σε ελεύθερη κατάσταση, οι φωσφορικοί εστέρες τους έχουν σημασία στην ανταλλαγή των υδατανθράκων στο μυϊκό σύστημα.

**Τετρόζες.** Ερυθρόζη (D- & L-) και θρεόζη (D- & L-) δεν απαντούν στη φύση.

**Πεντόζες.** Απαντούν στη φύση με τη μορφή πολυσακχαρίτων (πεντοζάνες) οι οποίες στα φυτά δρουν ως αποταμιευτικές ή στηρικτικές ύλες. Η υδρόλυσή τους με οξέα δίνουν πεντόζες: L-(+) αραβινόζη (αραβικό κόμμα), L-(+) ξυλόζη (ξύλα), D-(-) ριβόζη (νουκλεϊνικά οξέα), D-(+) ραμνόζη (γλυκοζίτες).

Ανάγουν το φελλίγγειο υγρό, στρέφουν το επίπεδο του πολωμένου φωτός. Κατά τη θέρμανση παρουσία  $H_2SO_4$  ή  $HCl$  δίνουν φουρφουράλη.

Δεν ζυμώνονται από τους ζυμομύκητες.

**Εξόζες.** Έχουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον από όλους τους μονοσακχαρίτες. Οι σπουδαιότεροι είναι :

**Γλυκόζη** ή δεξτρόζη ή σταφυλοσάκχαρο. Βρίσκεται στα φρούτα και μέλι. Επίσης απαντά ενωμένη στα καλαμοσάκχαρο, άμυλο, κυτταρίνη κτλ.

Η γλυκόζη είναι λευκό στερεό σώμα με σημείο τήξης  $146^\circ C$ , περιέχει αλδεϋδομάδα και έχει μοριακό τύπο  $C_6H_{12}O_6$ . Συμπεριφέρεται ως αλδεΐδη έτσι οξειδώνεται στο αντίστοιχο οξύ. Είναι ανάγον σάκχαρο.

Με αναγωγή της αλδεϋδικής ομάδας μετατρέπεται σε εξασθενή αλκοόλη (σορβίτης).

Η οξείδωση της πρωτοταγούς αλκοολικής ομάδας τη μετατρέπει σε γλυκουρονικό οξύ.

Η οξείδωση της αλδεϋδικής ομάδας σε γλυκονικό οξύ και η οξείδωση των 2 ακραίων ομάδων σε σακχαρικό οξύ (διβασικό οξύ).

Η γλυκόζη είναι λιγότερο γλυκιά από τη σακχαρόζη.

**Φρουκτόζη** ή λαιβουλόζη ή οπωροσάκχαρο. Είναι κετεξόζη και απαντάται στους γλυκείς καρπούς (οπώρες), στο μέλι κ.α. Είναι συστατικό του καλαμοσάκχαρου και ο οικοδομικός λίθος της ινουλίνης (πολυσακχαρίτης).

Είναι στερεό με σημείο τήξης  $100^\circ C$ . Το υδατικό διάλυμά της είναι αριστερόστροφο και εμφανίζει το φαινόμενο του πολυστροφισμού. Μετατρέπεται εύκολα σε γλυκόζη στον οργανισμό.

**Γαλακτόζη.** Αλδοεξόζη και ενωμένη με την γλυκόζη δίνει τον δισακχαρίτη λακτόζη. Είναι στερεό με σημείο τήξης  $164^\circ C$ . Παρουσιάζει το φαινόμενο του πολυστροφισμού.

**Μαννόζη.** Αλδοεξόζη και ενωμένο με τη γλυκόζη απαντάται στις μαννάνες (πολυσακχαρίτες). Με αναγωγή δίνει τη μαννιτόλη. Ζυμώνεται από τους ζυμομύκητες.

## ΔΙΣΑΚΧΑΡΙΤΕΣ

Όσον αφορά στη διαλυτότητα, τη γλυκιά γεύση και τη χημική συμπεριφορά μοιάζουν με τους μονοσακχαρίτες.

Προκύπτουν από την ένωση 2 μορίων είτε του ίδιου μονοσακχαρίτη είτε διαφορετικών (αφαίρεση ενός μορίου  $H_2O$ ).

Για τις κυκλικές μορφές τους το ακεταλικό υδροξύλιο του ενός μονοσακχαρίτη επιδρά είτε στο ακεταλικό υδροξύλιο (π.χ. καλαμοσάκχαρο) είτε στο αλκοολικό υδροξύλιο (π.χ. μαλτόζη, λακτόζη) του άλλου μονοσακχαρίτη. Οι δισακχαρίτες που προκύπτουν με τους δύο ανωτέρω τρόπους έχουν άλλη συμπεριφορά έναντι των οξειδωτικών μέσων.

Π.χ. Το καλαμοσάκχαρο δεν ανάγει το φελίγγειο υγρό, ενώ η μαλτόζη και η λακτόζη το ανάγουν, όπως οι μονοσακχαρίτες, όμως η αναγωγική τους δύναμη είναι μικρότερη. Είναι κρυσταλλικοί, οπτικά ενεργοί, δεν ζυμώνονται απευθείας αλλά μετά από υδρόλυση με οξέα ή ορισμένα ένζυμα.

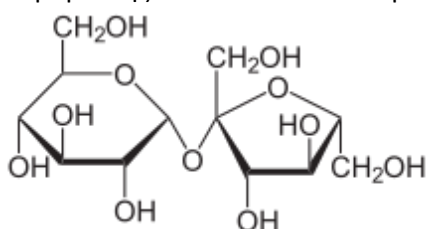
- **Σακχαρόζη ή καλαμοσάκχαρο ή τευτλοσάκχαρο.**

Απαντά σε φυτά (μικρά ποσοστά) αλλά κυρίως στους βλαστούς του σακχαροκάλαμου (~20%) και σακχαρότευτλου (~16%).

Κρυσταλλώνεται σε μεγάλους κρυστάλλους, έχει σημείο τήξης 160°C, διαλυτοποιείται στο νερό, ελάχιστα στην αλκοόλη.

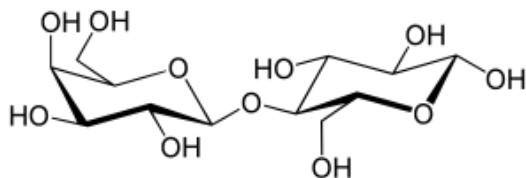
Στρέφει το επίπεδο του πολωμένου φωτός προς τα δεξιά. Υδρολύεται με βρασμό με οξέα ή με ένζυμα (π.χ. ιμβερτάση ή σακχαράση). Η σακχαρόζη δεν ανάγει το φελίγγειο υγρό.

Το μόριό της αποτελείται από α-γλυκόζη και β-φρουκτόζη. Έχει μορφή πυραζόνης.



- **Λακτόζη ή γαλακτοσάκχαρο.**

Απαντά στο γάλα των θηλαστικών και ανθρώπου. Είναι ανάγον δισακχαρίτης και κατά την υδρόλυσή του δίνει γλυκόζη και γαλακτόζη (π.χ. γάλα ελεύθερο από λακτόζη). Οι λακτάσες, οι οποίες βρίσκονται στο εντερικό υγρό νεαρών θηλαστικών, τη διασπούν.



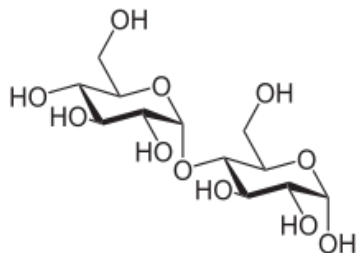
- **Μαλτόζη ή μαλτοσάκχαρο.**

Λαμβάνεται από την υδρόλυση του αμύλου με το ένζυμο διαστάση. Η διαστάση βρίσκεται κατά κύριο λόγο στο εκβλαστημένο κριθάρι – βύνη). Ανάλογη δράση έχει και το ένζυμο πτυαλίνη.

Στο μόριο της μαλτόζης δύο μόρια γλυκόζης ενώνονται (το ένα στον άνθρακα θέσης 1 και το δεύτερο στον άνθρακα θέσης 4).

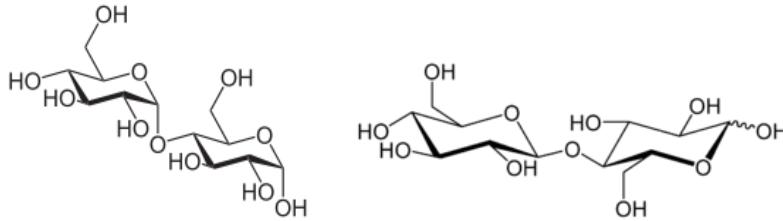
Η μαλτόζη είναι α-4-γλυκοζιτογλυκόζη και η ένωση 2 μορίων μαλτόζης διασπάται μόνο από α-γλυκοζιτάσες (π.χ. μαλτάση η οποία βρίσκεται στο παγκρεατικό και εντερικό υγρό).

Είναι ευδιάλυτη στο νερό και ανάγει το φελίγγειο υγρό.



- **Κελλοβιόζη.**

Είναι δισακχαρίτης Ισομερής με τη μαλτόζη με τη διαφορά ότι έχει β-γλυκοζιτωειδή διάταξη των μορίων της γλυκόζης ενώ η μαλτόζη έχει α-γλυκοζιτωειδή διάταξη. Δεν έχει γλυκιά γεύση. Αποτελεί οικοδομικό λίθο της κυτταρίνης από την οποία λαμβάνεται με υδρόλυση.



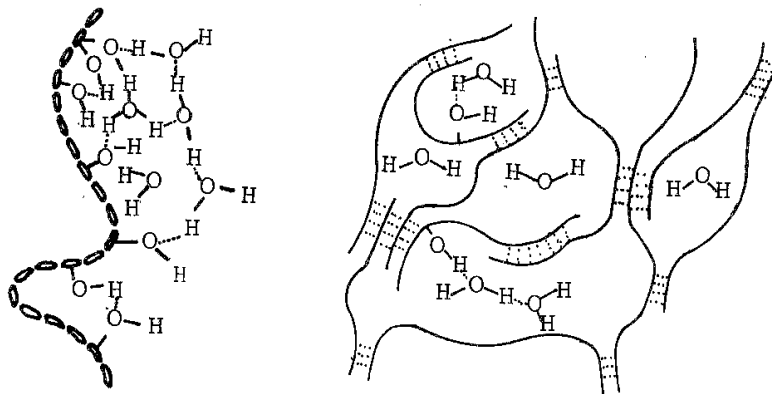
### ΠΟΛΥΣΑΚΧΑΡΙΤΕΣ

Οι κυριότερες ιδιότητες των πολυσακχαριτών είναι:

- **Αλληλεπίδραση νερού-πολυσακχαριτών**

Οι πολυσακχαρίτες είναι γενικά υδρόφιλες ενώσεις. Αποτελούνται από σάκχαρα τα οποία έχουν την ικανότητα προσρόφησης νερού (δεσμοί υδρογόνου). Το ποσό του απορροφούμενου νερού εξαρτάται από την καθαρότητα, την κρυσταλλική τους δομή και την τάση τους να σχηματίζουν σταθερά κρυσταλλικά υδρίδια.

Κατά την πρόσληψη νερού στην επιφάνειά τους προκαλείται διάλυση του κρυστάλλου και επίτευξη ισορροπίας μεταξύ της κυκλικής και άκυκλης δομής του σακχάρου. Το νερό σχηματίζει υδρογονοδεσμούς με τα υδροξύλια των σακχάρων. Έτσι στρώματα H<sub>2</sub>O που βρίσκονται κοντά στα -OH των πολυσακχαριτών δημιουργούν τρισδιάστατο πλέγμα. Σχηματίζεται αιώρημα των πολυσακχαριτών το νερό. Με προσθήκη αλκάλων γίνεται διάσπαση των ανωτέρω δεσμών και διαλυτοποιείται ο πολυσακχαρίτης. Εάν αρκετά μόρια πολυσακχαριτών συνενωθούν μεταξύ τους δημιουργείται ένα τρισδιάστατο πλέγμα που παγιδεύει μεγάλο ποσοστό νερού. Αποτέλεσμα αυτής της απορρόφησης είναι η δημιουργία πηκτής.



Η υγροσκοπικότητα των πολυσακχαριτών, δεξτρινών και μιγμάτων τους παίζει σημαντικό ρόλο στην εμφάνιση γλυκισμάτων και της μαρέγκας για την αποφυγή της τάσης συγκόλλησης.

Η μαλτόζη και λακτόζη προσλαμβάνουν λιγότερη υγρασία από τα υπόλοιπα σάκχαρα. Αντίθετα πολύ υγροσκοπικά σάκχαρα, όπως το ιμπερτοσάκχαρο, βοηθούν στη συγκράτηση υγρασίας, τα οποία καθίστανται εύθραυστα. Στην περίπτωση αυτή η μαλτόζη και η λακτόζη δρουν ως πλαστικοποιητές και αποφεύγεται η κρυστάλλωση.

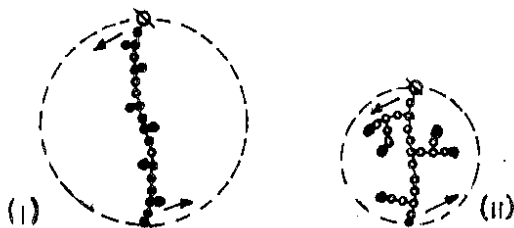


- **Ιξώδες**

Τα μόρια των πολυσακχαριτών σε υδατικό διάλυμα καταλαμβάνουν σχεδόν σφαιρικό χώρο (I). Αυτές οι «σφαίρες» αλληλοσυγκρούονται με αποτέλεσμα την αύξηση του ιξώδους του διαλύματος.

Οι διακλαδωμένοι πολυσακχαρίτες (II) με το ίδιο μοριακό βάρος καταλαμβάνουν μικρότερο χώρο σε σύγκριση με τους ευθύγραμμους πολυσακχαρίτες κι έτσι είναι μικρότερο το ιξώδες του διαλύματος.

Από την άλλη πλευρά οι διακλαδώσεις (μικρές ή μεγάλες) παρεμποδίζουν την προσέγγιση των μακρομορίων κι έτσι αποφεύγεται ο σχηματισμός πηκτής.



Οι ιδιότητές τους σε διάλυμα επηρεάζουν το MB και η ύπαρξη όξινων υποκαταστατών.

- **Μοριακό βάρος**

Η αύξηση του MB οδηγεί σε αύξηση ιξώδους του διαλύματος και κατά συνέπεια σε αύξηση της ικανότητας σχηματισμού πηκτής.

- **Όξινοι πολυσακχαρίτες**

Η ύπαρξη όξινων υποκαταστατών π.χ.  $-\text{COOH}$  σε  $\text{pH} \leq 3$  σχηματίζουν ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου (I) και οδηγείται σε σχηματισμό πηκτής ή/και καταβύθιση.

Σε ουδέτερο pH (II) οι καρβοξυλομάδες είναι ιονισμένες και με προσθήκη πολυσθενών κατιόντων (π.χ.  $\text{Ca}^{2+}$ ) σχηματίζονται ενδομοριακοί ιοντικοί και ημιπολικό δεσμοί με παρόμοια με τα ανωτέρω αποτελέσματα.



- **Αλληλεπίδραση πολυσακχαριτών – διαλυτών**

Κατά την απομάκρυνση νερού οι υδροξυλομάδες των σακχάρων σχηματίζουν διαμοριακούς υδρογονοδεσμούς οι οποίοι οδηγούν στην κρυστάλλωση (απουσία πολικού διαλύτη).

Η παρουσία πολικών μορίων (αλκοόλη, ακετόνη ή εστέρες) αυτές οι ενώσεις δεσμεύονται στο πλέγμα των πολυσακχαριτών και παρεμποδίζουν την κρυστάλλωση.

Διαφορές από τα σάκχαρα:

(1) Δεν κρυσταλλώνονται, (2) δεν διαλύονται στο νερό, (3) είναι άγευστοι, (4) μη αναγωγικές ιδιότητες, (5) δεν ζυμώνονται άμεσα από τους ζυμομύκητες.

Οι κυριότεροι πολυσακχαρίτες είναι:

### A) κυτταρίνη ή κελλουλόζη

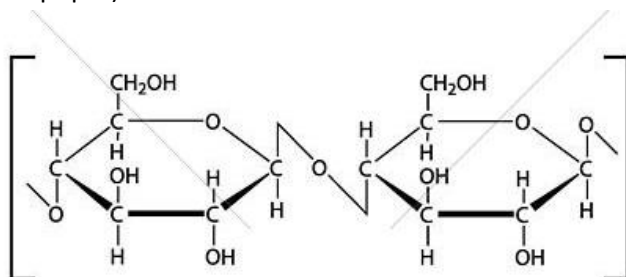
Είναι το κύριο συστατικό των κυτταρικών τοιχωμάτων των φυτών. Το ξύλο και ο φελλός είναι πολυπλοκότερα προϊόντα τροποποιημένης κυτταρίνης. Το δηθητικό χαρτί και το βαμβάκι αποτελούνται από καθαρή κυτταρίνη.

Δεν μπορεί να αφομοιωθεί από τον άνθρωπο και αρκετά ζώα (σαρκοβόρα) γιατί τα ένζυμα του στομαχίου τους δεν μπορούν να διασπάσουν τους β-1,4 γλυκοζιτικούς δεσμούς οι οποίοι ενώνουν τα μόρια της γλυκόζης στο μόριό της. Επομένως δεν έχει θρεπτική αξία, όμως είναι χρήσιμη για την κανονική λειτουργία του εντέρου.

Κατά την επεξεργασία τροφίμων ένα μεγάλο μέρος της απομακρύνεται π.χ. ο φλοιός των δημητριακών.

Τα μηρυκαστικά (π.χ. αγελάδες) λόγω του δεύτερου στομάχου που περιέχει μικροοργανισμούς οι οποίοι παράγουν ένζυμα ικανά να υδρολύσουν την κυτταρίνη προς γλυκόζη.

Η κυτταρίνη  $(C_6H_{10}O_5)_n$  έχει δομικό λίθο τη β-γλυκόζη (το μακρομόριό της περιέχει περίπου 6.000 μόρια).



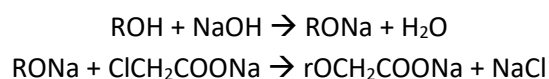
Δίνει διάφορα προϊόντα λόγω των ελεύθερων υδροξυλομάδων. Π.χ. εστέρες με  $HNO_3$  (νιτρογλυκερίνη), τα παράγωγα με  $CS_2$  (βισκόζη) προϊόντα τεχνητού μεταξιού

### B) Τροποποιημένη κυτταρίνη

Με υδρόλυση της κυτταρίνης υπό πολύ αυστηρά καθορισμένες συνθήκες διαχωρίζεται το άμορφο από το κρυσταλλικό κλάσμα της. Το κρυσταλλικό διαλύεται σε αραιό αλκαλικό διάλυμα όχι σε αραιό οξύ.

Η κρυσταλλική μορφή συνεισφέρει στον όγκο στα τρόφιμα χωρίς να συνεισφέρει στις θερμίδες.

Το πιο συνηθισμένο παράγωγο της είναι η καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη με επίδραση  $NaOH$  και στη συνέχεια με αντίδραση με  $ClCH_2COONa$ . Μία καρβοξυλομέθυλο ομάδα τοποθετείται σε κάθε μόριο γλυκόζης.



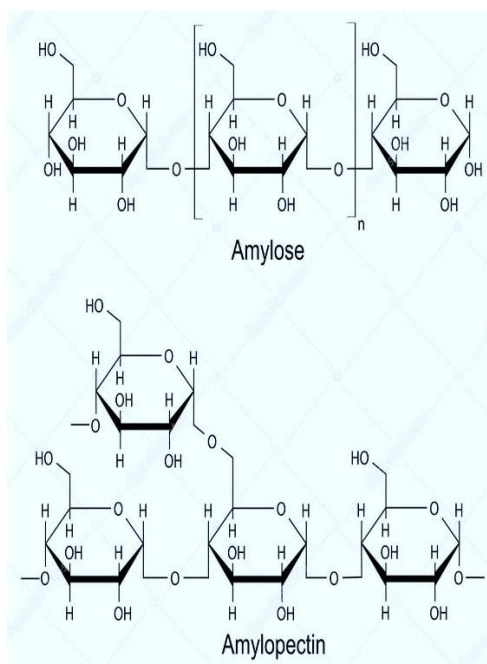
Η κυριότερη εφαρμογή της είναι στα παγωτά, η προθήκη της οποίας ελαττώνει την κινητικότητα του περιεχομένου νερού κι έτσι βελτιώνεται η υφή τους προϊόντος.

### Γ) Άμυλο

Είναι η αποταμιευτική ύλη των περισσότερων φυτών και πολύτιμο συστατικό τροφίμων (π.χ. σιτάρι, βρώμη, καλαμπόκι 65-70%, ρύζι 80%, όσπρια 50-60%, πατάτες 16-20%).

Σε κάθε φυτικό είδος βρίσκεται με διαφορετική μορφή αμυλόκοκκων ορατών με απλό μικροσκόπιο. Το σχήμα και το μέγεθος των αμυλόκοκκων μπορεί να καθορίσει την προέλευσή του.

Το άμυλο αποτελείται από δύο συστατικά, αμυλόζη (20%), αμυλοπηκτίνη (80%). Και τα δύο έχουν δομικό υλικό την α-γλυκόζη και διαφέρουν ως προς την σύνταξη και το μοριακό βάρος. Στην αμυλόζη τα μόρια της γλυκόζης συνδέονται γραμμικά ενώ στην αμυλοπηκτίνη διακλαδίζονται.



**Αμυλόζη:** τα μόρια της γλυκόζης συνδέονται μεταξύ τους με α-(1-4) γλυκοζιτικούς δεσμούς, και το μοριακό της βάρος κυμαίνεται μεταξύ 10.000 και 50.000. Δίνει κυανή χρώση με ιώδιο, διαχωρίζεται από την αμυλοπηκτίνη με επεξεργασία με βουτυλική αλκοόλη. Το ένζυμο β-αμυλάση, που απαντάται στα δημητριακά, υδρολύει την αμυλόζη σχεδόν πλήρως σε μαλτόζη.

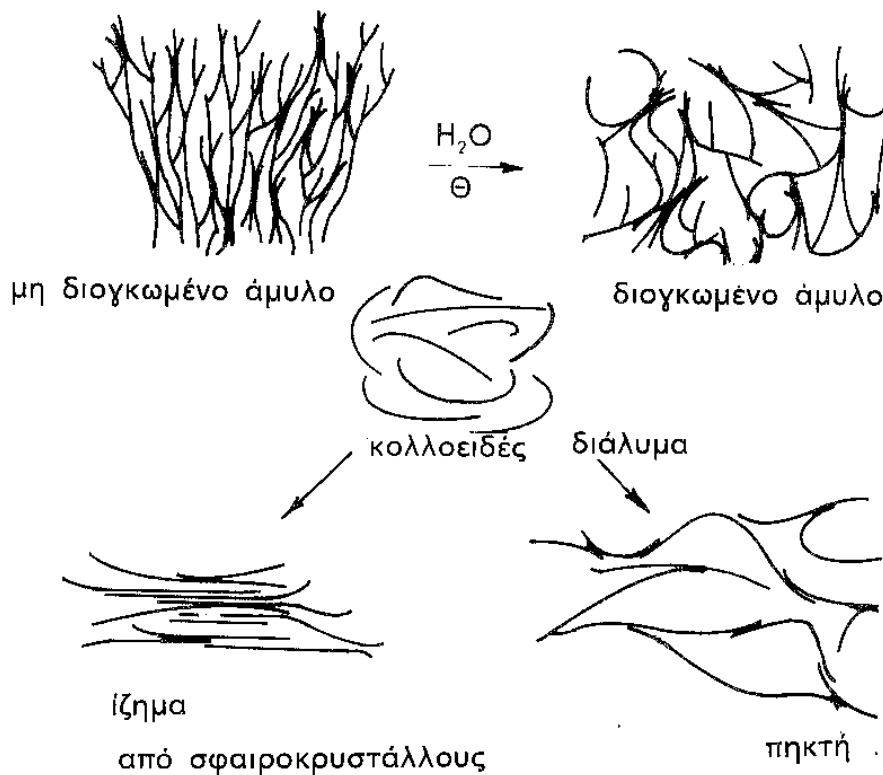
**Αμυλοπηκτίνη:** τα μόρια της γλυκόζης συνδέονται μεταξύ τους με α-(1-4) και α(1-6) γλυκοζιτικούς δεσμούς και το μοριακό βάρος κυμαίνεται μεταξύ 50.000- και 300.000. Δίνει λαστανή χρώση με I<sub>2</sub> και με την επίδραση της β-αμυλάσης μόνο το 1/2 μετατρέπεται σε μαλτόζη και το υπόλοιπο (1/2) σε δεξτρίνη.

Δεν διαλύεται σε κρύο νερό, ενώ στο θερμό διογκώνεται και σχηματίζει κολλοειδές διάλυμα το οποίο κατά την ψύξη στερεοποιείται και σχηματίζει την αμυλόκολλα. Οι υδρόφιλες ομάδες του αμύλου δεσμεύουν H<sub>2</sub>O χωρίς μεταβολή της δομής του πλέγματος του αμύλου, δηλ. παραμένει αδιάλυτο. Το δεσμευμένο ποσό νερού μπορεί να φτάσει έως το 30% του βάρους του. Με θέρμανση αυτού του διαλύματος διευκολύνεται η διάσπαση των διαμοριακών δεσμών -H, το τελευταίο διογκώνεται και σχηματίζεται κολλοειδές διάλυμα. Η θερμοκρασία στην οποία οι αμυλόκοκκοι αρχίζουν να διογκώνονται αισθητά καλείται **θερμοκρασία ζελατινοποίησης** (66-72°C ανάλογα με το μέγεθος των κόκκων).

Καθώς συνεχίζεται η αύξηση της θερμοκρασίας του κολλοειδούς συνεχίζονται οι αμυλόκοκκοι συνεχίζουν να διογκώνονται με αποτέλεσμα να αυξάνεται το ιξώδες του διαλύματος (συγκρούσεις μεταξύ των αμυλόκοκκων). Εάν σε αυτή την κατάσταση το διάλυμα αναθεωρηθεί η διογκωμένη δομή σπάει και το ιξώδες ελαττώνεται σημαντικά. Στη συνέχεια υπάρχουν 2 περιπτώσεις:

- Εάν το διάλυμα ψυχθεί γρήγορα το διάλυμα σχηματίζονται νέοι διαμοριακοί δεσμοί –H με αποτέλεσμα να σχηματίζεται πηκτή.
- Εάν το διάλυμα ψυχθεί αργά σχηματίζεται ίζημα από σφαιρικούς κρυστάλλους, Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται επαναβάθμιση του αμύλου (εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το μέγεθος κόκκων).

Το άμυλο καλαμποκιού (400 μόρια γλυκόζης) έχει μεγαλύτερη τάση για επαναβάθμιση σε σύγκριση με αυτό της πατάτας (2000 μόρια γλυκόζης). Στην επαναβάθμιση του αμύλου οφείλεται η χαρακτηριστική υφή του μπαγιάτικου ψωμιού.



Στις εφαρμογές στα τρόφιμα χρησιμοποιούνται οι εξής μορφές αμύλου:

- (1) **Φυσικό ή μη τροποποιημένο άμυλο**
- (2) **Τροποποιημένο άμυλο (χημική ή ενζυματική δράση στο άμυλο)**

Συγκεκριμένα τα είδη του τροποποιημένου αμύλου είναι:

- (i) Προζελατινοποιημένο άμυλο. Είναι το άμυλο που έχει υποστεί θερμική κατεργασία και ψύξη, το οποίο σε ψυχρό νερό σχηματίζει σταθερό κολλοειδές διάλυμα.
- (ii) Τροποποιημένο άμυλο με οξύ. Διατήρηση του φυσικού αμύλου σε όξινο περιβάλλον και σε θερμοκρασία χαμηλότερη αυτής της ζελατινοποίησης. Υδρολύονται αρκετά μόρια αμύλου και εάν στη συνέχεια θερμανθεί προκαλείται αποικοδόμηση του αμύλου ενώ παράλληλα αποφεύγεται η αύξηση του ιξώδους που παρατηρείται στο φυσικό άμυλο.

#### **Δ) Δεξτρίνες**

Είναι ενδιάμεσα προϊόντα διάσπασης του αμύλου κατά την επίδραση οξέων μεταξύ αμύλου και μαλτόζης. Δεν έχουν καθορισμένη σύσταση. Με πλήρη υδρόλυση των δεξτρινών λαμβάνεται γλυκόζη. Δεν έχουν γλυκιά γεύση, δεν ανάγουν το φερίγγειο υγρό και δεν ζυμώνονται.

Κατά την υδρόλυση του αμύλου στην αρχή σχηματίζεται διαλυτό άμυλο που δίνει κυανή χροιά με  $I_2$ . Με περαιτέρω υδρόλυση λαμβάνονται ερυθροδεξτρίνες (με  $I_2$  δίνουν κόκκινο χρώμα). Στη συνέχεια σχηματίζονται αхроοδεξτρίνες (δεν δίνουν χρώμα με  $I_2$ ). Επόμενο προϊόν είναι η μαλτόζη και τελικά γλυκόζη.

Οι διάφοροι βαθμοί υδρόλυσης βαίνουν παράλληλα χωρίς να λαμβάνονται διαφορετικά σώματα.

Γλυκόζη εμπορίου. Υδρόλυση αμύλου καλαμποκιού με αραιό HCl υπό πίεση. Περιέχει γλυκόζη και μαλτόζη (35%), δεξτρίνες και υδατάνθρακες (47%) και νερό 18%.

#### **Ε) Γλυκογόνο ή ζωικό άμυλο**

Απαντά στο συκώτι και τους ζωικούς ιστούς ως αποταμιευτικός υδατάνθρακας. Το γλυκογόνο με υδρόλυση δίνει γλυκόζη. Ομοιάζει με το άμυλο και η διαφορά του από αυτό είναι ότι είναι διαλυτό στο νερό και με  $I_2$  δίνει ερυθρωπό χρώμα.

Παίζει σημαντικό ρόλο ρύθμισης του ποσοστού της γλυκόζης στο αίμα έτσι ώστε να παραμένει σταθερό ανεξαρτήτως του ποσού της εισερχόμενης ποσότητας με την τροφή και κατανάλωσης από τους μύες και την παραγωγή θερμότητας.

#### **ΣΤ) Ινουλίνη**

Απαντά ως αποταμιευτική ύλη, αντί του αμύλου, στα υπόγεια τμήματα φυτών. Με υδρόλυση δίνει φρουκτόζη. Στα φυτικά τρόφιμα εκτός από μονο- και πολυσακχαρίτες υπάρχουν πολλές ύλες που με υδρόλυση δίνουν σάκχαρο και άλλες ύλες που δεν είναι υδατάνθρακες (εξοζάνες και πεντοζάνες – ημικυτταρίνες ή ημικελλουλόζες, φυτικά κόμμεα, βλέννες, πηκτινικές ύλες, γλυκοζίτες, σαπωνίνες).

Τα τοιχώματα των κυττάρων εκτός από την κυτταρίνη περιέχουν ημικυτταρίνες και πηκτινικές ουσίες.

#### **Ζ) Ημικυτταρίνες**

Είναι μία ετερογενής ομάδα ενώσεων και το μόριό τους μπορεί να περιέχει οποιοδήποτε αριθμό πεντοζών και εξοζών και σε μερικές περιπτώσεις μόρια γλυκουρονικού οξέος.

Τα ποιοτικά κριτήρια για τη διάκριση μεταξύ κυτταρίνης και ημικυτταρινών είναι:

- Οι ημικυτταρίνες είναι σε μικρότερο βαθμό πολυμερισμένες από την κυτταρίνη (στο μόριό τους περιέχουν λιγότερα μόρια μονοσακχαριτών).
- Οι ημικυτταρίνες είναι περισσότερο διαλυτές στα διαλύματα καυστικών αλκαλίων και υδρολύονται πιο εύκολα με αραιά διαλύματα οξέων σε σχέση με την κυτταρίνη.
- Οι ημικυτταρίνες, σε αντίθεση προς την κυτταρίνη, δεν έχουν ινώδη μορφή.
- Με υδρόλυση η κυτταρίνη δίνει μόνο D-γλυκόζη, ενώ οι ημικυτταρίνες δίνουν κατά κύριο λόγο D-ξυλόζη και άλλους μονοσακχαρίτες.

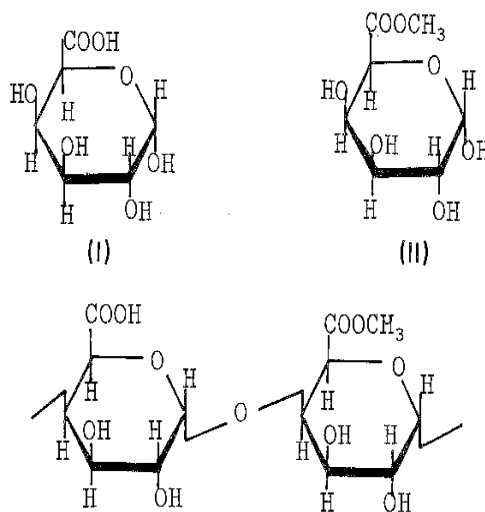
Στις ημικυτταρίνες υπάγονται και τα κόμμεα και οι φυτοβλέννες που έχουν ανάλογη σύνταξη.

- **Κόμμεα.** Αποτελούνται από γαλακτόζη, αραβινόζη, ραμνόζη και γλυκουρονικό οξύ. Με νερό διογκώνονται ή δίνουν κολλοειδή διαλύματα.
- **Φυτοβλέννες.** Αποτελούνται από μόνο- και δι-εστέρες των εξοζών με θειικό οξύ. Έχουν ιδιότητα να διογκώνονται με το νερό και δίνουν βλεννώδη προϊόντα.

#### Η) Πηκτινικές ουσίες

Οι πηκτινικές ουσίες είναι μία μεγάλη ομάδα παραγώγων των πολυσακχαριτών. Είναι πολυμερή γαλακτουρονικού οξέος και του μεθυλεστέρα του. Απαντούν στο κυτταρικό τοίχωμα των άγουρων φρούτων, λιγότερο στα ώριμα και ποτέ στα υπερώριμα, με τη μορφή πρωτοπηκτινών οι οποίες είναι αδιάλυτες στο νερό. Κατά την ωρίμανση των φρούτων μετατρέπονται σε πηκτίνες.

Οι πρωτοπηκτίνες με ήπια υδρόλυση δίνουν πηκτινικά οξέα.



- **Πηκτινικά οξέα:** είναι πολυγλυκουρονικά οξέα (βαθμός πολυμερισμού 100-200) κατά ένα ποσοστό μεθυλιωμένα. Παρέχουν κολλοειδή διαλύματα και σε κατάλληλες συνθήκες με παρουσία οξέων, ζάχαρης και νερού να σχηματίσουν πηκτές. Γενικώς χαρακτηρίζονται ως πηκτές.
- **Πηκτίνες:** Είναι τα διαλυτά στο νερό πηκτινικά οξέα ποικίλου βαθμού μεθυλιωμένα και κατά ένα ποσοστό εξουδετερωμένα και σχηματίζουν υπό κατάλληλες συνθήκες πηκτές με ζάχαρη, νερό και οξέα.
- **Πηκτικά οξέα:** Είναι μη μεθυλιωμένα πολυγλυκουρονικά οξέα τα οποία με νερό σχηματίζουν κολλοειδή διαλύματα, αλλά δεν έχουν πηκτική ικανότητα. Η πηκτική ικανότητα των πολυγλυκουρονικών οξέων εξαρτάται από τον βαθμό μεθυλίωσής τους.

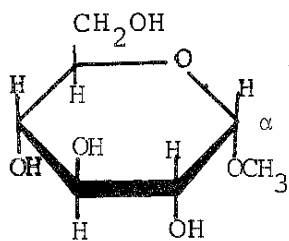
Οι πηκτινικές ουσίες λαμβάνονται με εκχύλιση με αραιά οξέα από τους φλοιούς εσπεριδοειδών ή του πολτού μήλων (υπόλειμμα χυμοποίησης). Λαμβάνονται και από άλλες ύλες μετά από καταβύθιση τους με αλκοόλη.

Στο εμπόριο υπάρχουν συμπυκνωμένα εκχυλίσματα πηκτινικών ουσιών και χρησιμοποιούνται για παρασκευή πηκτών, μαρμελάδων κ.α.

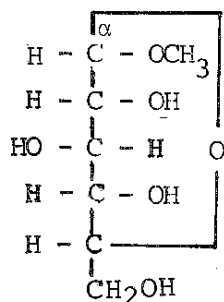
### Θ) Γλυκοζίτες

Είναι προϊόντα συμπύκνωσης αναγόντων σακχάρων με μη σακχαρούχες ενώσεις τις «αγλυκάνες». Βρίσκονται στα φυτικά προϊόντα κυρίως στις ρίζες φυτών και έχουν πικρή γεύση.

Οι Ο-γλυκοζίτες προέρχονται από την απομάκρυνση ενός μορίου H<sub>2</sub>O μεταξύ του -OH γλυκόζης και του -OH μιας αλκοόλης ή φαινόλης).



δομή κατά Haworth

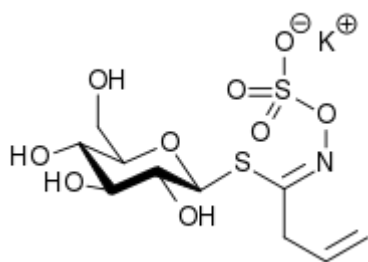


μεθυλο-α-D-γλυκοζίτης

Αν στη θέση της α-γλυκόζης υπάρχει αμινο- ή θειο-ένωση τότε οι παραγόμενοι γλυκοζίτες ονομάζονται Ν-γλυκοζίτες ή S-γλυκοζίτες αντίστοιχα.

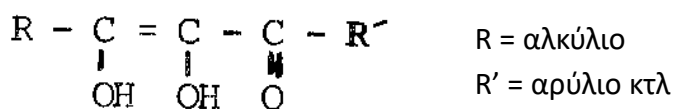
Π.χ. Ν-γλυκοζίτες είναι τα νουκλεοτίδια και τα νουκλεϊνικά οξέα.

S-γλυκοζίτης είναι η σινιγρίνη που απαντάται στο σιναπέλαιο.

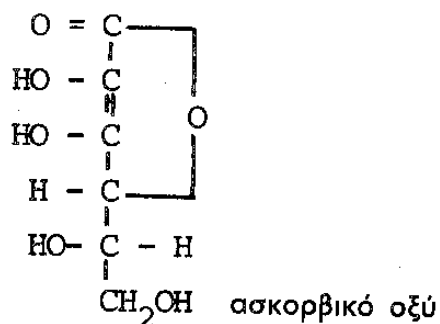


### Ι) Ρεδουκτόνες

Είναι παράγωγα των υδατανθράκων από τον συνδυασμό καρβονυλομάδας και συζυγούς διενόλης. Το κυριότερο χαρακτηριστικό τους είναι η ισχυρή αναγωγική τους δράση εν ψυχρώ.



Ένα παράδειγμα ρεδουκτόνης είναι το ασκορβικό οξύ



## ΡΟΛΟΣ ΤΩΝ ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΩΝ ΣΤΑ ΤΡΟΦΙΜΑ

### Άρωμα μέσω Maillard

Κατά την αντίδραση Maillard σχηματίζονται μία πληθώρα πτητικών ενώσεων όπως φουράνια, λακτόνες, αλδεΐδες, κετόνες, εστέρες, οξέα, πυραζίνες, πυρρόλια κ.α.).

Οι άκυκλες αλδεΐδες δίνουν το άρωμα του καμένου, οι αλδεΐδες από την αποικοδόμηση Strecker (π.χ. ισοβουτυρική αλκοόλη) δίνουν το άρωμα βύνης, του ψωμιού. Το χαρακτηριστικό άρωμα του ψημένου καλαμποκιού, φυστικιού και αμύγδαλου προέρχεται από τις αλκυλιωμένες πυραζίνες.

### Γλυκαντικές ύλες

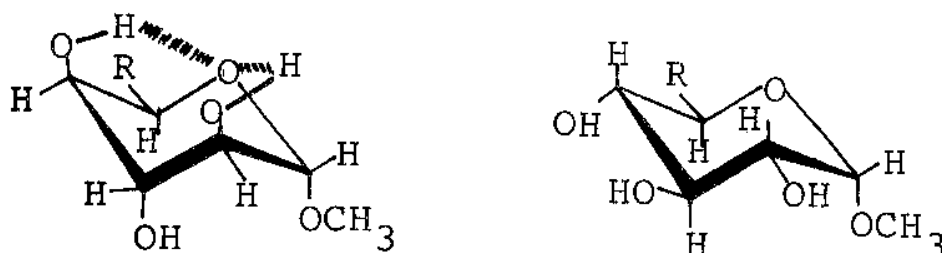
Οι κυριότερες γλυκαντικές ύλες που προστίθενται στα τρόφιμα είναι η σακχαρόζη, δεξτρόζη, σιρόπι καλαμποκιού. Από την υδρόλυση αμύλου καλαμποκιού παρουσία ενζύμων παρασκευάζονται σιρόπια με υψηλά ποσοστά γλυκόζης, μαλτόζης και δεξτρίνης. Η λακτόζη, σορβιτόλη και το μέλι χρησιμοποιούνται λιγότερο για αυτόν τον σκοπό.

Με αύξηση της θερμοκρασίας η γλυκύτητα των αναγόντων σακχάρων ελαττώνεται λόγω της διαφορετικής συγκέντρωσης των ανομερών και κυκλικών δομών στην ισορροπία.

Υψηλές συγκεντρώσεις σακχάρων δίνουν επιθυμητές έως πικρές γεύσεις.

### Ενίσχυση γεύσης

Παρατηρείται ενίσχυση γλυκύτητας όταν υπάρχει η δυνατότητα σχηματισμού ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου.



Σάκχαρο	Σχετική Γλυκαντική Δύναμη
Σακχαρόζη	108
Γλυκόζη	74
Γαλακτόζη	32
Φρουκτόζη	173
Ξυλόζη	40
Λακτόζη	16
Μαλτόζη	33
Σακχαρίνη	55.000



### **ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΩΝ ΣΤΗ ΔΙΑΤΡΟΦΗ**

Οι υδατάνθρακες αποτελούν τη βασική πηγή θερμίδων της διατροφής του ανθρώπου. Το 50% των θερμίδων που λαμβάνει ο άνθρωπος προέρχεται από τους υδατάνθρακες. Θεωρήθηκαν πηγή πάχους και περιορίστηκαν από τη διατροφή του ανθρώπου. Όμως αυτό οδήγησε σε καταστροφή της ισορροπίας της λαμβανόμενης ενέργειας και κατ' επέκταση οδήγησε σε προβλήματα μεταβολισμού.

Π.χ. 100 g υδατανθράκων ημερησίως βοηθούν στην προστασία υπερβολικής αποικοδόμησης των πρωτεϊνών, στη συγκράτηση στοιχείων (π.χ. Na), στη συγκράτηση νερού, στη βοήθεια χρήσης του αποθηκευμένου λίπους κ.α.

Μέσω της «διαιτητικής ίνας» (dietary fiber) που δεν μπορεί να αποικοδομηθεί στον οργανισμό (π.χ. κυτταρίνη, πηκτινικές ουσίες κ.τ.λ.) αποβάλλονται από τον οργανισμό βλαβερών-τοξικών ενώσεων.

## ΠΡΩΤΕΪΝΕΣ

Οι πρωτεΐνες παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον από τις θρεπτικές ύλες. Είναι η βάση του πρωτοπλάσματος όλων των ζώντων κυττάρων των ζώων και φυτών και το μεγαλύτερο μέρος των στερεών συστατικών του σώματος του ανθρώπου.

Παίζουν σημαντικό ρόλο στη διατροφή των ανθρώπων. Η ονομασία τους προέρχεται από τη λέξη «πρωτεύω» και τονίζεται η πρωταρχική σημασία τους. Ονομάζονται και **λευκώματα** λόγω του ότι οι πρωτεΐνες αποτελούν το κυρίαρχο συστατικό του λευκού (ασπράδι) του αυγού.

Οι πρωτεΐνες είναι πηγή αμινοξέων το οποία χρησιμοποιεί ο οργανισμός για την ανάπτυξη και συντήρησή του.

Τα φυτά και ορισμένοι μικροοργανισμοί μπορούν να συνθέσουν τις απαραίτητες πρωτεΐνες από ανόργανες αζωτούχες ενώσεις. Αντίθετα οι ζωικοί οργανισμοί δεν μπορούν να συνθέσουν τις πρωτεΐνες και για την επιβίωσή τους πρέπει να λαμβάνουν έτοιμες τις πρωτεΐνες μέσω της τροφής.

Στα θηλαστικά είναι δομικοί λίθοι: μύες, ιστοί και όργανα αποτελούνται κυρίως από πρωτεΐνες. Το δέρμα περιλαμβάνει περίπου το 10% του συνολικού ποσού πρωτεΐνης στο σώμα.

Η δράση των πρωτεϊνών είναι πολλαπλή. Ως μέσα θρόμβωσης, ως γαλακτωματοποιητές, για τον σχηματισμό πηκτών, για τη δέσμευση νερού, ως αντισώματα (άμυνα του οργανισμού στις ασθένειες), και ως βιολογικοί καταλύτες με τη μορφή ενζύμων και ορμονών για τη ρύθμιση των βιοχημικών αντιδράσεων στον οργανισμό. Η ανάπτυξη, οι εκκρίσεις, η πέψη, ο μεταβολισμός, η μετατροπή ενέργειας ρυθμίζονται από τα ένζυμα και τις ορμόνες.

Το ημερήσιο ποσό λήψης υδατανθράκων και λιπών μεταβάλλεται με την ηλικία, ενώ το ποσό ημερήσιας λήψης πρωτεϊνών παραμένει σταθερό.

### ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ

Η συστηματική κατάταξη των πρωτεϊνών είναι δύσκολη, λόγω του ότι είναι εξαιρετικά πολύπλοκα μόρια και διαφέρουν σημαντικά ως προς τη δομή τους.

Αρχικά έγινε με βάση τη φύση των προϊόντων υδρόλυσής τους και τη διαλυτότητά τους σε διάφορους διαλύτες. Στη συνέχεια εφαρμόστηκαν διάφορα κριτήρια όπως το σχήμα τους, τη συμπεριφορά τους στην υπερφυγοκέντρωση και οι ηλεκτροφορητικές ιδιότητές τους.

Με βάση τα προϊόντα υδρόλυσης, τη διαλυτότητα και σχήμα τους οι κατηγορίες είναι:

#### Απλές πρωτεΐνες

Με υδρόλυση δίνουν μόνο αμινοξέα και οι τάξεις τους είναι:

- **Σφαιρικές πρωτεΐνες:** Σφαιρικό ή ελλειψοειδές σχήμα και είναι διαλυτές σε διάφορους διαλύτες. Αποτελούν τις σαρκοπλασμικές πρωτεΐνες του μυός και τις πρωτεΐνες του ορού αίματος. Οι σπουδαιότερες από τις σφαιρικές πρωτεΐνες είναι:

1. Γλοβουλίνες ή σφαιρίνες: είναι διαλυτές σε διαλύματα ουδέτερων αλάτων και σχεδόν αδιάλυτες στο νερό. Είναι πολύ διαδεδομένες στα ζώα και τα φυτά και μετουσιώνονται εύκολα. Π.χ. Ορογλοβουλίνη στον ορό του αίματος, β-γαλακτογλοβουλίνη στο γάλα, μωσίνη και ακτίνη στο κρέας κτλ

2. Αλβουμίνες: είναι διαλυτές στο νερό και συνήθως έχουν μικρό μοριακό βάρος. Π.χ. Οροαλβουμίνη, γαλακτοαλβουμίνη, οροαλβουμίνη, λευκοσίνη των δημητριακών κ.α.

3. Γλουτελίνες: είναι διαλυτές σε αραιά διαλύματα οξέων και βάσεων και αδιάλυτες στα ουδέτερα διαλύματα. Π.χ. γλουτενίνη στο σιτάρι και η ορυζενίνη του ρυζιού.

4. Προλαμίνες: είναι διαλυτές σε αλκοόλη 70-80% και αδιάλυτες στο νερό. Π.χ. Δημητριακά: η ζείνη καλαμποκιού, γλιαδίνη σιταριού και χοδρεΐνη κριθαριού.

- **Ινώδεις πρωτεΐνες:** έχουν ινώδες σχήμα και είναι αδιάλυτες στο νερό. Αποτελούν το συνδετικό ιστός του μυός. Σπουδαιότερες είναι:

1. Κολλαγόνο: είναι το κύριο συστατικό του συνδετικού ιστού. Κατά τον βρασμό με αραιά διαλύματα οξέων ή βάσεων μετατρέπεται εύκολα σε διαλυτή ζελατίνη.

2. Ελαστίνη: βρίσκεται στους συνδετικούς ιστούς των ανωτέρων ζώων.

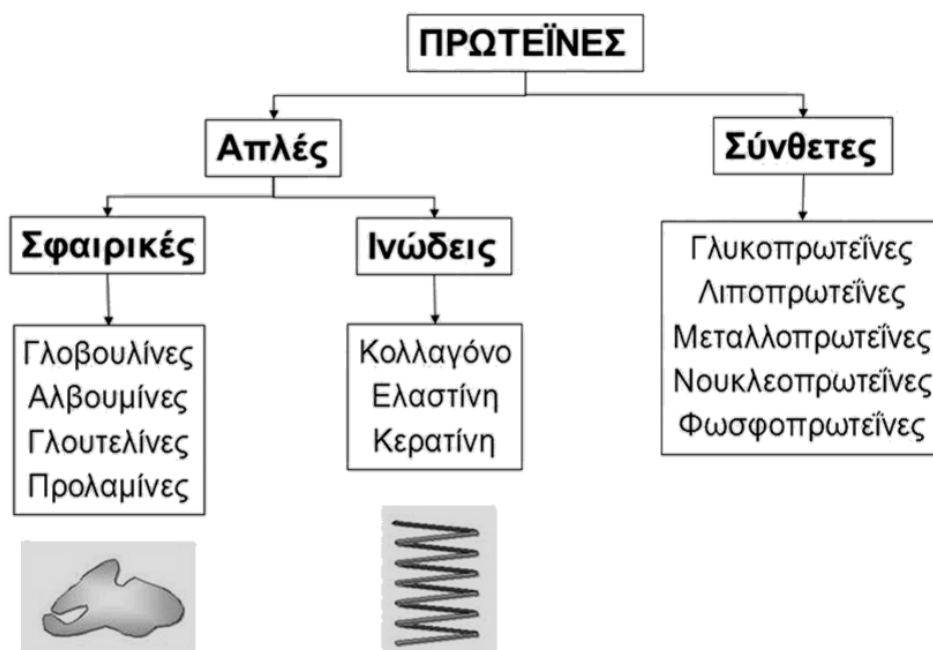
3. Κερατίνη: είναι κύριο συστατικό των κερατοειδών ιστών (τρίχες, επιδερμίδα, κέρατα κτλ.)

### **Σύνθετες ή συζευγμένες πρωτεΐνες ή πρωτεΐδες.**

Με υδρόλυση δίνουν αμινοξέα και άλλα προϊόντα, όπως υδατάνθρακες, νουκλεϊνικά οξέα, χρωστικές κ.α.. Περιλαμβάνουν τις:

- **Γλυκοπρωτεΐνες:** είναι γλοβουλίνες ή αλβουμίνες οι οποίες με υδρόλυση εκτός από τα αμινοξέα δίνουν και υδατάνθρακες. Συνδέονται με γλυκοζαμίνη ή γαλακτοζαμίνη ή και με τα δύο μαζί και ένα ή περισσότερα μονοσάκχαρα (γαλακτόζη, μανόζη κ.α.) μέσω μέσω γλυκοζιτικών δεσμών. Δουν ως λιπαντικά στους ιστούς. Π.χ. Πρωτεΐνες πλάσματος στο αίμα.
- **Λιποπρωτεΐνες:** είναι διαλυτές, και με υδρόλυση δίνουν και λιποειδή. Αποτελούν συστατικά των κυτταρικών μεμβρανών και είναι φορείς λιποειδών στο αίμα. Έχουν έξοχες γαλακτωματοποιητικές ιδιότητες απαντούν στο γάλα και τον κρόκο αυγού (λεκιθίνη).
- **Μεταλλοπρωτεΐνες:** με υδρόλυση εκτός από αμινοξέα δίνουν και μέταλλο π.χ. σιδηροφιλίνη ή φερριτίνη (Fe). Το μέταλλο είναι ασθενώς συνδεδεμένο και απομακρύνεται εύκολα. Αιμογλοβίνη και μυογλοβίνη, φερριτίνη (περιέχουν σίδηρο).
- **Νουκλεοπρωτεΐνες:** πρωτεΐνες με νουκλεϊνικό οξύ π.χ. νουκλεΐνη. Βρίσκονται στους πυρήνες των ζωικών και φυτικών κυττάρων (ριβοσώματα και ιούς).
- **Φωσφοπρωτεΐνες:** δίνουν και φωσφορικές ενώσεις (φωσφορικά άλατα). Π.χ. καζεΐνες του γάλακτος, πεψίνη (πρωτεολυτικό ένζυμο του στομάχου).

## Κατάταξη των Πρωτεϊνών



### ΔΟΜΗ ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ

- **Αμινοξέα**

Τα αμινοξέα είναι οι δομικοί λίθοι των πρωτεϊνών. Περιέχουν στο μόριό τους βασικές αμινομάδες (-NH<sub>2</sub>) και όξινα καρβοξύλια (-COOH). Στις πρωτεΐνες η αμινομάδα βρίσκεται σε α-θέση ως προς το καρβοξύλιο της αλυσίδας των ατόμων άνθρακα.



Τα αμινοξέα κατατάσσονται σε υδροξύ, βασικά και όξινα ανάλογα με τη φύση του υποκαταστάτη R (OH, NH<sub>2</sub> και COOH, αντίστοιχα). Μπορεί να περιέχουν S (κυστεΐνη, κυστίνη, μεθειονίνη). Επίσης διαχωρίζονται σε αλειφατικά, αρωματικά και ετεροκυκλικά.

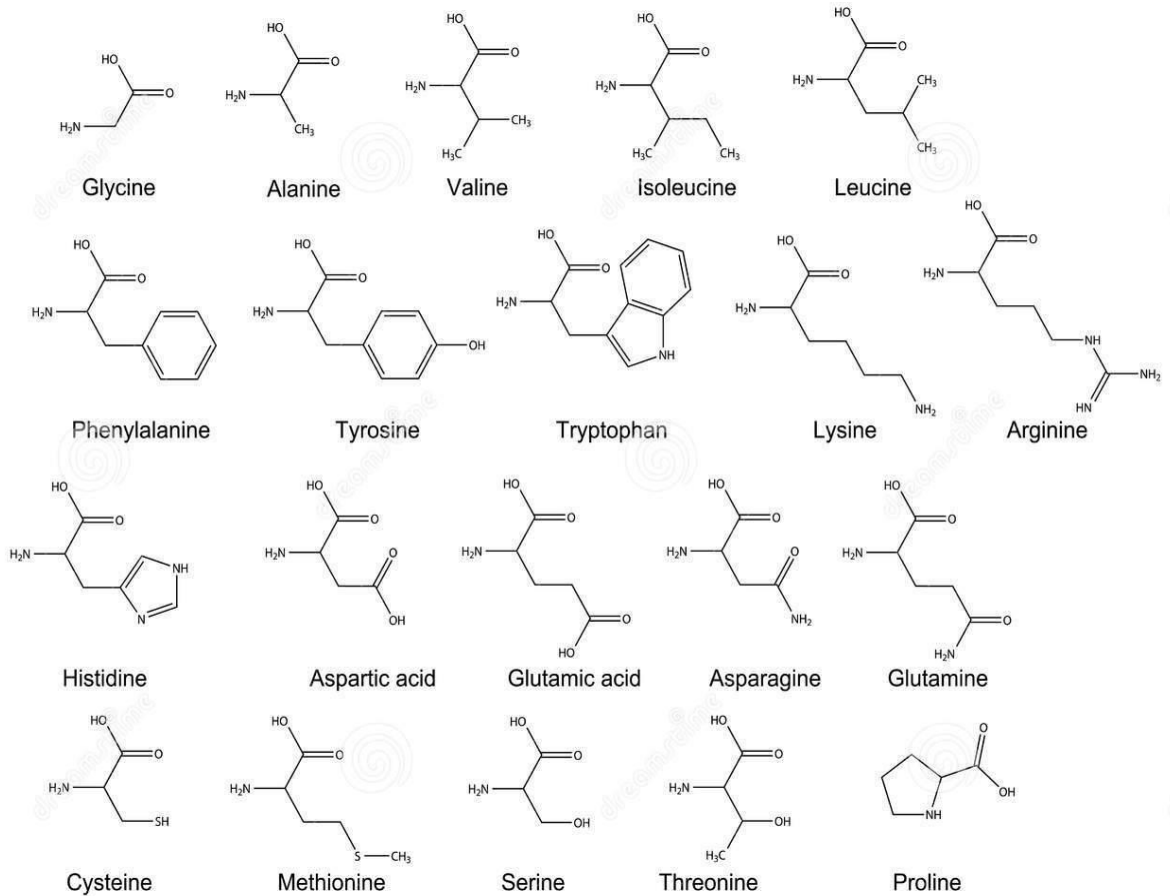
Συνήθως έχουν εμπειρικές ονομασίες είτε λόγω προέλευσης είτε λόγω μίας ιδιότητάς τους.

Αλειφατικά: Γλυκίνη, Αλανίνη, Βαλίνη, Λευκίνη, Ισολευκίνη, Σερίνη, Θρεονίνη, Ασπαρτικό οξύ, Ασπαραγίνη, Γλουταμινικό οξύ, Γλουταμίνη, Λυσίνη, Αργινίνη

Θειούχα: Κυστεΐνη, Κυστίνη, Μεθειονίνη

Αρωματικά: Φαινυλανίνη, Τυροσίνη

Ετεροκυκλικά: Θρυπτοφάνη, Ιστιδίνη, Προλίνη, Υδροξυπρολίνη



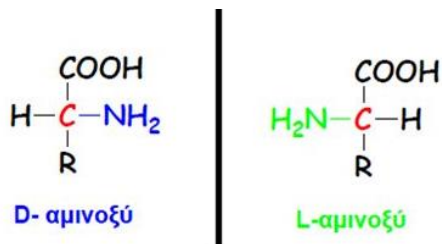
## ΤΑ ΑΠΑΡΑΙΤΗΤΑ ΑΜΙΝΟΞΕΑ

Ισολευκίνη  
 Φαινυλαλανίνη  
 Μεθειονίνη  
 Βαλίνη  
 Λυσίνη  
 Θρεονίνη  
 Τρυπτοφάνη  
 Λευκίνη

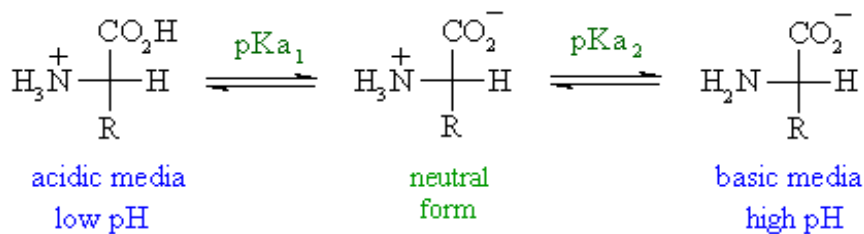
Μνημοτεχνικός κανόνας: Ισοκράτης φαινομενικώς μεθύων, βάλλει λυσωδώς και θραύει τρίποδα Λευκίτου

Και Αργινίνη, Ιστιδίνη

Τα αμινοξέα με εξαίρεση την γλυκίνη (το πιο απλό αμινοξύ), όλα περιέχουν ένα ασύμμετρο άτομο C. Επομένως υπάρχουν στερεοϊσομερή.



Όλα τα φυσικά αμινοξέα έχουν L στερεοαπεικόνιση. Σε υδατικό διάλυμα και ουδέτερο pH, ιονίζονται και το -COOH και η -NH<sub>2</sub>. Το -COOH χάνει ένα πρωτόνιο και φορτίζεται αρνητικά και η -NH<sub>2</sub> προσλαμβάνει ένα πρωτόνιο και φορτίζεται θετικά. Έτσι τα αμινοξέα έχουν διπολικό χαρακτήρα. Η τάση κάθε ομάδας να ιονίζεται μετρείται με το pK (K = σταθερά ιονισμού). Το καρβοξύλιο έχει pK μεταξύ 2 και 3, ενώ η αμινομάδα μεταξύ 9 και 10. Η τιμή του pH κατά την οποία το φορτίο ενός αμινοξέος είναι μηδενικό ονομάζεται ισοηλεκτρικό σημείο (pI).



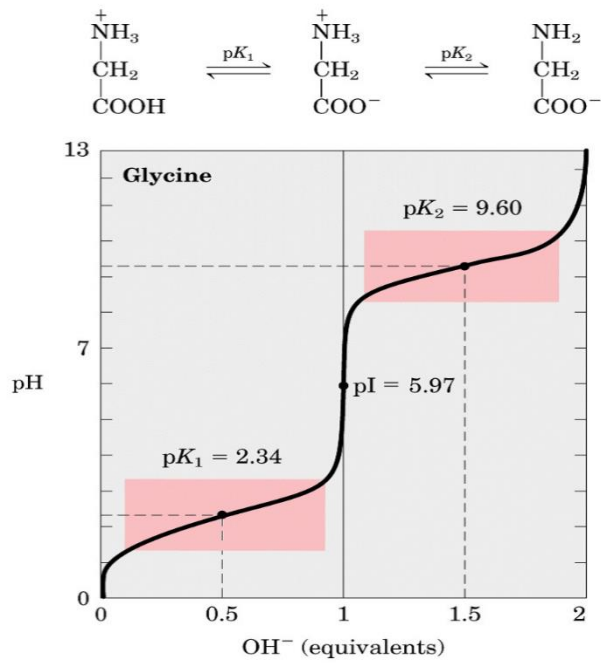
Οι υποκαταστάτες -R των αμινοξέων μπορεί να επηρεάσουν τις τιμές pK<sub>a</sub> και pK<sub>b</sub>.

Για τον υπολογισμό του pI λαμβάνεται η καμπύλη ογκομέτρησης του αντίστοιχου αμινοξέος pH = f (ισοδύναμα βάσης). Το άθροισμα των pK (αρνητικός και θετικός ιοντισμός) διαιρείται με το 2.

Ανάλογα εάν τα αμινοξέα έχουν περισσότερες καρβοξυλομάδες (όξινα αμινοξέα) ή αμινομάδες (βασικά αμινοξέα) έχουν αντίστοιχο pI.

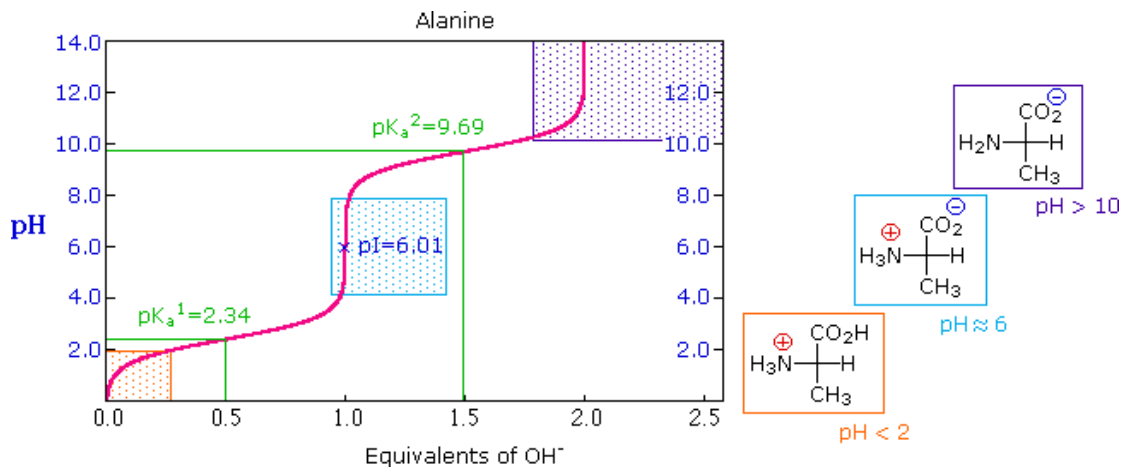
Ακολουθούν κάποια παραδείγματα υπολογισμού του ισοηλεκτρικού σημείου (γλυκίνη, αλανίνη και αργινίνη).

Γλυκίνη.  $pI = (2.34+9.60)/2=5.97$

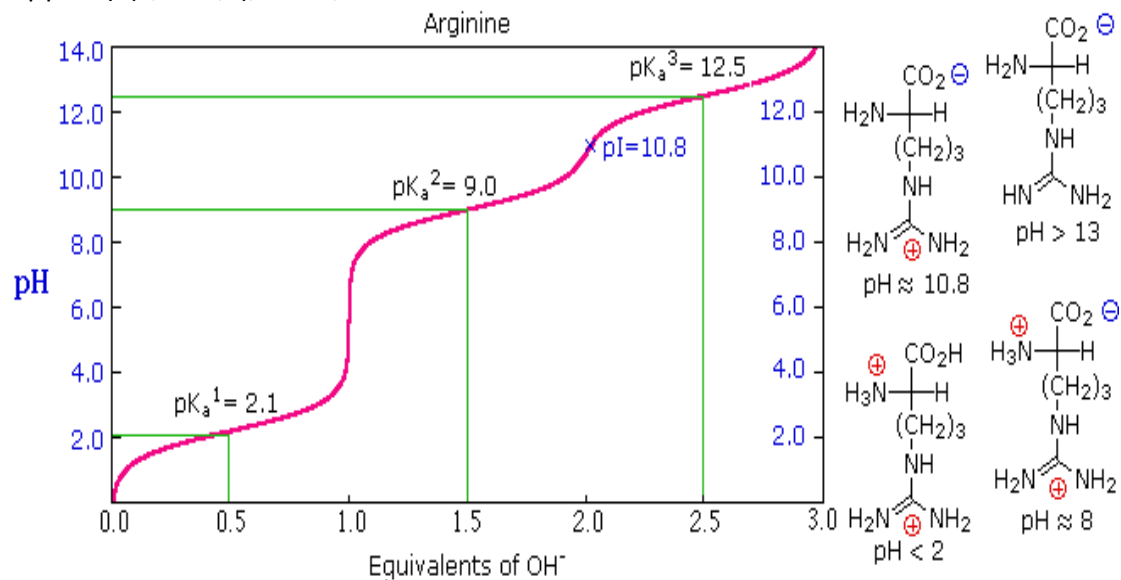


$$pI = \frac{pKa + pKb}{2}$$

Αλανίνη.  $(2,34+9,69)/2 = 6,01$ .



Αργινίνη.  $(9,0+12,5)/2 = 10,8$



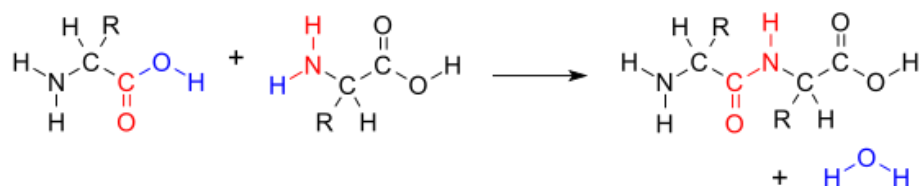
Σταθερές διάστασης και ισοηλεκτρικά σημεία αμινοξέων

Αμινοξύ	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>3</sub>	pK <sub>4</sub>	pI
Αλανίνη	2,34	9,69			6,0
Αργινίνη	2,18	9,09	12,60		10,8
Ασπαργιλίνη	2,02	8,80			5,4
Ασπαρτικό οξύ	1,88	3,65	9,60		2,8
Κυστεΐνη	1,71	8,35	10,66		5,0
Κυστίνη	1,04	2,10	8,02	8,71	5,1
Γλουταμίνη	2,17	9,13			5,7
Γλουταμινικό οξύ	2,19	4,25	9,67		3,2
Γλυκίνη	2,34	9,60			6,0
Ιστιδίνη	1,80	5,99	9,07		7,5
4-υδροξυπρολίνη	1,82	9,65			5,7
Ισολευκίνη	2,36	9,68			6,0
Λευκίνη	2,36	9,60			6,0
Λυσίνη	2,20	8,90	10,28		9,6
Μεθειονίνη	2,28	9,21			5,7
Φαινυλαλανίνη	1,83	9,13			5,5
Προλίνη	1,99	10,60			6,3
Σερίνη	2,21	9,15			5,7
Θρεονίνη	2,15	9,12			5,6
Τρυπτοφάνη	2,38	9,39			5,9
Τυροσίνη	2,20	9,11	10,07		5,7
Βαλίνη	2,32	9,62			6,0



## Πεπτίδια

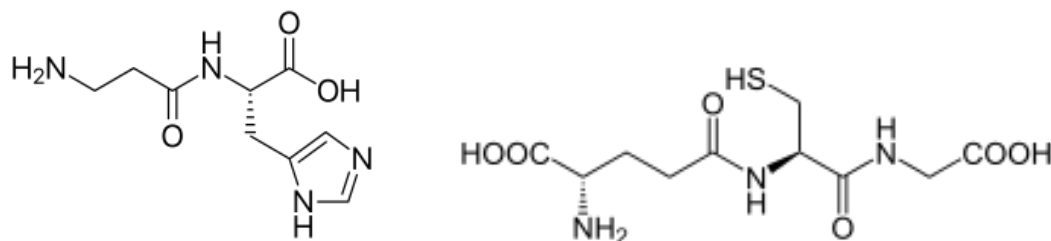
Όταν μία αμινομάδα ενός αμινοξέος αντιδρά με το καρβοξύλιο του γειτονικού αμινοξέος σχηματίζεται πεπτιδικός δεσμός και ελευθερώνεται ένα μόριο  $H_2O$ .



Αυτή η σύνδεση των αμινοξέων μέσω των πεπτιδικών δεσμών, οικοδομεί τα πεπτίδια, τα πολυπεπτίδια και τις πρωτεΐνες.

Οι δεσμοί C – C και C – N έχουν τετραεδρική διάταξη στον χώρο η σχηματιζόμενη αλυσίδα παρίσταται με μορφή zig-zag με τους υποκαταστάτες R να είναι τοποθετημένοι εναλλάξ άνω και κάτω από την αλυσίδα. Ο πεπτιδικός δεσμός ομοιάζει με διπλό ομοιοπολικό δεσμό διότι δεν επιτρέπεται η περιστροφή γύρω από τον δεσμό N – C.

Π.χ. πεπτίδια είναι η καρνοσίνη και η γλουταθειόνη.

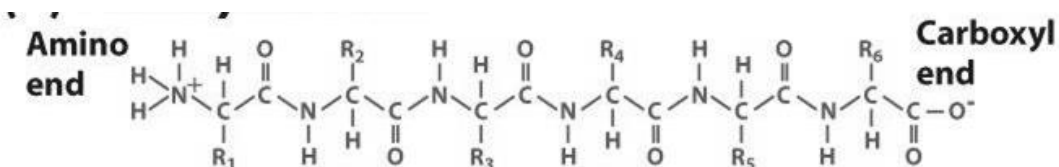


Τα ακριανά καρβοξύλιο και η αμινομάδα των πεπτιδίων απέχουν πολύ μεταξύ τους επομένως οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις των πεπτιδίων να είναι μικρότερες σε σύγκριση με αυτές των αμινοξέων. Λόγω αυτού οι pK των  $-COOH$  αυξάνεται και των  $-NH_2$  ελαττώνεται.

## Πρωτεΐνες

Ο αριθμός των πρωτεϊνών που μπορεί να συντεθεί από τα 21 αμινοξέα είναι πάρα πολύ μεγάλος. Παρόλα αυτά στη φύση έχουν βρεθεί περίπου 2000 πρωτεΐνες.

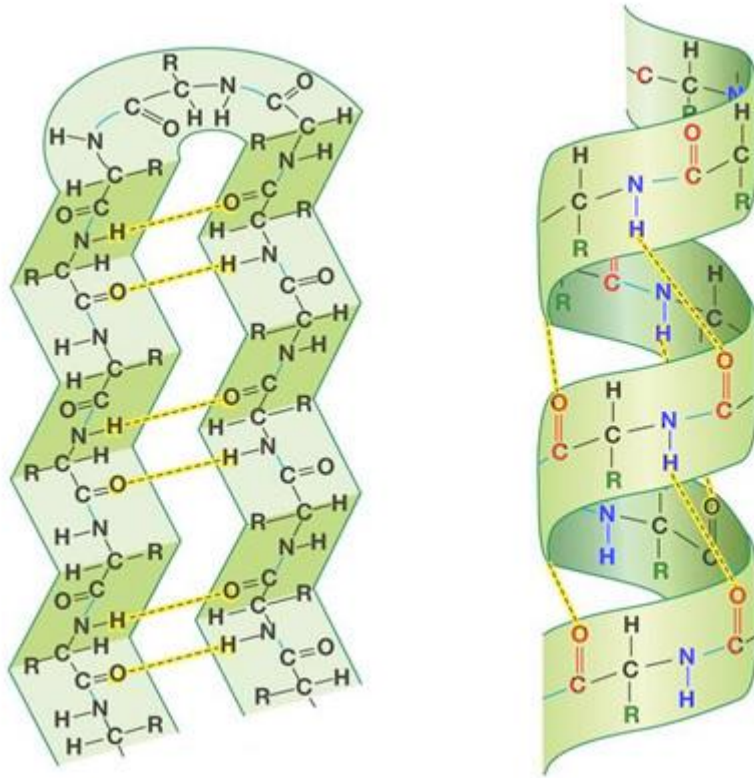
**Πρωτοταγής δομή.** Η αλληλουχία και ο αριθμός των αμινοξέων που αποτελούν την πρωτεΐνη ονομάζεται πρωτοταγής δομή πρωτεΐνης. Ουσιαστικά είναι ένα πολυπεπτίδιο. Η σειρά και οι ιδιότητες των αμινοξέων δίνουν συγκεκριμένες ιδιότητες στις πρωτεΐνες. Η χαρακτηριστική σύνδεση των αμινοξέων καθορίζει και τη δευτεροταγή και τριτογενή δομή αυτής.



**Δευτεροταγής δομή.** Η δυνατότητα περιστροφής γύρω από τους δεσμούς μιας πεπτιδικής αλυσίδας επιτρέπει στο πολυπεπτίδιο να πάρει ένα μεγάλο αριθμό σχημάτων. Το τελικό σχήμα εξαρτάται από τον αριθμό των ασθενών δεσμών που σχηματίζονται στην ίδια αλυσίδα ή μεταξύ γειτονικών αλυσίδων. Ο τρόπος με τον οποίο σχηματίζεται στον τρισδιάστατο χώρο μία συγκεκριμένη διαμόρφωση αποτελεί τη δευτεροταγή δομή της πρωτεΐνης.

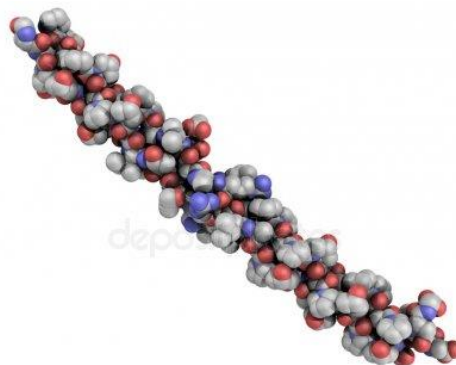
Ο α-έλικας περιλαμβάνει 3,6 αμινοξέα ανά στροφή ενώ οι υποκαταστάτες R κατευθύνονται προς το εξωτερικό της ελικοειδούς δομής. Δηλαδή σχηματίζονται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ του N ενός πεπτιδικού δεσμού με το O άλλου πεπτιδικού δεσμού οι οποίοι απέχουν τουλάχιστον κατά 4 αμινοξέα. Λόγω της L-μορφής των αμινοξέων η α-έλικα (δεξιόστροφη) είναι σταθερότερη ενεργειακά από τους λοιπούς έλικες.

Υπάρχει η δυνατότητα αντί για έλικα να σχηματιστεί πτυχωτή διαμόρφωση και ισχύουν τα ίδια με τα ανωτέρω.



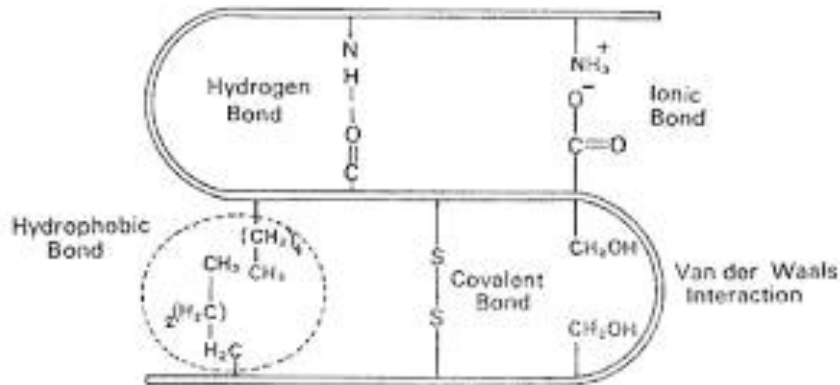
Παράδειγμα δευτεροταγούς δομής είναι ο α-έλικας του μαλλιού και ο έλικας του κολλαγόνου κ.α.

Στο κολλαγόνο, το οποίο αποτελεί περίπου το 35% της συνολικής πρωτεΐνης των σπονδυλωτών, οι σχηματιζόμενοι υδρογονοδεσμοί μεταξύ 3 γειτονικών πολυπεπτιδικών αλυσίδων σχηματίζεται ένας ενεργειακά σταθερός έλικας με μοριακό βάρος = 300.000 και ονομάζεται τροποκολλαγόνο. Αριστερόστροφη α-έλικα.



**Τριτοταγής δομή.** Η τριτοταγής δομή είναι το αποτέλεσμα της προσπάθειας αναδίπλωσης της πολυπεπτιδικής αλυσίδας, λόγω αλληλεπιδράσεων των πλευρικών αλυσίδων των αμινοξέων που αποτελούν το κορμό του πολυπεπτιδίου.

Η τελική διαμόρφωση της τριτοταγούς δομής είναι ένας συνδυασμός όλων των δευτερευουσών ελκτικών ή απωστικών δυνάμεων. Περιλαμβάνουν α) ομοιοπολικούς δεσμούς S-S μεταξύ των υποκαταστατών. Οι δεσμοί s-S είναι οι ισχυρότεροι στην διατήρηση της δομής, β) υδρογονοδεσμούς, γ) υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις πολικών περιοχών του μακρομορίου παρουσία νερού (δυνάμεις Van der Waals), δ) αλληλεπιδράσεις μεταξύ στιγμιαίων διπόλων και ε) ιοντικούς δεσμούς μεταξύ ετερόνυμων φορτίων στο μακρομόριο.

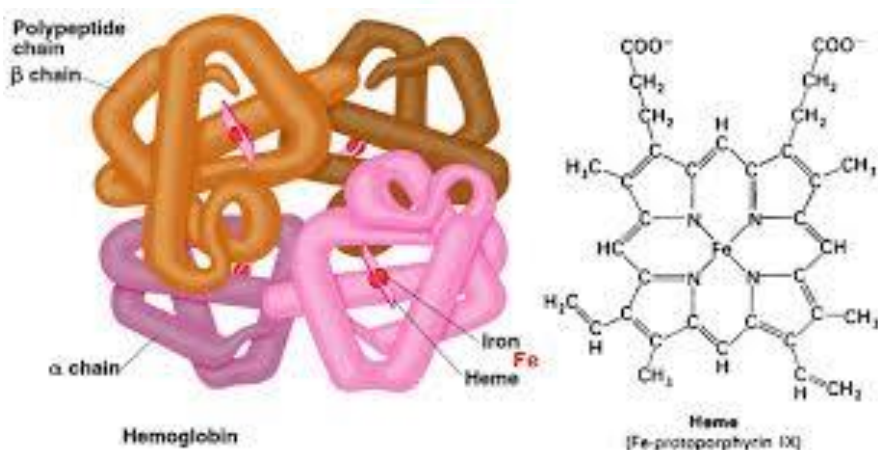


Various types of bonds or interactions found during the coiling of polypeptide.



**Τεταρτοταγής δομή.** Τα ανωτέρω αναφέρονται σε μία πολυπεπτιδική αλυσίδα. Η συνένωση πολλών τέτοιων αλυσίδων θα αποτελέσουν συνολικά την πρωτεΐνη και δίνει την τελική διαμόρφωσή της στο χώρο και αποτελεί την τεταρτοταγή δομή της. Η φύση των δεσμών αυτής της δομής είναι ίδια με εκείνη της τριτοταγούς δομής με εξαίρεση των δεσμών S-S που δεν συμμετέχουν στον σχηματισμό της τεταρτοταγούς δομής.

Παράδειγμα τεταρτοταγούς δομής αποτελεί η αιμογλοβίνη στην οποία γίνεται συνένωση τεσσάρων πολυπεπτιδικών αλυσίδων.

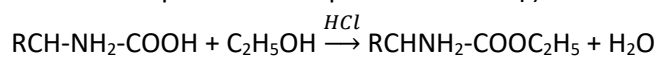


## ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΑΜΙΝΟΞΕΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ

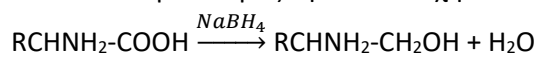
Τα αμινοξέα περιέχουν  $-NH_2$ ,  $-COOH$ ,  $-SH$ ,  $-OH$  και άλλες ομάδες που αντιδρούν με το περιβάλλον της πρωτεΐνης οπότε σχηματίζονται ενδομοριακοί ή διαμοριακοί δεσμοί. Έμμεσα αυτές οι ομάδες καθορίζουν τις ιδιότητες των πρωτεϊνών.

### Αντιδράσεις του $\alpha-COOH$

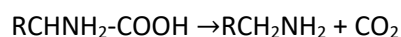
- Εστεροποιείται παρουσία αλκοόλης:



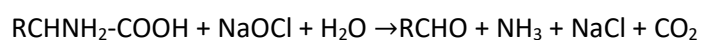
- Ανάγεται προς την αντίστοιχη αλκοόλη



- Αποκαρβοξυλιώνεται παρουσία ενζύμων,  $H^+$ ,  $OH^-$  ή νινυδρίνης

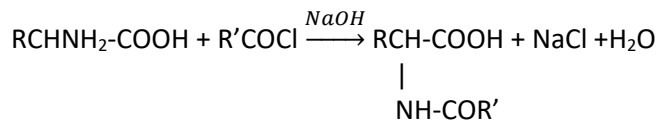


- Απαμινώνεται προς αλδεΐδες, παρουσία ισχυρών οξειδωτικών μέσων



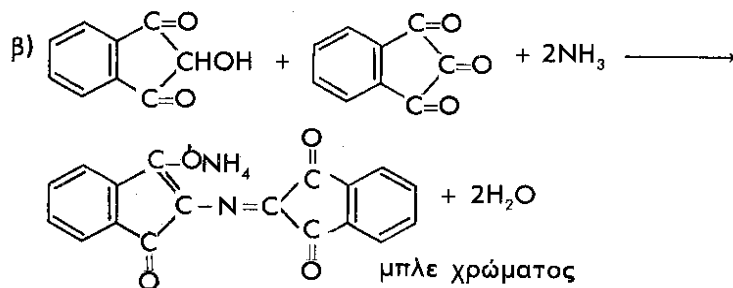
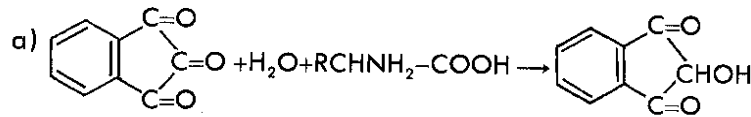
### Αντιδράσεις της $\alpha-NH_2$

- Αντίδραση Maillard (υδατάνθρακες)
- Ακυλιώνεται με αλκυλαλογονίδια

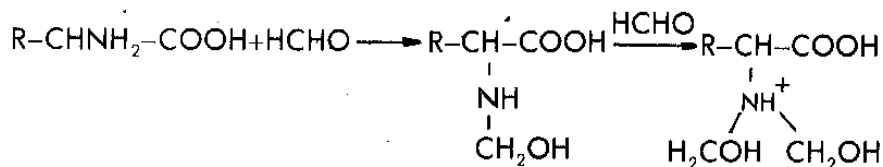


Χρησιμοποιείται για την προστασία της αμινομάδας στη σύνθεση πεπτιδίων.

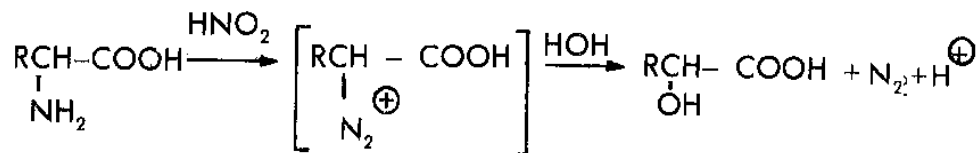
- Αντίδραση νινυδρίνης. Με νινυδρίνη και θέρμανση τα -α αμινοξέα δίνουν ζωηρό μπλε χρώμα και χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό μικρών ποσοτήτων σε διάλυμα. Η προλίνη και η υδροξυπρολίνη δίνουν ζωηρό κίτρινο χρώμα.



- Αντίδραση με HCHO (φορμαλδεΐδη) για τον προσδιορισμό της α-NH<sub>2</sub>

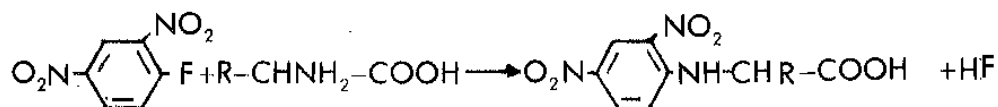


- Αντίδραση με HNO<sub>2</sub> που δίνει μέσω των ασταθών διαζωικών αλάτων υδροξυξέα

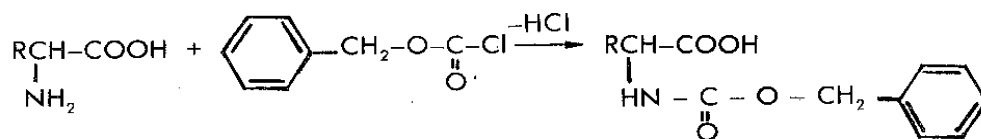


Χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό προσδιορισμό αμινοξέων με ογκομέτρηση του N<sub>2</sub> (μέθοδος Van Slyke)

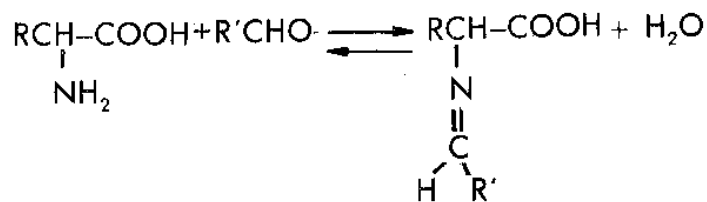
- Αντίδραση N-αλκυλίωσης. Με δινιτροφαινυλοενώσεις λαμβάνονται τα N-δινιτροφαινυλοπαράγωγα (DNP-αμινοξέα) που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των ακραίων ομάδων στα πεπτίδια και τις πρωτεΐνες και για τον προσδιορισμό των αμινοξέων με χρωματογραφικές μεθόδους.



Στην ίδια αρχή στηρίζεται και η σύνθεση πεπτιδίων κατά Bergmann

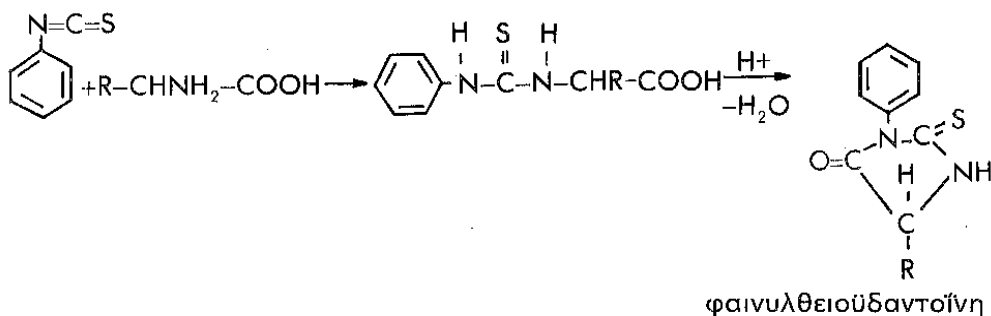


- Η αντιστρεπτή αντίδραση με αλδεΐδες δίνει ευαίσθητες ουσίες (βάσεις Schiff) που σχηματίζονται στα πρώτα στάδια της μη ενζυματικής αμαύρωσης.



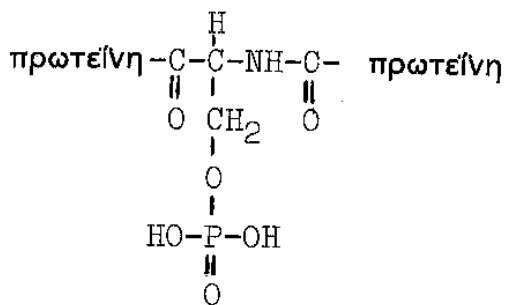
Βάση Schiff

- Αντίδραση Edman. Τα α-αμινοξέα αντιδρούν ποσοτικά με φαινυλισοθειοκυανικό οξύ για να δώσουν φαινυλθιακαρβαμυδαμινο- παράγωγα.

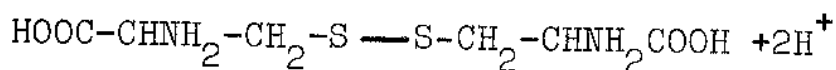
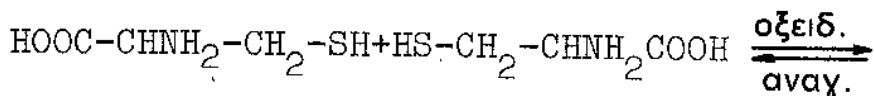


#### Αντιδράσεις των υποκαταστατών R

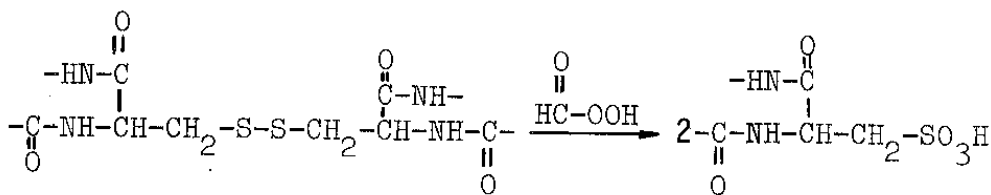
- Τα υδροξύλια της σερίνης, θρεονίνης, υδροξυπρολίνης → εστέρες που παίζουν σημαντικό ρόλο στη λειτουργικότητα των ενζύμων.



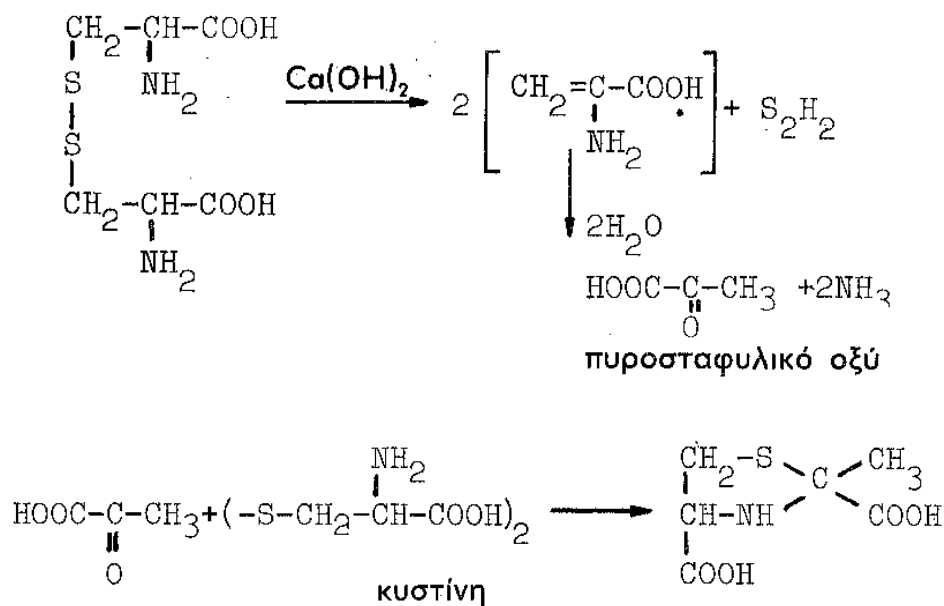
- Το ασθενώς όξινο σουλφιδρύλιο της κυστεΐνης αντιδρά πιο εύκολα και παίζει βασικό ρόλο στον σχηματισμό της δευτεροταγούς δομής των πρωτεϊνών.



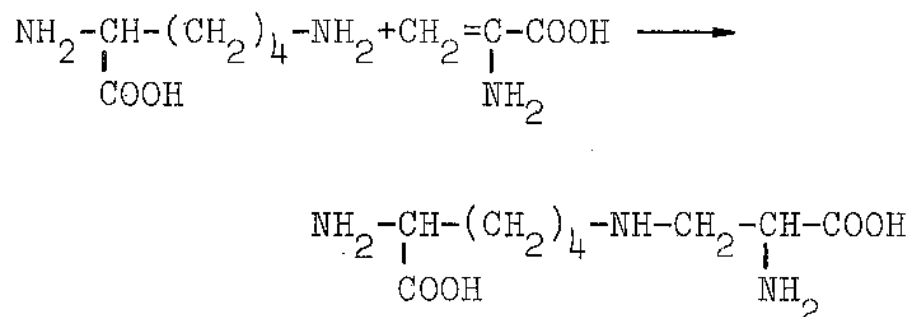
Ισχυρότερα οξειδωτικά μέσα, (υπερμυρμηγκικό οξύ) οξειδώνουν το δισουλφιδικό δεσμό των πρωτεϊνών προς κυστεϊνικά παράγωγα:



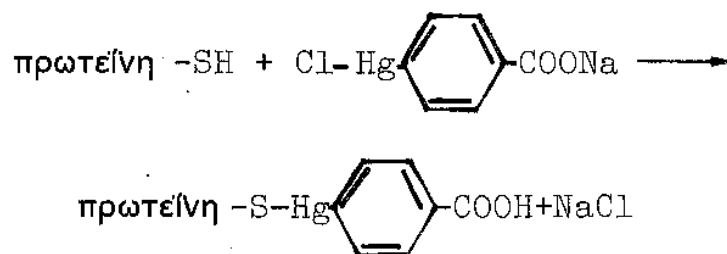
Ο δισουλφιδικός δεσμός οξειδώνεται και παρουσία βάσεων π.χ. κυστίνη η οποία παρουσία  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  δίνει αμινοακρυλικό οξύ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{S}_2$  & 2-μεθυλ-θειαζολιδινο-2,4-δικαρβοξυλικό οξύ).



Το αμινοακρυλικό οξύ είναι πολύ δραστικό και μπορεί να αντιδράσει με την ε-αμινομάδα της λυσίνης για να δώσει λυσινο-αλανίνη



Το σουλφιδρύλιο της κυστεΐνης αντιδρά με βαρέα μέταλλα ή αντιδραστήρια που περιέχουν βαρέα μέταλλα. Με αυτή την αντίδραση αντιστρέφεται ο βιολογικός ρόλος των βαρέων μετάλλων.



## ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ

Το ηλεκτρικό φορτίο της πρωτεΐνης επηρεάζει και τη διαλυτότητά της. Σε pH κοντά στο pI ή διαφορά στο φορτίο μεταξύ των πρωτεϊνικών μορίων ελαττώνεται μέχρι του σημείου που αυτά συνενώνονται και μετά τον σχηματισμό συσσωματωμάτων να καταβυθίζονται.

Αντίθετα, σε pH απομακρυσμένο από το pI οι πρωτεΐνες, λόγω όμοιων φορτίων, απωθούνται και παραμένουν σε διάλυση. Οι υδατοδιαλυτές πρωτεΐνες οφείλουν τη διαλυτότητά τους στους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ πρωτεΐνης – νερού και στο ότι το pH απέχει σημαντικά από το ισοηλεκτρικό πεδίο.

Η διαλυτότητα των πρωτεϊνών επηρεάζεται και από το ποσοστό πολικών (υδρόφιλων) και μη πολικών (υδρόφοβων) ομάδων. Υψηλό ποσοστό υδρόφιλων ομάδων σε συνδυασμό με ισχυρά πολικούς διαλύτες (π.χ. H<sub>2</sub>O ή HCOOH) έχει ως αποτέλεσμα τη διαλυτοποίηση της πρωτεΐνης.

Η προσθήκη ιόντων ή ουδέτερων αλάτων επίσης αυξάνει τη διαλυτότητα των πρωτεϊνών. Τα ιόντα αυτά και κυρίως υψηλού σθένους π.χ. Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, αντιδρούν με τις πρωτεΐνες ελαττώνοντας τις ηλεκτροστατικές έλξεις των αντιθέτως φορτισμένων πρωτεϊνικών μορίων, με αποτέλεσμα την παραμονή των τελευταίων εν διάλυση. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται

## ΕΝΑΛΛΑΤΩΣΗ

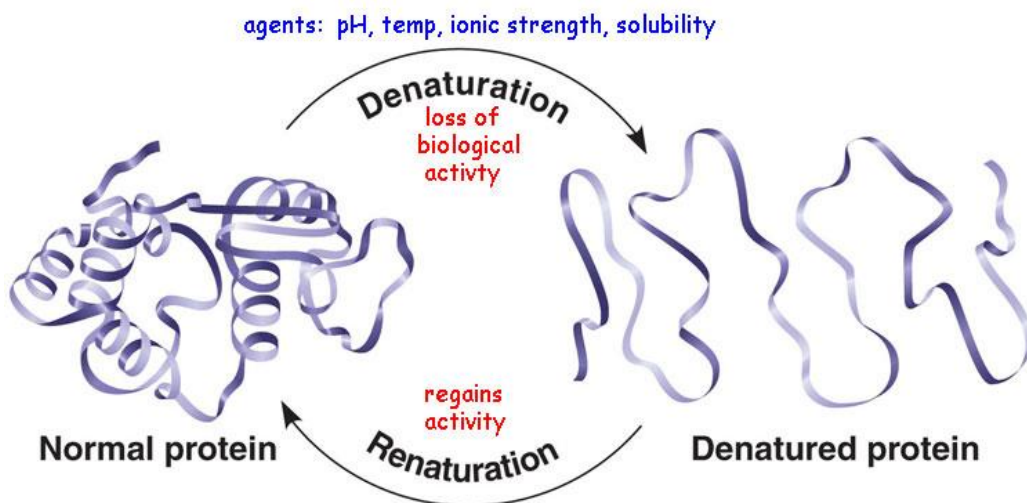
Αν η συγκέντρωσή τους ξεπεράσει μία ορισμένη συγκέντρωση γίνεται καταβύθιση της πρωτεΐνης. Τα επιπλέον ιόντα που δεν συνδέονται με την πρωτεΐνη, δρουν ανταγωνιστικά και ελαττώνουν τη διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη. Αυτό οδηγεί σε ελάττωση των απωστικών δυνάμεων μεταξύ των πρωτεϊνικών μορίων με αποτέλεσμα την καταβύθιση των πρωτεϊνών. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται **ΕΞΑΛΛΑΤΩΣΗ**.

Το ίδιο αποτέλεσμα επιτυγχάνεται με προσθήκη ακετόνης και αιθανόλης

Γενικά η διαλυτότητα των πρωτεϊνών αυξάνει με αύξηση της θερμοκρασίας (0-40°C).

## ΜΕΤΟΥΣΙΩΣΗ

Μετουσίωση είναι η σημαντική μεταβολή της δομής της πρωτεΐνης με ήπια μέσα, χωρίς τη μεταβολή της πρωτοταγούς δομής. Καταστρέφονται όλοι ή σχεδόν όλοι οι δεσμοί της οργάνωσης του πρωτεϊνικού μακρομορίου εκτός από τους πεπτιδικούς δεσμούς.



Η μετουσίωση έχει ως αποτέλεσμα:



1. Οι πεπτιδικοί δεσμοί καθίσταται πιο ευπρόσβλητοι στην υδρόλυση από τα πρωτεολυτικά ένζυμα.
2. Ελαττώνεται η διαλυτότητα της πρωτεΐνης.
3. Ελαττώνεται ή καταστρέφεται ολοσχερώς η ενζυματική δραστηριότητα.
4. Αυξάνεται το ιξώδες της πρωτεΐνης.
5. Αυξάνεται η γωνία στροφής του πρωτεϊνικού διαλύματος.
6. Δεν μπορεί να κρυσταλλωθεί η πρωτεΐνη.

Η μετουσίωση κάτω από διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας, pH κτλ. Οδηγεί σε διαφορετικά αποτελέσματα. Με ήπια μέσα η μετουσίωση είναι αντιστρεπτική διαδικασία. Για δραστικά μέσα η διαδικασία είναι μη αντιστρεπτή.

Οι παράγοντες που παίζουν σημαντικό ρόλο στη μετουσίωση των πρωτεϊνών διακρίνονται σε φυσικούς και χημικούς.

#### Φυσικοί παράγοντες

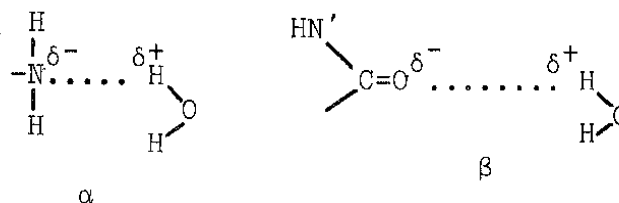
Ο πιο σημαντικό είναι η θερμοκρασία. Για κάθε 10°C αυξάνεται η τάση για μετουσίωση κατά 600 φορές. Επίσης έχει σημαντικό ρόλο και η υγρασία. Π.χ. γλιαδίνη με 24% υγρασία μετουσιώνεται στους 60°C, ενώ με υγρασία 18% μετουσιώνεται στους 70°C. Ένας άλλος παράγοντας είναι και το είδος των ιόντων που βρίσκονται στο διάλυμα.

#### Χημικοί παράγοντες

- **pH.** Οι περισσότερες πρωτεΐνες είναι σταθερές σε στενή περιοχή pH. Εκτός αυτής περιοχής προκαλείται εύκολα μετουσίωση.
- **Συγκέντρωση.** Υψηλές συγκεντρώσεις ενώσεων (π.χ. 6-8M ουρίας) έχουν την τάση να σπάνε τους δεσμούς υδρογόνου με αποτέλεσμα να μετουσιώνονται εύκολα.
- **Συνθετικά απορρυπαντικά.** Οι ουσίες αυτές θεωρούνται πολύ αποτελεσματικοί παράγοντες που προκαλούν μετουσίωση. Δημιουργούν γέφυρες –δεσμούς μεταξύ υδρόφιλου και υδρόφοβου περιβάλλοντος καταστρέφοντας τις υδρόφοβες δυνάμεις που απαιτούνται για τη διατήρηση της δομής της φυσικής πρωτεΐνης.
- **Οργανικοί διαλύτες.** Η αιθανόλη και η ακετόνη μετουσιώνουν τις πρωτεΐνες.

#### **ΕΦΥΔΑΤΩΣΗ**

Οι πρωτεΐνες μπορούν να σχηματίσουν υδρίδια με το νερό. Είναι ένα πολύ σημαντικό φαινόμενο στη Χημεία Τροφίμων. Το πρωτεϊνικό μακρομόριο περιέχει ομάδες στις οποίες άτομα αζώτου ή οξυγόνου περιέχουν ασύζευκτο ζεύγος e<sup>-</sup> και για αυτό σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με το νερό του περιβάλλοντος. Π.χ. το N του πεπτιδικού δεσμού και το N της ελεύθερης αμινομάδας στην πεπτιδική αλυσίδα. Επίσης και το O του διπλού δεσμού του καρβοξυλίου και το O του καρβονυλίου στον πεπτιδικό δεσμό.



Γενικά οι δομές των πρωτεϊνών με ιονισμένες ομάδες, πάνω και κάτω από το αντίστοιχο ισοηλεκτρικό σημείο, ευνοούν τη δέσμευση του νερού και συνεπώς την εφυδάτωση της πρωτεΐνης.

Το πρώτο μόριο δεσμευμένου νερού έλκει δεύτερο μόριο και συσσωματώματα νερού σχηματίζονται γύρω από τις πολικές ομάδες του πρωτεϊνικού μορίου.

Υπάρχουν κι άλλες ενώσεις (σάκχαρα, αλκοόλες κ.α.) στο περιβάλλον των πρωτεϊνών που σχηματίζουν υδρίδια με το νερό και ανταγωνίζονται για τη δέσμευση του νερού στις πρωτεΐνες.

Το ποσοστό της ενυδάτωσης της πρωτεΐνης σε αιώρημα εξαρτάται όχι μόνο τη συγκέντρωση της πρωτεΐνης εν αιωρήσει αλλά και από το pH, την παρουσία άλλων ενώσεων που δεσμεύουν το νερό, τη θερμοκρασία κ.α.

### **ΖΕΛΑΤΙΝΟΠΟΙΗΣΗ**

Οι πρωτεΐνες έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν πηκτές (gels). Οι πηκτές είναι κολλοειδή συστήματα στα οποία μεγάλοι όγκοι υγρού παγιδούνται από μικρή ποσότητα στερεού.

Πειραματικά βρέθηκε ότι 5g πρωτεΐνης μπορούν να συγκρατήσουν μέχρι και 1g νερού. Το νερό είναι φυσικά προσροφημένο στο τρισδιάστατο πλέγμα της πρωτεΐνης. Η πιο γνωστή πρωτεϊνική πηκτή είναι το κολλαγόνο. Το κολλαγόνο αποτελείται από 3 αλυσίδες, οι οποίες συγκρατούνται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς γέφυρας και άλλου τύπου πιο ασθενείς δεσμούς. Όταν το κολλαγόνο κατεργαστεί με ζεστό νερό και οξύ ή άλκαλι οι ασθενείς δεσμοί των 3 αλυσίδων και μέρος των ομοιοπολικών δεσμών διασπώνται. Το προϊόν (ζελατίνη) είναι ευδιάλυτο και περιέχει περίπου 12% νερό. Όταν γίνει προσθήκη κρύου νερού η τελευταία διογκώνεται λόγω απορρόφησης σημαντικού όγκου νερού. Τα πρωτεϊνικά μόρια (διαμόρφωση zig-zag) σχηματίζουν, με την απορρόφηση του νερού, τρισδιάστατο πλέγμα που γίνεται αντιληπτό ως διόγκωση της ζελατίνης. Αν η εφυδατωμένη ζελατίνη θερμανθεί, παρουσία νερού, πάνω από τους 35°C διαλυτοποιείται. Κατόπιν ψύξης η ζελατίνη επαναστερεοποιείται (σχηματισμός πηκτής).

Αυτές οι ικανότητες της ζελατίνης βρίσκουν εφαρμογές στην παρασκευή τροφίμων. Εμπορικά ζελέ γίνονται από σιρόπι γλυκόζης και φρουκτόζης. Στο ζεστό σιρόπι προστίθεται ζελατίνη, διαλύεται, προστίθεται οξύ, χρωστικές, γευστικές ενώσεις και ψύχεται για να δώσει το τελικό προϊόν.

Αν η διαλυτοποιημένη ζελατίνη ψυχθεί μέχρι να γίνει ιξώδης χωρίς να στερεοποιηθεί μπορεί να σχηματιστεί αφρός. Ο σχηματισμός αφρού ευνοείται κοντά στο ισοηλεκτρικό σημείο της ζελατίνης (τα μόρια είναι κοντά μεταξύ τους). Με το χτύπημα της «ιξώδους» ζελατίνης δεσμεύεται αέρας κι έτσι σχηματίζεται αφρός.

### **ΣΤΡΟΦΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ**

Υδατικά διαλύματα πρωτεϊνών στρέφουν το επίπεδο πολωμένου φωτός προς τα αριστερά από -30° έως -60°C ανάλογα με το είδος της πρωτεΐνης. Το μέγεθος της στροφής εξαρτάται από τη δευτεροταγή δομή της πρωτεΐνης.

### **ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΦΩΤΟΣ**

Οι πρωτεΐνες απορροφούν στην περιοχή του υπεριώδους, στα 180-230nm ο πεπτιδικός δεσμός και στα 250-300nm για τους αρωματικούς δακτυλίους (φαινυλαλανίνη, τυροσίνη, θρυπτοφάνη).

## **ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ**

Οι πρωτεΐνες υδρολύονται με οξέα, βάσεις και ένζυμα. Συνήθως χρησιμοποιούνται οξέα. Π.χ. βρασμός διαλύματος 20% πρωτεΐνης με HCl επί 12-70 ώρες. Σε υψηλή θερμοκρασία (120°C) ο χρόνος υδρόλυσης ελαττώνεται σε 8-10 ώρες. Με αυτή τη μέθοδο αποφεύγεται η ρακεμοποίηση των αμινοξέων.

Αντίθετα η υδρόλυση με αλκάλι έχει ως αποτέλεσμα τη ρακεμοποίηση των αμινοξέων που τα υποβιβάζει από θρεπτικής άποψης.

Η ενζυματική υδρόλυση είναι η πιο εξειδικευμένη και δεν απομακρύνονται δραστικές ομάδες-υποκαταστάτες από το μόριο της πρωτεΐνης.

## **Ρόλος πρωτεϊνών στα τρόφιμα**

Ο ρόλος τους είναι σύνθετος και πολύπλοκος.

Οι πρωτεΐνες των μυών συγκρατούν νερό κι μπορούν να επηρεάσουν τη γεύση, τη τρυφερότητα και το χρώμα του φρέσκου κρέατος. Οι υδατοδιαλυτές και αλατοδιαλυτές πρωτεΐνες συνεισφέρουν θετικά στη δημιουργία γαλακτωμάτων με το λιπαρό κλάσμα του κρέατος.

Η πήξη γάλακτος (γιαούρτι, τυρί) γίνεται με τη θρόμβωση της καζεΐνης με τη βοήθεια οξέων, θέρμανσης, ενζύμων κ.α.). Η καζεΐνη δρα και ως σταθεροποιητής σε κατεψυγμένα τρόφιμα και στην παρασκευή του αφρού της μαρέγκας για γλυκίσματα.

Τα αυγά διευκολύνουν τη θρόμβωση, γαλακτωματοποίηση, τον σχηματισμό πηκτής και τη σταθεροποίηση της δομής του παρασκευάσματος. Οι πρωτεΐνες του λευκού του αυγού έχουν ιδιαίτερα αφριστικές ιδιότητες. Οι λιποπρωτεΐνες του κρόκου είναι υδρόφιλα κολλοειδή που προσροφούνται στη διαχωριστική επιφάνεια λίπους-νερού και σταθεροποιούν το σχηματιζόμενο γαλάκτωμα.

Στα δημητριακά (αλεύρι) η εφυδατωμένη γλουτένη (που δίνει συνοχή και ελαστικότητα στη ζύμη) παίζει σημαντικό ρόλο στη διόγκωση της αρτομάζας. Τα μόρια της γλουτένης στο αλεύρι βρίσκονται στενά συνδεδεμένα με δεσμούς H, διαμοριακές γέφυρες S-S και ιονικούς δεσμούς. Με το νερό η γλουτένη εφυδατώνεται, διογκώνεται και οι δυνάμεις συνοχής των πρωτεϊνικών μορίων να εξασθενούν, με αποτέλεσμα να ξεδιπλώνεται το πρωτεϊνικό μόριο. Παράλληλα σχηματίζονται διαμοριακοί δισουλφιδικοί δεσμοί και έτσι σχηματίζεται τρισδιάστατο πλέγμα με τις γνωστές ελαστικές και συνεκτικές ιδιότητες. Κατά την ωρίμανση της αρτομάζας η παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα διογκώνει την τελευταία για να ληφθεί το διογκωμένο ψωμί. Κατά το ψήσιμο του ψωμιού ζελατινοποιούνται οι πρωτεΐνες και το άμυλο κι έτσι λαμβάνεται η τελική δομή του προϊόντος.

## **ΔΙΑΤΡΟΦΗ**

Ο βασικός ρόλος των πρωτεϊνών στη διατροφή είναι η προμήθεια αζώτου και αμινοξέων στην οργάνισμός για τη σύνθεση πρωτεϊνών και άλλων ενώσεων που χρειάζονται N π.χ. επινεφρίνη, κρεατίνη κ.α.

Οι πρωτεΐνες αποτελούνται περίπου από 20 αμινοξέα. Τα 10 από αυτά ο οργανισμός δεν μπορεί να τα συνθέσει και πρέπει να τα λάβει με τη τροφή (ΑΠΑΡΑΙΤΗΤΑ). Τα υπόλοιπα μπορεί να συντεθούν από άλλη πηγή αζώτου στον οργανισμό και καλούνται ΜΗ ΑΠΑΡΑΙΤΗΤΑ.

Η ποιότητα της πρωτεΐνης σε μία διαίτα εξαρτάται από το είδος και το ποσό των απαραίτητων αμινοξέων που περιέχει και από τον βαθμό απορρόφησής τους από τον οργανισμό.

Γενικά οι ζωικές πρωτεΐνες είναι ανώτερης βιολογικής αξίας από τις φυτικές.

Το αμινοξύ, το οποίο σε μία κατηγορία πρωτεϊνών, π.χ. η λυσίνη στα δημητριακά, βρίσκεται στη μικρότερη ποσότητα (ποσότητα χαμηλότερη από την απαιτούμενη για την καθημερινή ανάγκη του οργανισμού) καλείται «περιοριστικό» αμινοξύ. Η γνώση του περιοριστικού αμινοξέος για κάθε βασική κατηγορία τροφίμων σε συνδυασμό με την αρχή της αλληλοσυμπλήρωσης βοηθούν στη λήψη σωστών συνδυασμών τροφών με πρωτεΐνες χαμηλής βιολογικής αξίας.

Π.χ. Το ψωμί, θεωρείται πηγή πρωτεΐνης χαμηλής βιολογικής αξίας, λόγω απουσίας της λυσίνης, όταν συνδυαστεί με τυρί (από το οποίο απουσιάζει η μεθειονίνη) δίνει τροφή με πρωτεΐνες υψηλής βιολογικής αξίας γιατί μία πρωτεΐνη συμπληρώνει τις ελλείψεις της άλλης σε απαραίτητα αμινοξέα. (αλληλοσυμπλήρωση).

Η ποιότητα μιας πρωτεΐνης μπορεί να βαθμολογηθεί χημικά με τον συντελεστή **Χημικός βαθμός**. Γίνεται σύγκριση των αμινοξέων που περιέχονται σε ένα τρόφιμο με εκείνα που περιέχονται στο αυγό που αυθαίρετα λαμβάνει το 100 στην κλίμακα αξιολόγησης πρωτεϊνών. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ:

Υπολογίζεται το περιεχόμενο του υπό εξέταση τροφίμου σε καθένα από τα απαραίτητα αμινοξέα ( $Ax_i$ ) όπου  $x_1, x_2, \dots, x_i$  τα απαραίτητα αμινοξέα. Στη συνέχεια υπολογίζεται το συνολικό ποσό των απαραίτητων στο τρόφιμο αμινοξέων  $\Sigma Ax_i$ . Στη συνέχεια γίνονται οι ίδιοι υπολογισμοί για το αυγό –  $Ae_i$  &  $\Sigma Ae_i$ .

Η τιμή του πηλίκου  $\frac{Ax_i \Sigma Ae_i}{Ae_i \Sigma Ax_i}$  αποτελεί το Χημικό Βαθμό της πρωτεΐνης.

Χημικός βαθμός πρωτεϊνών		
Τρόφιμο	με βάση το αυγό	Περιοριστικά Αμινοξέα
Γάλα (Αγελ.)	60	Μεθ + Κυστ.
Αυγό	100	-
Καζέινη	60	Μεθ + Κυστ.
Αλβουμίνη αυγού	90	Θρυπτ
Μυς βοδινού	80	Μεθ + Κυστ.
Συκώτι βοδινού	70	Μεθ + Κυστ.
Μυς χοιρινού	80	Μεθ + Κυστ.
Ψάρι	75	Θρυπτ.
Σίκαλη	90	Θρεον.
Ρύζι	75	Λυσίνη
Καλαμπόκι	45	Θρυπτ.
Αλεύρι λευκό	50	Λυσίνη
Γλουτένη σιταριού	40	Λυσίνη
Σογιάλευρο	70	Μεθ + Κυστ.
Ηλιόσποροι	70	Λυσίνη
Βαμβακόσποροι	80	Μεθ + Κυστ.
Πατάτα	70	Μεθ + Κυστ.
Φασόλια	42	Μεθ + Κυστ.
Αρακάς	60	Μεθ + Κυστ.
Γλυκοπατάτα	75	Μεθ + Κυστ.
Σπανάκι	90	Μεθ + Κυστ.

Η **βιολογική αξία** των πρωτεϊνών εκφράζεται και με τον αριθμό PER (protein efficiency ratio) δίνει πόσα μέρη πρωτεΐνης του σώματος του πειραματόζωου μπορούν να αντικατασταθούν από 100 μέρη πρωτεΐνης που δόθηκαν μέσω της τροφής στο πειραματόζωο.

$$PER = \frac{\text{αύξηση βάρους (g)}}{\text{καταναλωθείσα πρωτεΐνη (g)}}$$

## Επίδραση κατεργασιών στις δομικές και θρεπτικές ιδιότητες των πρωτεϊνών

### 1. Θερμική κατεργασία

Ανάλογα με την παρουσία ή απουσία παραγόντων (υγρασία, χρόνος, θερμοκρασία κ.α.) η θερμική κατεργασία μπορεί να έχει ωφέλιμη ή επιβλαβή επίδραση.

Η θρεπτική αξία των φυτικών πρωτεϊνών αυξάνεται με τη θέρμανση, λόγω της καταστροφής αναστολών αμινοξέων π.χ. αναστολείς θρυψίνης (βρόμη, σίκαλη). Επίσης με τη θέρμανση βελτιώνεται η αξιοποίηση και η ικανότητα πέψης των αμινοξέων που περιέχουν S (μεθειονίνη, τρυπτοφάνη, θρεονίνη από το σιτάρι στο ψωμί).

Οι αρνητικές επιδράσεις της θερμικής κατεργασίας είναι:

1. Οξειδωση των αμινοξέων όπως αποκαρβοξυλίωση, απαμίνωση και απώλεια S.
2. Μεταβολή στους δεσμούς των αμινοξέων με αποτέλεσμα να καθυστερεί η απελευθέρωσή τους κατά την πέψη (παρεμπόδιση της πρωτεϊνοσύνθεσης).
3. Σχηματισμός νέων δεσμών μεταξύ των αμινοξέων που δεν υδρολύονται από τα ένζυμα της πέψης.

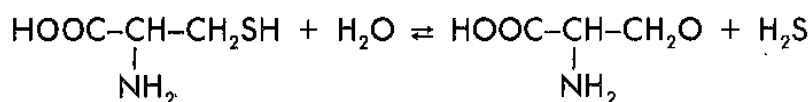
Μεγάλη ζημία παρατηρείται παρουσία αναγόντων σακχάρων καθώς συμμετέχουν στην αντίδραση Maillard ή στη μη ενζυματική αμαύρωση. Τα σχηματιζόμενα αμινοσάκχαρα παρεμποδίζουν την ενζυματική υδρόλυση των πρωτεϊνών. Κατά την πορεία της αντίδρασης Maillard τα ενδιάμεσα προϊόντα πολυμερίζονται, η αμαύρωση αυξάνεται και καταστρέφονται δομικά σημαντικά ποσά αμινοξέων.

Εάν απουσιάζουν οι αναγωγικές ουσίες αλληλοεπιδρούν οι πρωτεΐνες μεταξύ τους (>100°C), σχηματίζονται νέοι δεσμοί οι οποίοι δεν αποικοδομούνται από τα ένζυμα της πέψης και δεν απορροφώνται τα αμινοξέα από τον οργανισμό.

Στην αρχή της θέρμανσης (30-35°C) «ξεδιπλώνονται» οι πεπτιδικές αλυσίδες, σχηματίζονται ασταθείς διαμοριακοί δεσμοί με αποτέλεσμα τη συρρίκνωση της δομής των πρωτεϊνών και συνεπώς την ελάττωση της ικανότητάς τους να συγκρατούν νερό. Σε προχωρημένα στάδια θέρμανσης (50-75°C) νέοι διαμοριακοί δεσμοί σχηματίζονται σε συνδυασμό με τη θρόμβωση και μετουσίωση των πρωτεϊνών.

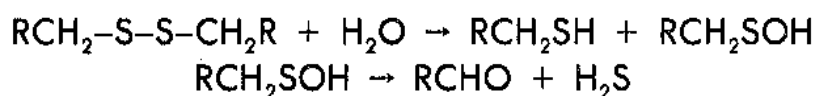
Συγκεκριμένα, στους 61-63°C για το κρέας και στους 45°C για τα ψάρια, το κολλαγόνο μαλακώνει καθώς η διαμόρφωση του έλικα καταστρέφεται. Αποτέλεσμα αυτού είναι η λήψη τρυφερού συνδετικού ιστού.

Στο γάλα κατά την παστερίωση γίνεται αδρανοποίηση ενζύμων. Επίσης επέρχεται ελαφρά μετουσίωση που οδηγεί στον σχηματισμό δεσμών S-S και προκαλεί αλλοίωση γεύσης. Στη β-γαλακτογλοβουλίνη οι σουλφυδρικές ομάδες ενεργοποιούνται και δίνουν H<sub>2</sub>S:



Σε μεγαλύτερη θερμοκρασία (>80°C) οι πρωτεΐνες θρομβώνονται, αφυδατώνονται οι σουλφυδριλικές ομάδες προς τις αντίστοιχες δισουλφιδικές.

Η μεγαλύτερη καταστροφή σε ψηλή θερμοκρασία υφίσταται η κυστίνη. Στους 115°C το 50-60% αυτού του αμινοξέος καταστρέφεται ενώ παράγεται H<sub>2</sub>S.



Η χρήση βάσεων σε συνδυασμό με την υψηλή θερμοκρασία υποβιβάζει τη θρεπτική αξία των πρωτεϊνών λόγω σχηματισμού νέων προϊόντων που απορροφούνται δύσκολα.

### **Ψύξη-κατάψυξη**

Η χαμηλή θερμοκρασία και κυρίως η κατάψυξη επιδρά περισσότερο στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των πρωτεϊνών π.χ. υφή παρά στη θρεπτική αξία. Κατά την απόψυξη η ενζυματική δραστηριότητα ενισχύεται σημαντικά με αποτέλεσμα την αλλοίωση της υφής του προϊόντος.

Επιπλέον παρατηρούνται μη αντιστρεπτές δομικές μεταβολές λόγω διατάραξης αλληλεπιδράσεων νερού – πρωτεϊνών με την κατάψυξη και αντικατάσταση από αλληλεπιδράσεις πρωτεϊνών-πρωτεϊνών. Αποτέλεσμα την αλλοίωση της υφής και την ικανότητας συγκράτησης νερού από τις πρωτεΐνες.

Τα λιπίδια, κυρίως στα ψάρια, μπορεί να αυτοξειδωθούν στην κατάψυξη προς σχηματισμό ελευθέρων ριζών και υδροϋπεροξειδία. Αυτές οι ενώσεις αν αντιδράσουν με πρωτεΐνες προκαλούν πολυμερισμό των πρωτεϊνών και καταστροφή αμινοξέων.

### **Πηγές και παρασκευάσματα πρωτεϊνών**

Οι ζωικές πρωτεΐνες, κυρίως του κρέατος, είναι υψηλού κόστους και περιορισμένες σε ποσότητα. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με το συνεχώς αυξανόμενο πληθυσμό, απαιτούν την εξεύρεση νέων πηγών πρωτεϊνών.

Έτσι, η τεχνολογία έχει στραφεί:

α) προς τα επεξεργασμένα πρωτεϊνικής φύσης τρόφιμα. Συμπυκνώματα φυτικών πρωτεϊνών (σόγια, βρόμη, ζαχαροκάλαμο) και πρωτεϊνών που προέρχονται από θαλασσινά (φτηνά ψάρια και οστρακοειδή).

β) προς την αξιοποίηση των πρωτεϊνών που προέρχονται από τα φυτά και τους μικροοργανισμούς. Χρησιμοποιούνται μονοκύτταροι οργανισμοί (ζύμες, μύκητες και βακτήρια), οι οποίοι με φτηνά θρεπτικά υλικά (μελάσσα και αμμωνία ή νιτρικά άλατα) πολλαπλασιάζονται γρήγορα και δίνουν αξιόλογα ποσά πρωτεΐνης.