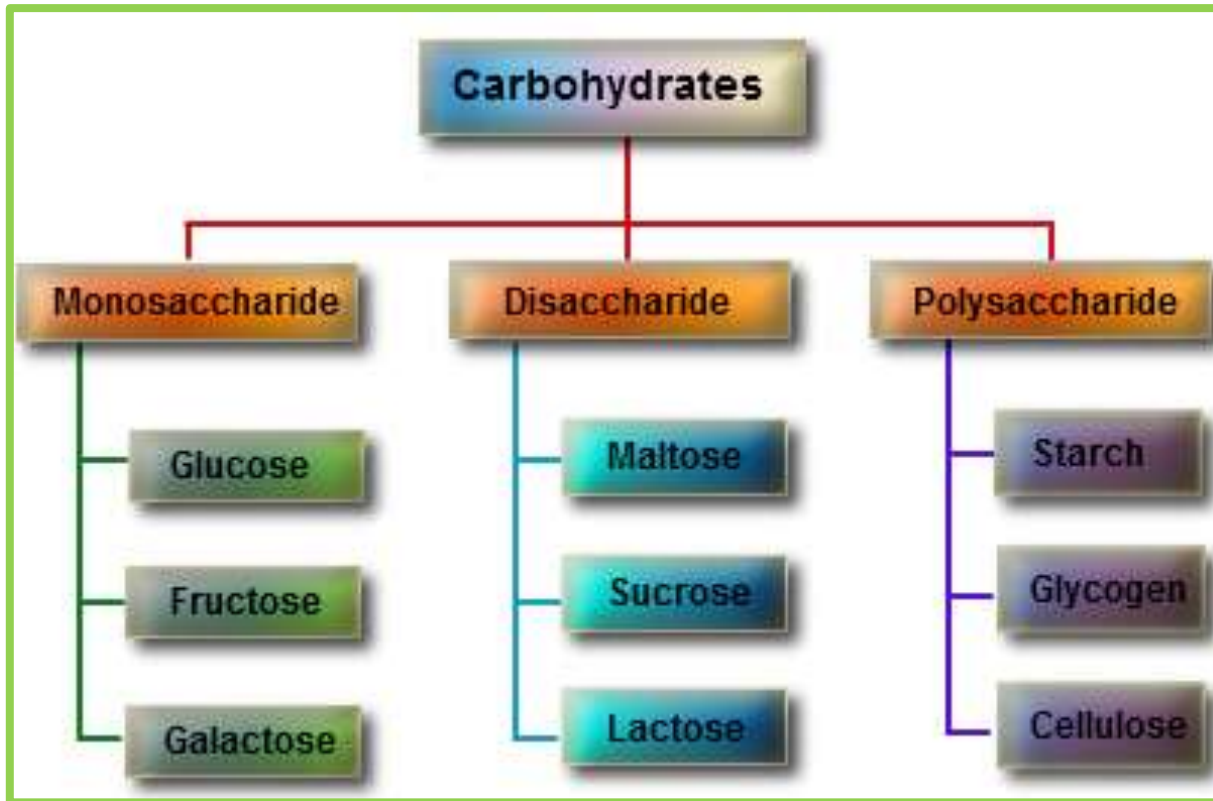


Υδατάνθρακες-2^ο μέρος



Αργυρώ Μπεκατώρου

Καθηγήτρια Χημείας & Τεχνολογίας Τροφίμων

Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Πατρών

Πάτρα 2024

Φυτοβλέννες

- Ουσίες που έχουν την ιδιότητα να διογκώνονται και να σχηματίζουν πηκτές (**υδροκολλοειδή**)
- Έχουν εφαρμογή στη μικροβιολογία, την παραγωγή τροφίμων και υλικών συσκευασίας [εδώδιμα (*edible*) films για προστασία π.χ. από οξειδώσεις και μικροβιακή αλλοίωση στο κρέας]
 - ✓ Άγαρ
 - ✓ Καραγεννάνες
 - ✓ Αλγινικό οξύ



Ετεροπολυσακχαρίτες

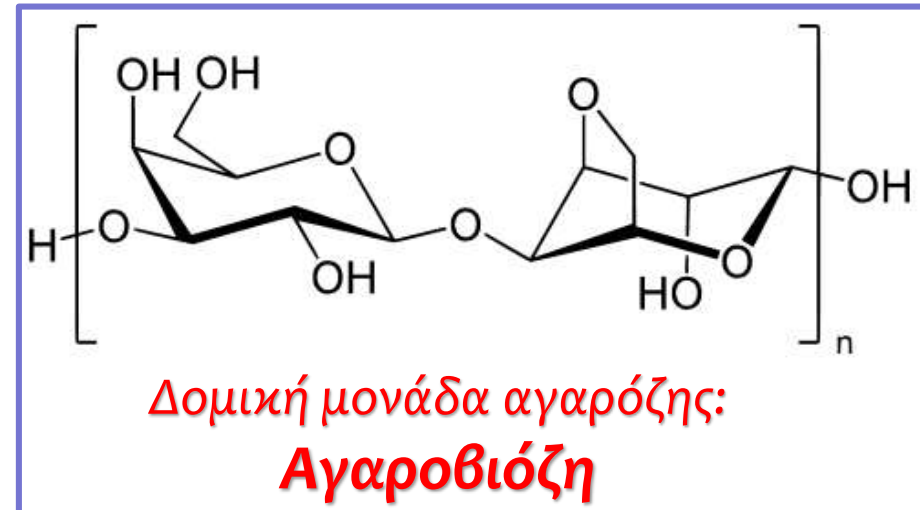
Φυτοβλέννες

■ Άγαρ

✓ Βρίσκεται στα κυτταρικά τοιχώματα ορισμένων ερυθρών φυκών γένους *Gelidium*, *Gracilaria*, κ.α.

(για εμπορική χρήση απομονώνεται από το *Gelidium amansii*)

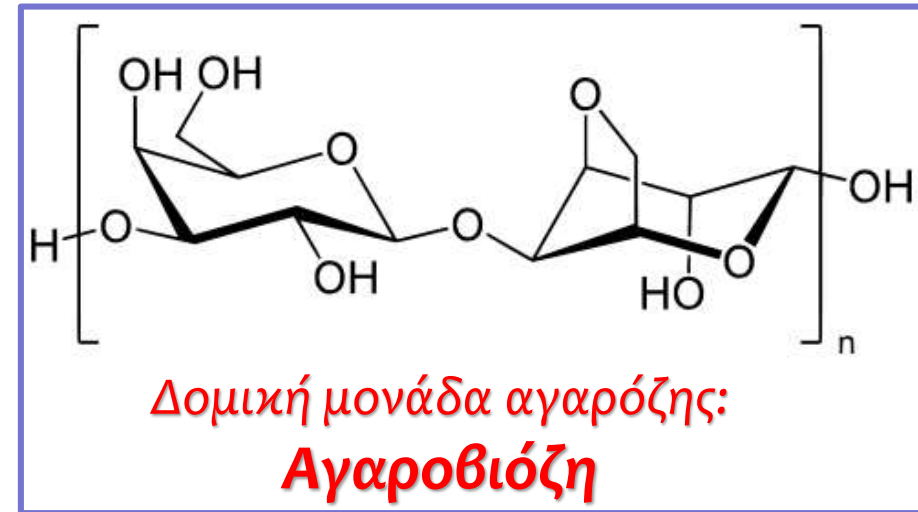
✓ Σχηματίζει σταθερά, διαφανή & ελαστικά gels



Φυτοβλέννες

■ Άγαρ

✓ Είναι πολύπλοκο μίγμα πολυσακχαριτών, με δύο κυριότερα πολυμερή:



✓ Αγαρόζη (2/3)

(β-D-1→3 γαλακτάνη & α-L-1→4-(3,6)-άνυδρο-γαλακτάνη)

✓ Αγαροπηκτίνη:

(β-D-1→3 & α-L-1→4-γαλακτάνη μερικώς εστεροποιημένη με θειικό οξύ)

Ετεροπολυσακχαρίτες

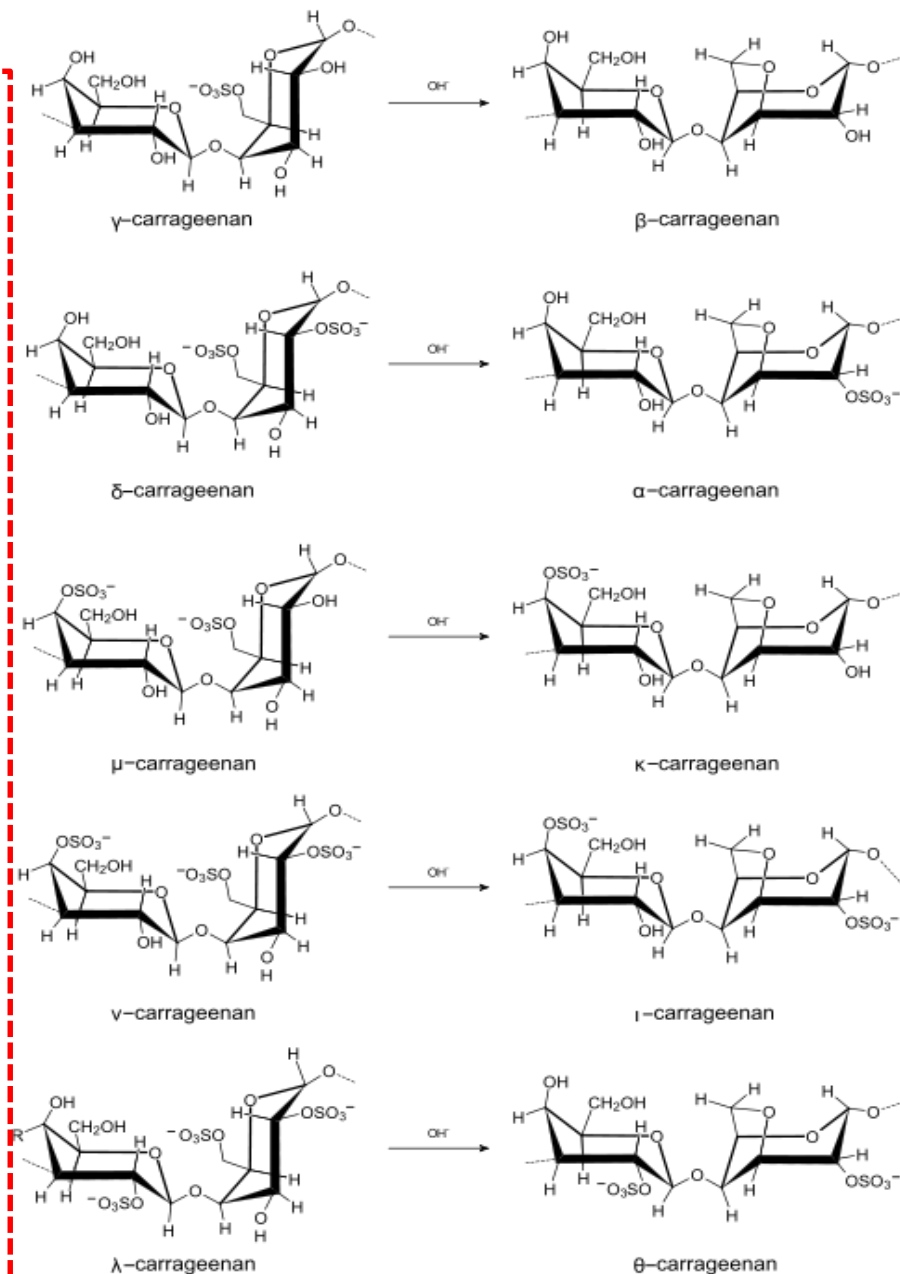
Φυτοβλέννες

■ Καραγεννάνες

✓ **Θεικές γαλακτάνες** όπως το άγαρ

✓ Χρησιμοποιούνται στην παρασκευή σοκολατούχου γάλακτος (σταθεροποιητές), για βελτίωση της υφής των τυριών, στα παγωτά κ.α.

✓ Υπάρχουν 3 κύρια είδη εμπορικών τύπων, αναλόγως του αριθμού και της θέσης θεικών εστερομάδων



Ετεροπολυσακχαρίτες

Φυτοβλέννες

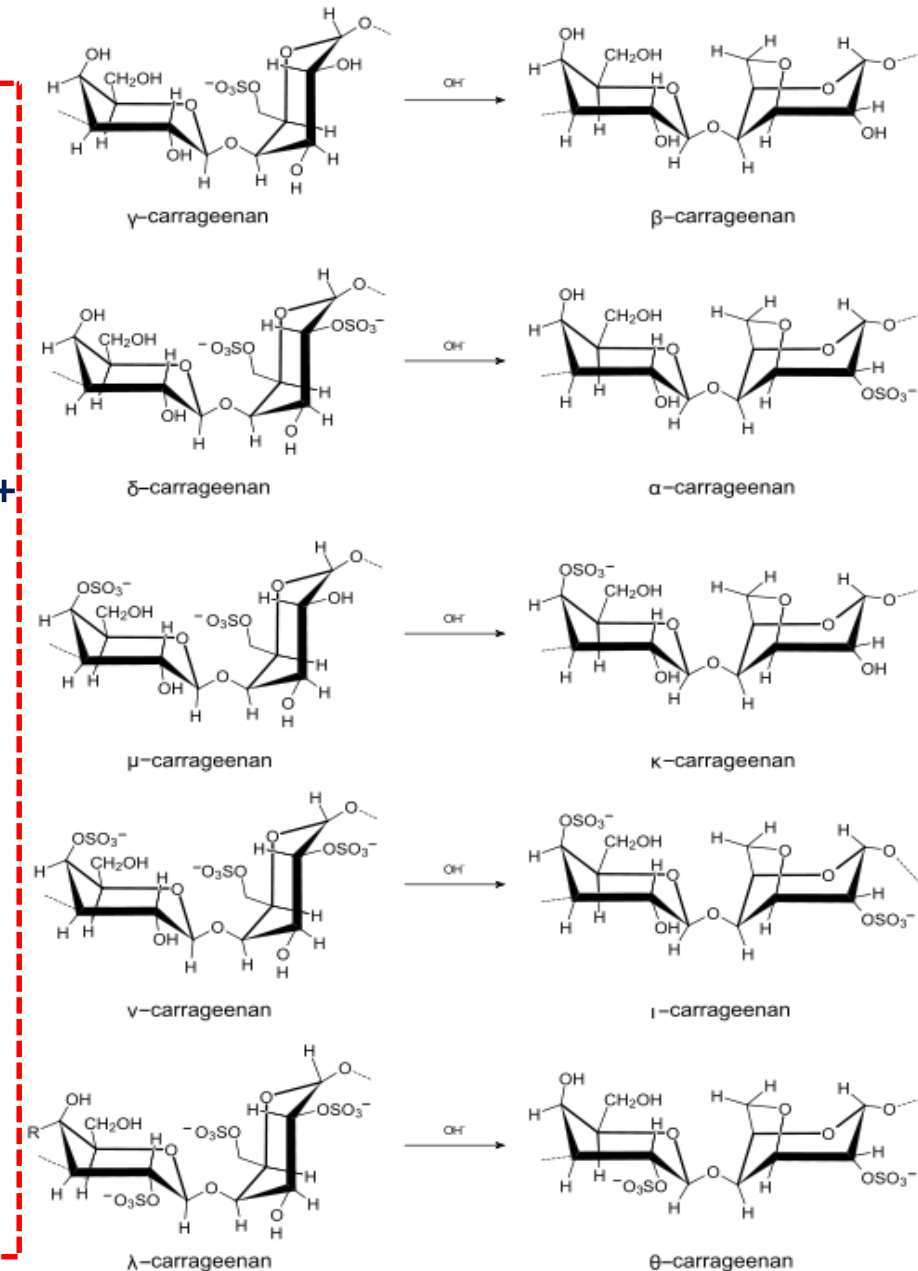
■ Καραγεννάνες

!!

✓ **κ-καραγεννάνες:**
σχηματίζουν σκληρές
πηκτές (gels) παρουσία K^+

✓ **ι-καραγεννάνες:**
σχηματίζουν μαλακές
πηκτές παρουσία Ca^{+2}

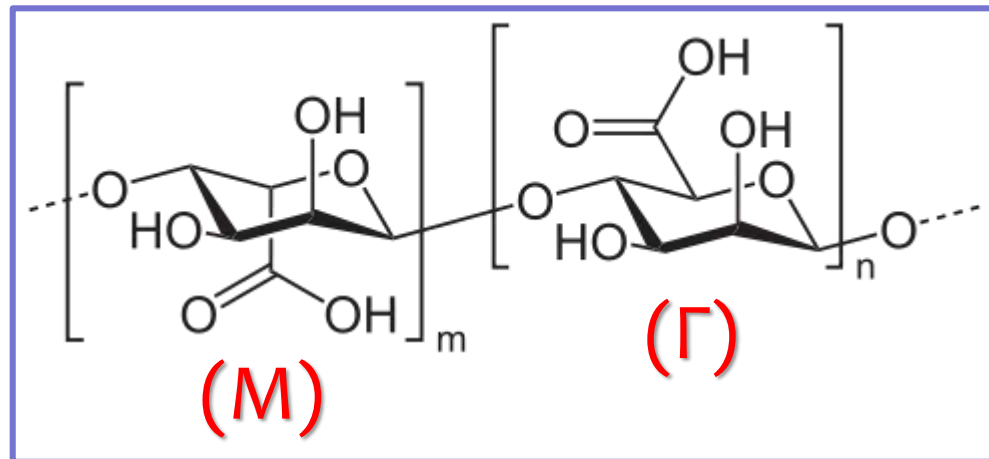
✓ **λ-καραγεννάνες:**
δεν σχηματίζουν πηκτές



Ετεροπολυσακχαρίτες

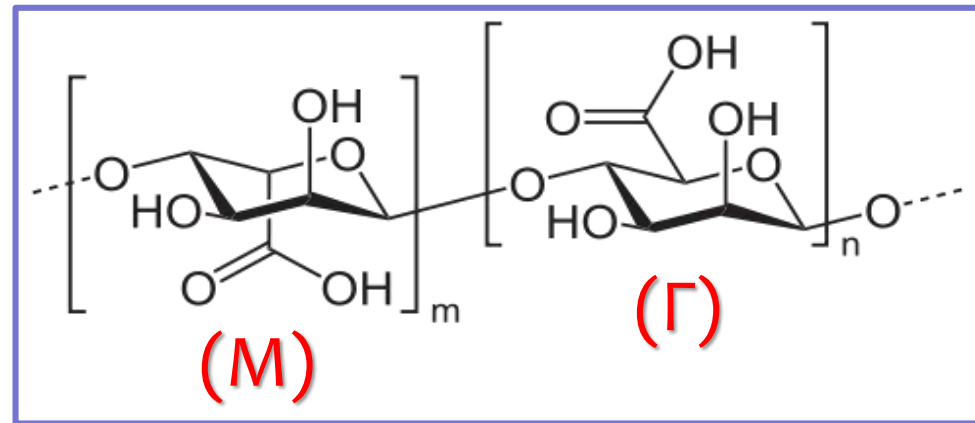
Φυτοβλέννες

- Αλγίνη (αλγινικό οξύ)
- ✓ Είναι ανιονικός πολυσακχαρίτης **φυκών** όπως:
Macrocystis pyrifera, *Ascophyllum nodosum*,
Laminaria sp., και κάποιων ειδών
βακτηρίων *Pseudomonas* & *Azotobacter*



Φυτοβλέννες

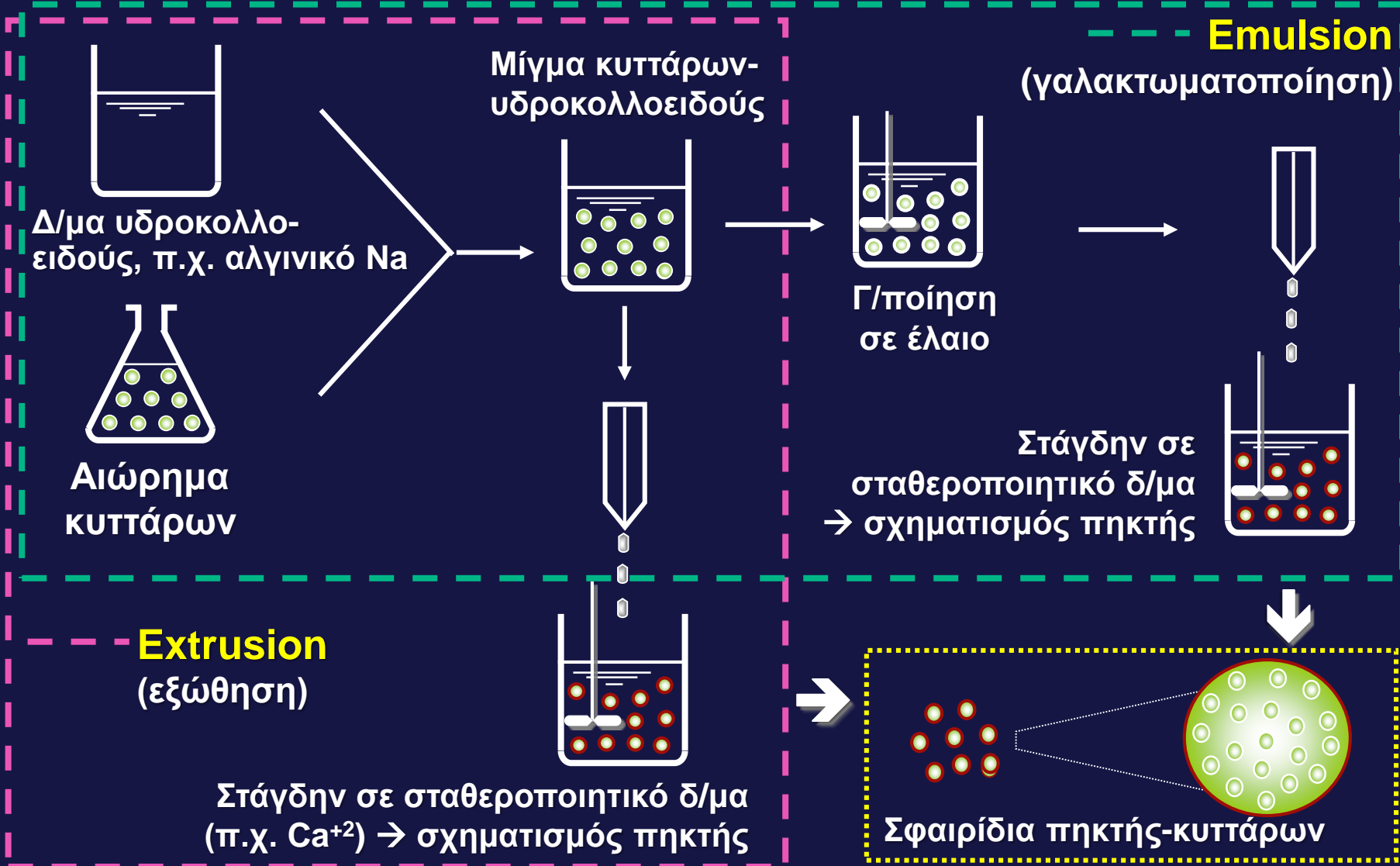
■ Αλγίνη (αλγινικό οξύ)



- ✓ Γραμμικό πολυμερές που αποτελείται από 1→4 δεσμευμένες μονάδες β -D-μανουρονικού οξέως (M), με εναλασσόμενα ολιγομερή ή μονομερή α -L-γουλουρονικού οξέως (Γ) σε διάφορες αναλογίες
- ✓ Απορροφά γρήγορα νερό 200-300 φορές το βάρος του
- ✓ Χρησιμοποιείται (άλατά του με Fe^{+3} , Mg^{+2} , NH_4^{+} κ.α.) ως παχυρευστοποιητής, πηκτοποιητής, σταθεροποιητής, και γαλακτωματοποιητής κυρίως στα παγωτά.

Ετεροπολυσακχαρίτες

ΕΦΑΡΜΟΓΗ: Τεχνικές εγκλεισμού μικροβιακών κυττάρων ή άλλων συστατικών σε πηκτές υδροκολλοειδών



Ετεροπολυσακχαρίτες

ΕΦΑΡΜΟΓΗ: Τεχνικές Μοριακής Γαστρονομίας
(ανάμιξη και πηκτοποίηση υγρών)



Ετεροπολυσακχαρίτες



Φυτικά κόμμεα (gums)

- Μεγάλη κατηγορία **υδρόφιλων** ουσιών με **κομμιώδη υφή**
- **Λειτουργικές ιδιότητες** στα τρόφιμα:
 - ✓ Πηκτοποιητές, κατακρατητές υγρασίας, σταθεροποιητές γαλακτωμάτων, σταθεροποιητές αφρού, διαυγαστικά (π.χ. στα κρασιά), κ.α.
- Η σύσταση πολλών κόμμεων δεν είναι γνωστή
- Είτε εκρέουν από κορμούς δένδρων (**αραβικό κόμμι, κόμμι τραγακανθικού**) ή προέρχονται από σπόρους (**κόμμι γκουάρ, χαρουπιάς κ.α.**)



Ετεροπολυσακχαρίτες

Φυτικά κόμματα (gums)

!

■ Αραβικό κόμμα

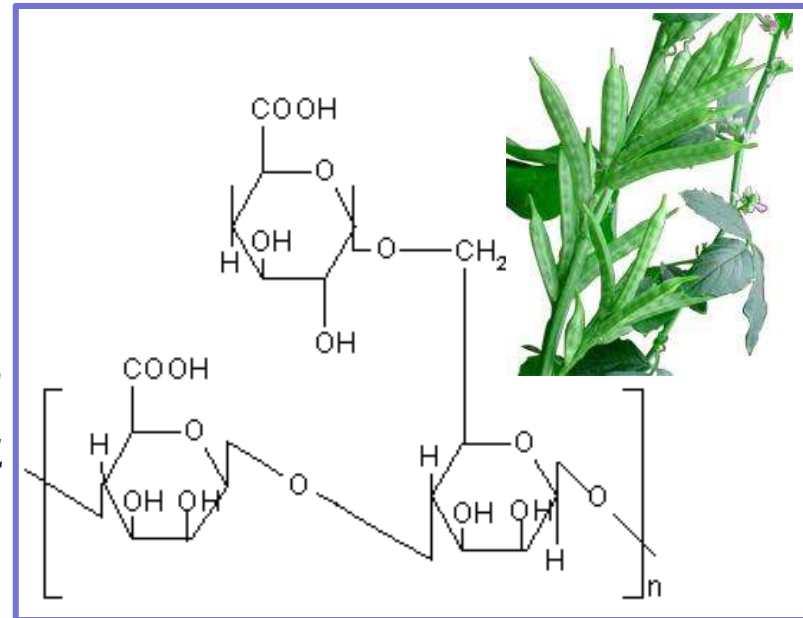
✓ Σύνθετο μίγμα γλυκοπρωτεϊνών και πολυσακχαριτών με μεγάλη περιεκτικότητα σε γλυκουρονικό οξύ

✓ Με υδρόλυση αποδίδει, εκτός απ' το οξύ, D-γαλακτόζη, L-αραβινόζη, L-ραμνόζη



■ Κόμμα Γκουάρ

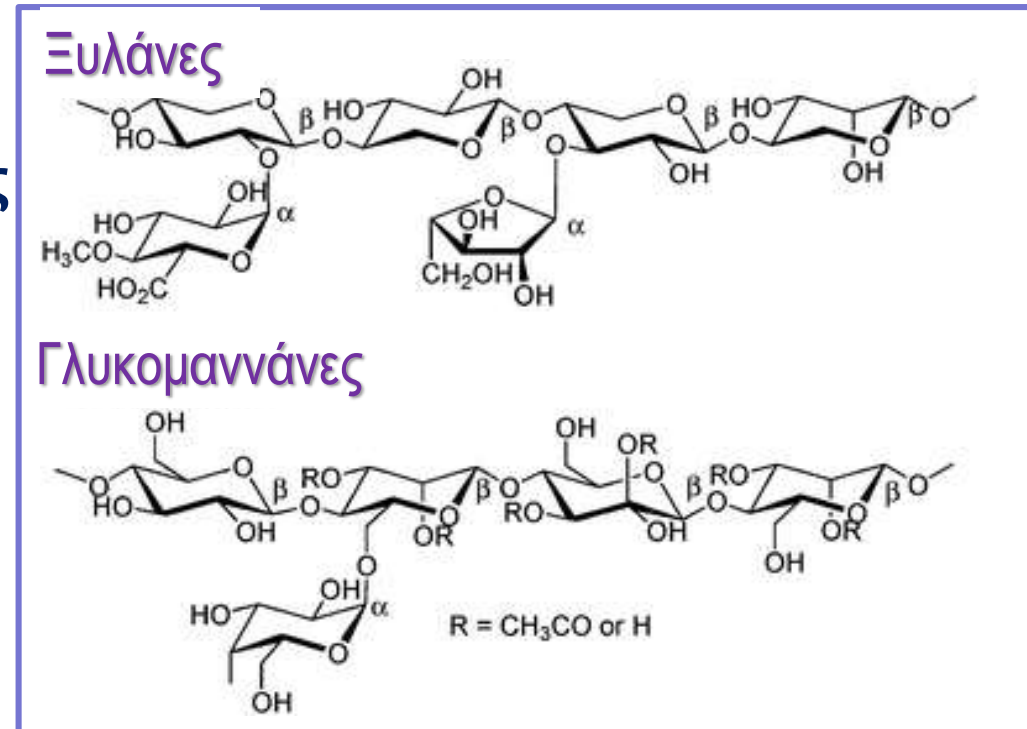
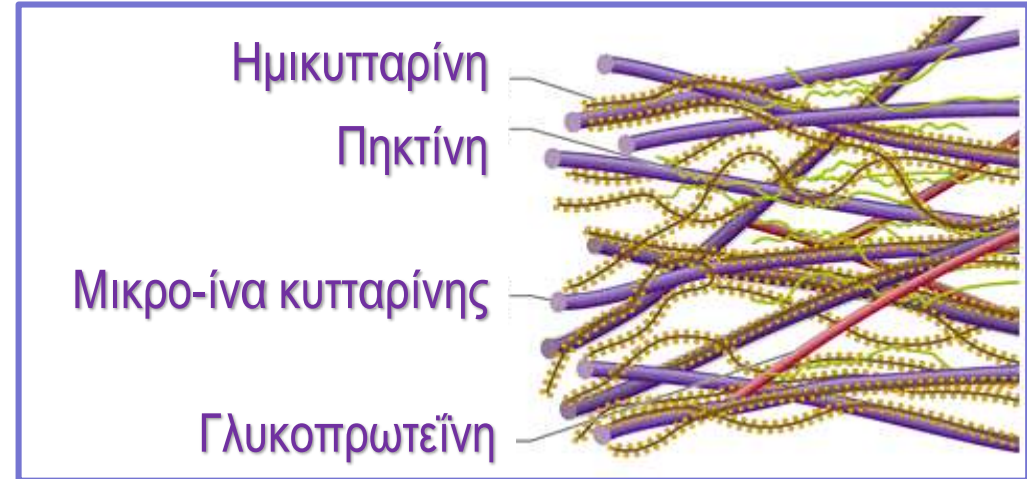
✓ Πολυσακχαρίτης γαλακτόζης και μαννόζης (γραμμική αλυσίδα β-1→4-δεσμευμένων μονάδων μαννόζης με πλάγιες αλυσίδες γαλακτόζης συνδεδεμένες με 1 → 6 δεσμούς



Ετεροπολυσακχαρίτες

Ημικυτταρίνες & Πεντοζάνες !!!

- Είναι ενώσεις που απαντούν στα κυτταρικά τοιχώματα των φυτικών κυττάρων ενωμένες με τη λιγνίνη και την κυτταρίνη
- Αποτελούνται από μονάδες **εξουρονικών οξέων** (κυρίως D-γλυκουρονικό) και μονάδες **πεντοζών** και **εξοζών** (ξυλόζη, γλυκόζη, μαννόζη, γαλακτόζη, ραμνόζη)



Ετεροπολυσακχαρίτες

Πηκτινικές ύλες

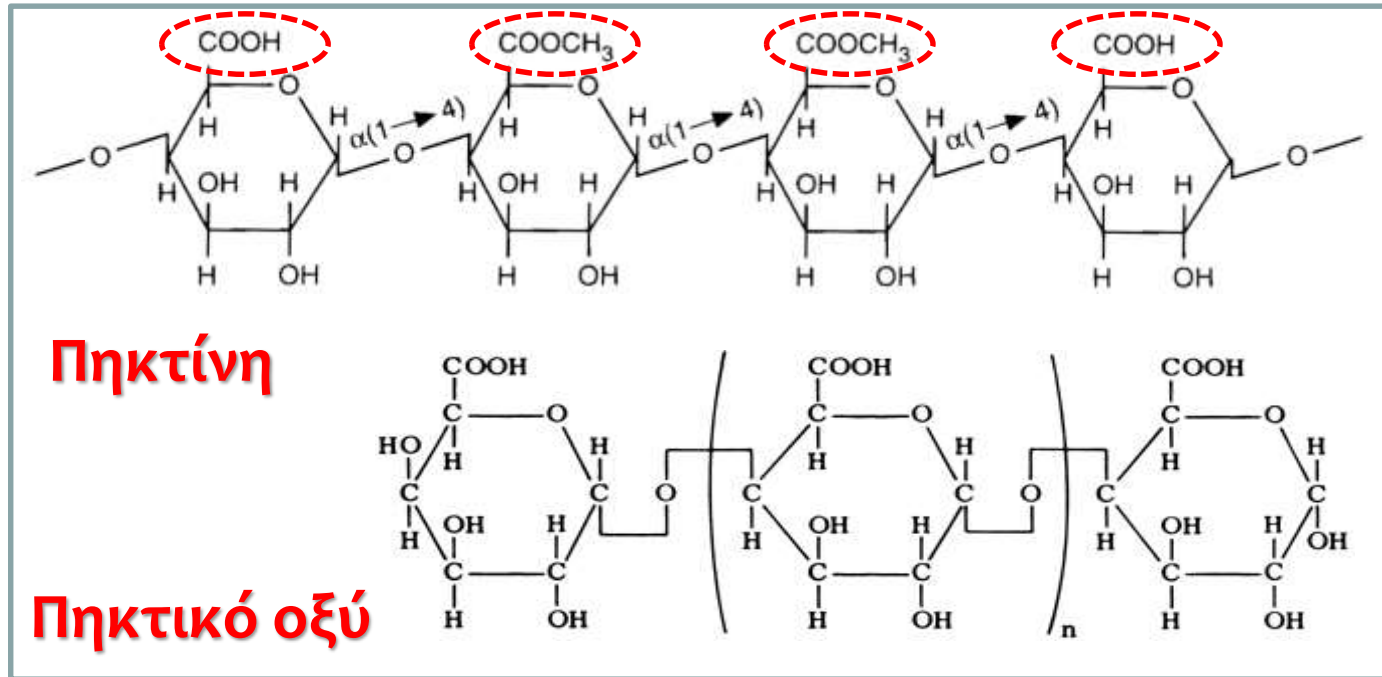
!!!!

- ✓ Πολύπλοκα κολλοειδή παράγωγα υδατανθράκων, συστατικά των κυτταρικών τοιχωμάτων των φυτών
- ✓ Περιέχουν σε μεγάλη αναλογία:
Μονάδες γαλακτουρονικού οξέως α(1→4)
δεσμευμένες, μερικώς εστεροποιημένες
στις καρβοξυλικές ομάδες ως μεθυλεστέρες,
και μερικώς ή τελείως εξουδετερωμένες με
μια ή περισσότερες βάσεις

Ετεροπολυσακχαρίτες

Πηκτινικές
ύλες

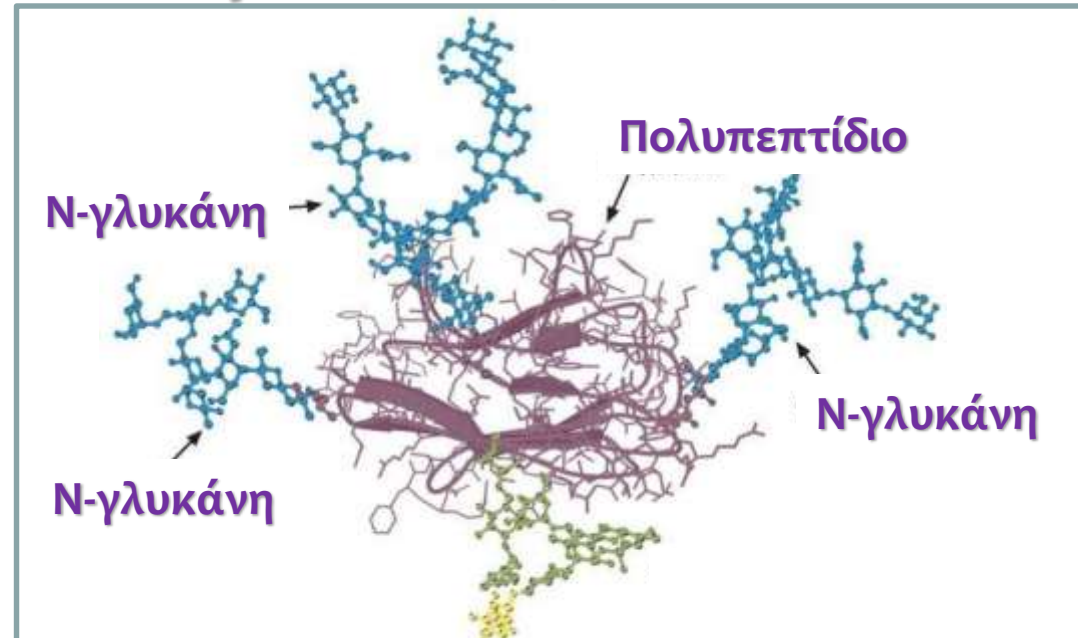
!!!!



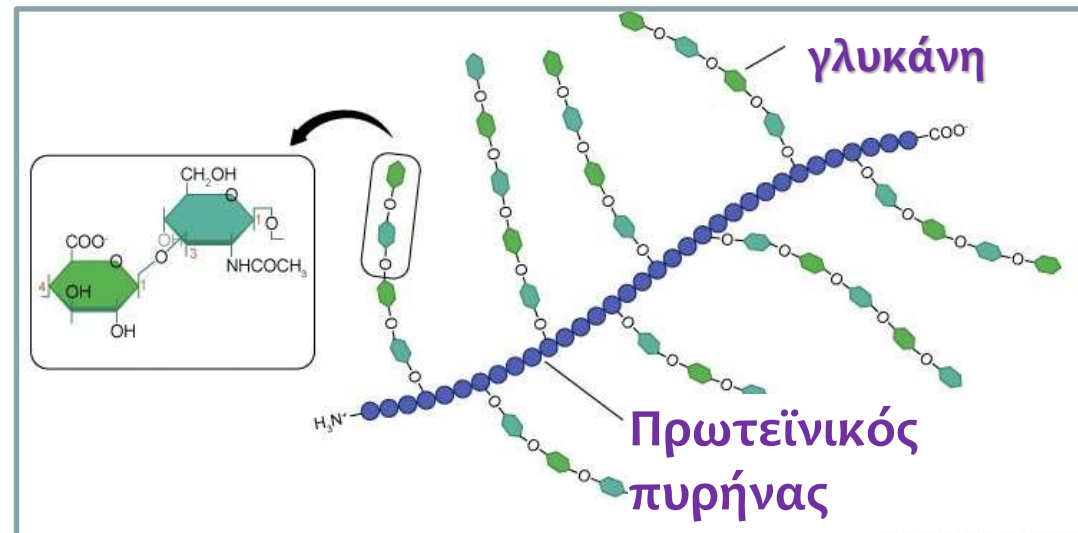
- ✓ **Πηκτίνη:** Πολυγαλακτουρονικά οξέα με αναλογία ομάδων μεθυλεστέρα που ποικίλει, ικανά να σχηματίσουν πηκτές
- ✓ **Πηκτινικά οξέα:** Πολυγαλακτουρονικά οξέα με σχεδόν αμελητέα αναλογία ομάδων μεθυλεστέρα
- ✓ **Πηκτικά οξέα:** Πολυγαλακτουρονικά οξέα ελεύθερα από ομάδες μεθυλεστέρα

Γλυκοπρωτεΐνες & πρωτεογλυκάνες

✓ **Γλυκοπρωτεΐνες:**
πρωτεΐνες μεγάλης βιολογικής σημασίας ενωμένες ομοιοπολικά με ολιγοσακχαρίτες (γλουβουλίνες, ορμόνες, τρανσφερίνες, κ.α.)



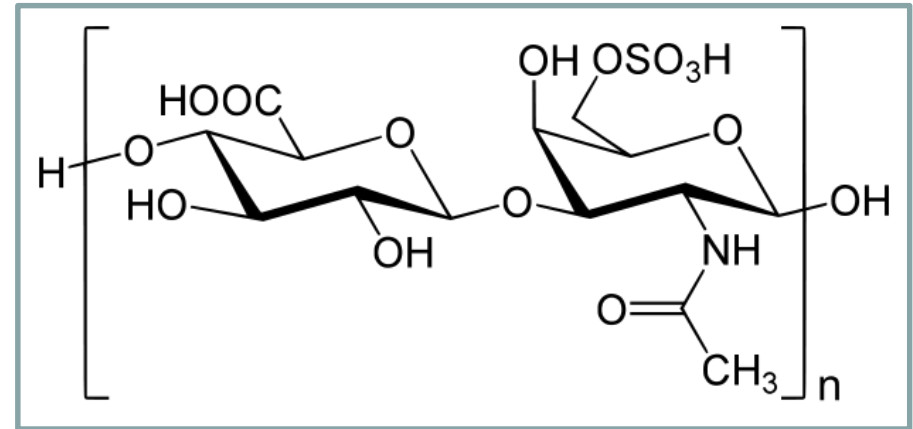
✓ **Πρωτεογλυκάνες:**
πολυσακχαρίτες χημικά δεσμευμένοι με πρωτεΐνες (συστατικά κυρίως συνδετικού ιστού, χόνδρων κ.α.)



Ετεροπολυσακχαρίτες

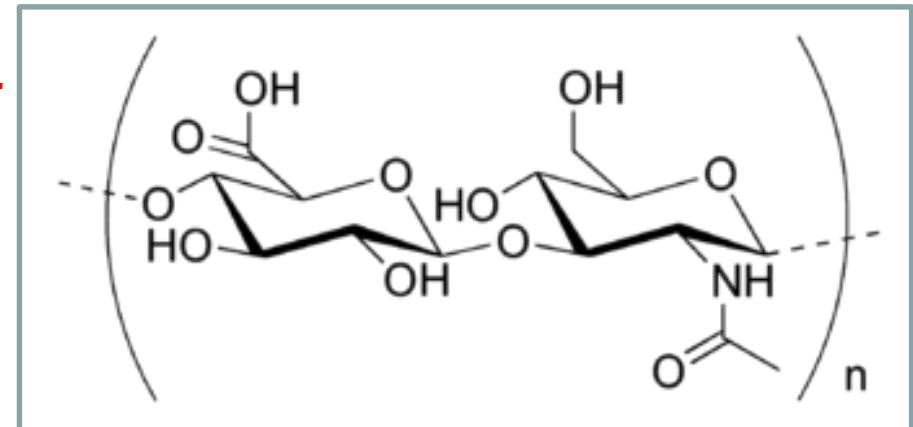
Θειική χονδροϊτίνη

- Πολυσακχαρίτης που αποτελείται από θειικά εστεροποιημένη **N-ακετυλο-D-γλυκοζαμίνη** και **D-γλυκουρονικό οξύ** (1:1)



Υαλουρονικό οξύ

- Πολυσακχαρίτης που αποτελείται από **N-ακετυλο-D-γλυκοζαμίνη** και **D-γλυκουρονικό οξύ**
- ✓ Είναι συστατικά του συνδετικού ιστού

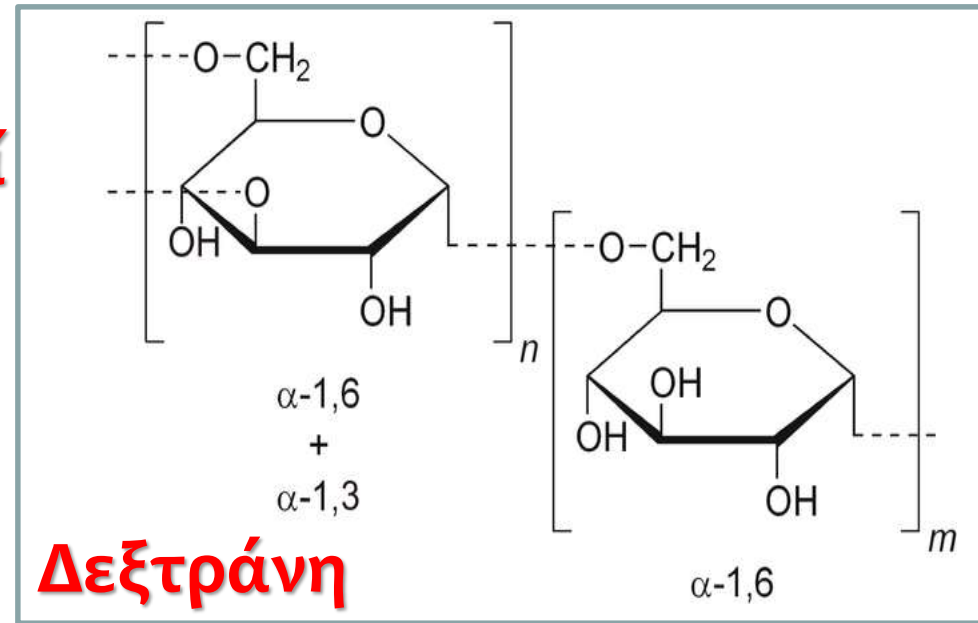


!

Ετεροπολισακχαρίτες

Δεξτράνη & Ξανθάνη

- **Εξωκυττάριοι μικροβιακοί πολυσακχαρίτες που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα τροφίμων (σταθεροποιητές, πηκτωματογόνοι, ενισχυτές αφρού, κ.α.)**



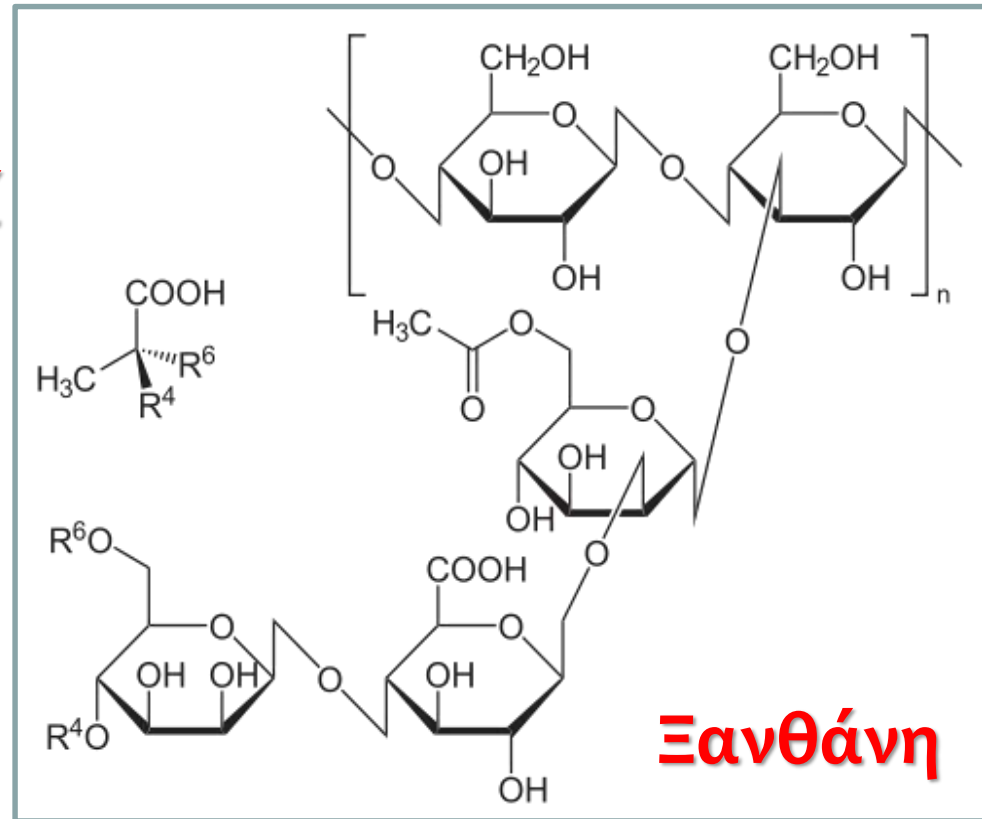
- ✓ **Δεξτράνη:** α-1→6 δεσμευμένες μονάδες γλυκόζης με διακλαδώσεις α-1→3, α-1→2, α-1→4



Ετεροπολισακχαρίτες

Δεξτράνη & Ξανθάνη

- **Εξωκυττάριοι μικροβιακοί πολυσακχαρίτες** που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα τροφίμων (σταθεροποιητές, πηκτωματογόνοι, ενισχυτές αφρού, κ.α.)



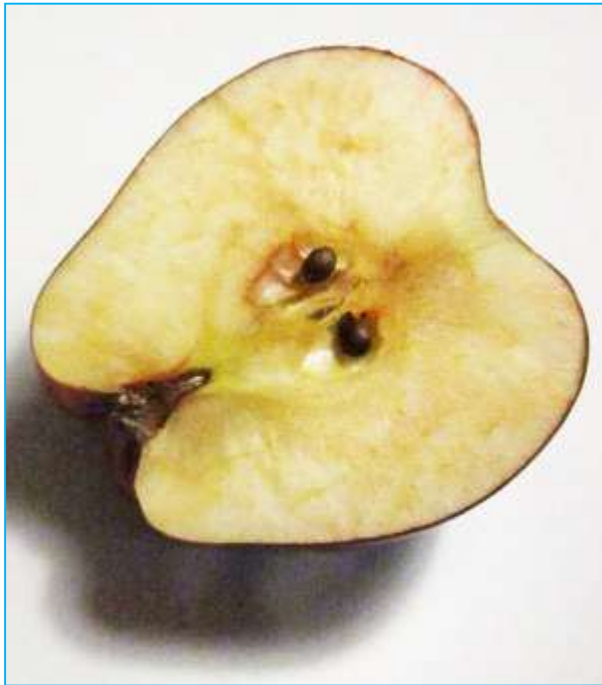
- ✓ **Ξανθάνη:** β -1 \rightarrow 4 ετεροπολυσακχαρίτης με δομικό συστατικό πέντε μονάδων σακχάρων (γλυκόζη, μαννόζη, γλυκουρονικό)



!!!

Αντιδράσεις αμαύρωσης υδατανθράκων

Οξειδωτική & μη αμαύρωση



Αμαύρωση φρούτων ή λαχανικών μετά από τεμαχισμό και επαφή με τον αέρα/ένζυμα

- Οι αντιδράσεις αμαύρωσης των τροφίμων διακρίνονται σε **οξειδωτικές**, **μη οξειδωτικές** και **ενζυμικές** ή **μη ενζυμικές**, ανάλογα με τα αρχικά τους στάδια
- **Οξειδωτική αμαύρωση**
 - ✓ Μπορεί να αρχίσει **ενζυμικά** ή **μη ενζυμικά** (π.χ. από ακτινοβολία). Περιλαμβάνει μετατροπές όπως:
 - Αλδόζες → αλδονικά οξέα → 2-κετοαλδονικά οξέα → μικρότερα προϊόντα
 - Ασκορβικό → δεϋδροασκορβικό
 - ✓ Σχηματισμός κόκκινων/καστανών χρωστικών με αντίδραση με αμινοξέα

!!!

Αντιδράσεις αμαύρωσης υδατανθράκων

Οξειδωτική & μη αμαύρωση



■ Μη οξειδωτική αμαύρωση

✓ Μπορεί να αρχίσει ενζυμικά ή μη ενζυμικά

✓ π.χ. ένζυμα (**υδρολάσες**) απελευθερώνουν αναγωγικούς μονοσακχαρίτες που μέσω ενολοποιήσεων, διασπάσεων, αφυδατώσεων κ.λπ., δίνουν ενώσεις που αντιδρούν με άλλα συστατικά (π.χ. αμίνες & αμινοξέα) προς καστανού χρώματος ενώσεις (π.χ. πολυμερείς **μελανοϊδίνες**)

✓ Συντελεί στην ανάπτυξη χρώματος και γεύσης σε τρόφιμα όπως μέλι, σιρόπια, χουρμάδες, κ.α.

✓ Αποτελεί μέρος της φυσικής παρακμής των φυτών

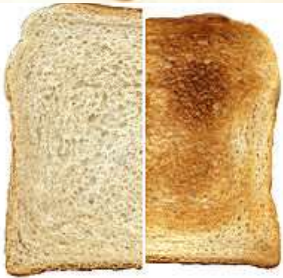
Αμαύρωση φρούτων ή λαχανικών λόγω φυσικής παρακμής

!!!

Αντιδράσεις αμάρωσης υδατανθράκων

Καραμελοποίηση

Πολύπλοκη μεταβολή των σακχάρων που προκαλείται κατά τη **θέρμανση** και οδηγεί στο σχηματισμό εκατοντάδων προϊόντων με σκούρο χρώμα και πικρές γεύσεις



■ Περιλαμβάνει:

- ✓ Ισορροπία μεταξύ ανωμερών - κυκλικών δομών
- ✓ Ιμβερτοποίηση σακχαρόζης σε φρουκτόζη & γλυκόζη
- ✓ Συμπυκνώσεις
- ✓ Ενολοποιήσεις
- ✓ Δημιουργία διαμοριακών δεσμών
- ✓ Ισομερισμό αλδοζών σε κετόζες
- ✓ Αφυδατώσεις
- ✓ Οξείδωση πρωτεϊνών
- ✓ cis-trans ισομερισμούς
- ✓ κ.α.

!!!

Αντιδράσεις αμαύρωσης υδατανθράκων

Αντιδράσεις με αμινο-ενώσεις: Αντίδραση Maillard



Αντίδραση **της δραστικής καρβονυλομάδας ενός ανάγοντος σακχάρου με την αμινομάδα ενός αμινοξέως** προς ενδιαφέροντα αλλά ελάχιστα μελετημένα προϊόντα με χαρακτηριστικό άρωμα & γεύση

- Απαιτεί **θερμότητα** όπως και η καραμελοποίηση
- Αποτελεί ένα είδος «**μη ενζυμικής αμαύρωσης**» των τροφίμων
- Επιταχύνεται σε **αλκαλικό περιβάλλον** όπου οι αμινομάδες είναι αδιάστατες

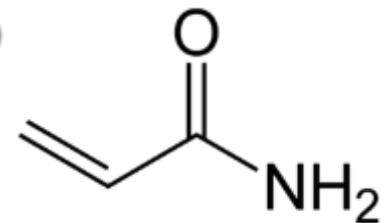
!!!

Αντιδράσεις αμάρωσης υδατανθράκων

Αντιδράσεις με
αμινο-ενώσεις:
Αντίδραση Maillard

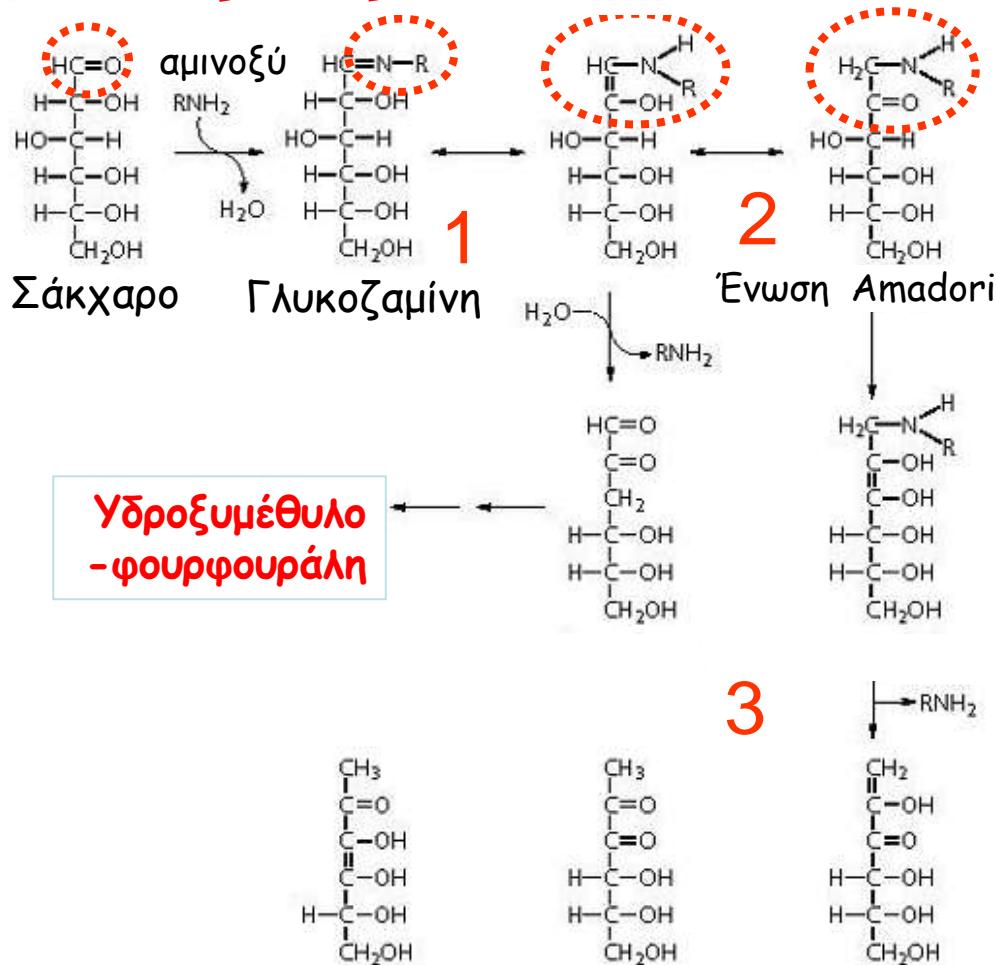
Επίδραση στα τρόφιμα:

- Παραγωγή χρώματος
- Παραγωγή αρώματος
- Παραγωγή αντιοξειδωτικών συστατικών
- Καταστροφή θρεπτικών συστατικών π.χ. λυσίνη & βιτ. C
- Παραγωγή τοξικών συστατικών όπως το **Ακρυλαμίδιο** ($\text{CH}_2=\text{CHCNH}_2$):



Αντιδράσεις αμάρωσης υδατανθράκων

Αντίδραση Maillard



1. Η καρβονυλική ομάδα του σακχάρου αντιδρά με την αμινομάδα του αμινοξέως προς N-υποκατεστημένη γλυκοζαμίνη & νερό

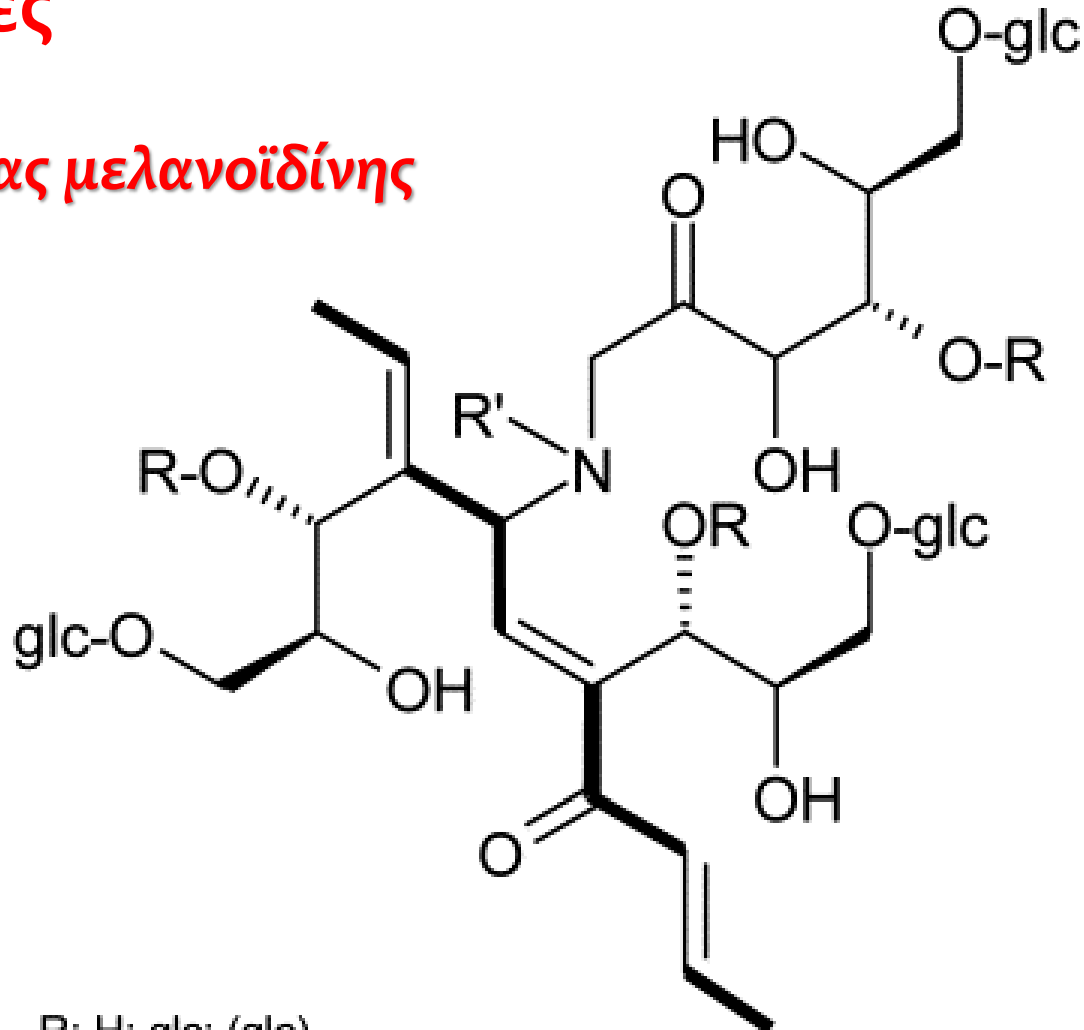
2. Η ασταθής γλυκοζαμίνη υφίσταται μετάθεση Amadori σχηματίζοντας κετοζαμίνες (ενώσεις Amadori)

3. Οι κετοζαμίνες αντιδρούν περαιτέρω με διάφορους τρόπους παράγοντας διάφορα προϊόντα και τελικά διάφορα καστανού χρώματος αζωτούχα πολυμερή, τις μελανοϊδίνες !!!

Αντιδράσεις αμάρωσης υδατανθράκων

Μελανοϊδίνες

βασική δομή μιας μελανοϊδίνης



R: H; glc; (glc)_n

Αντιδράσεις αμαύρωσης υδατανθράκων

Αντιδράσεις με αμινο-ενώσεις - Αντίδραση Strecker

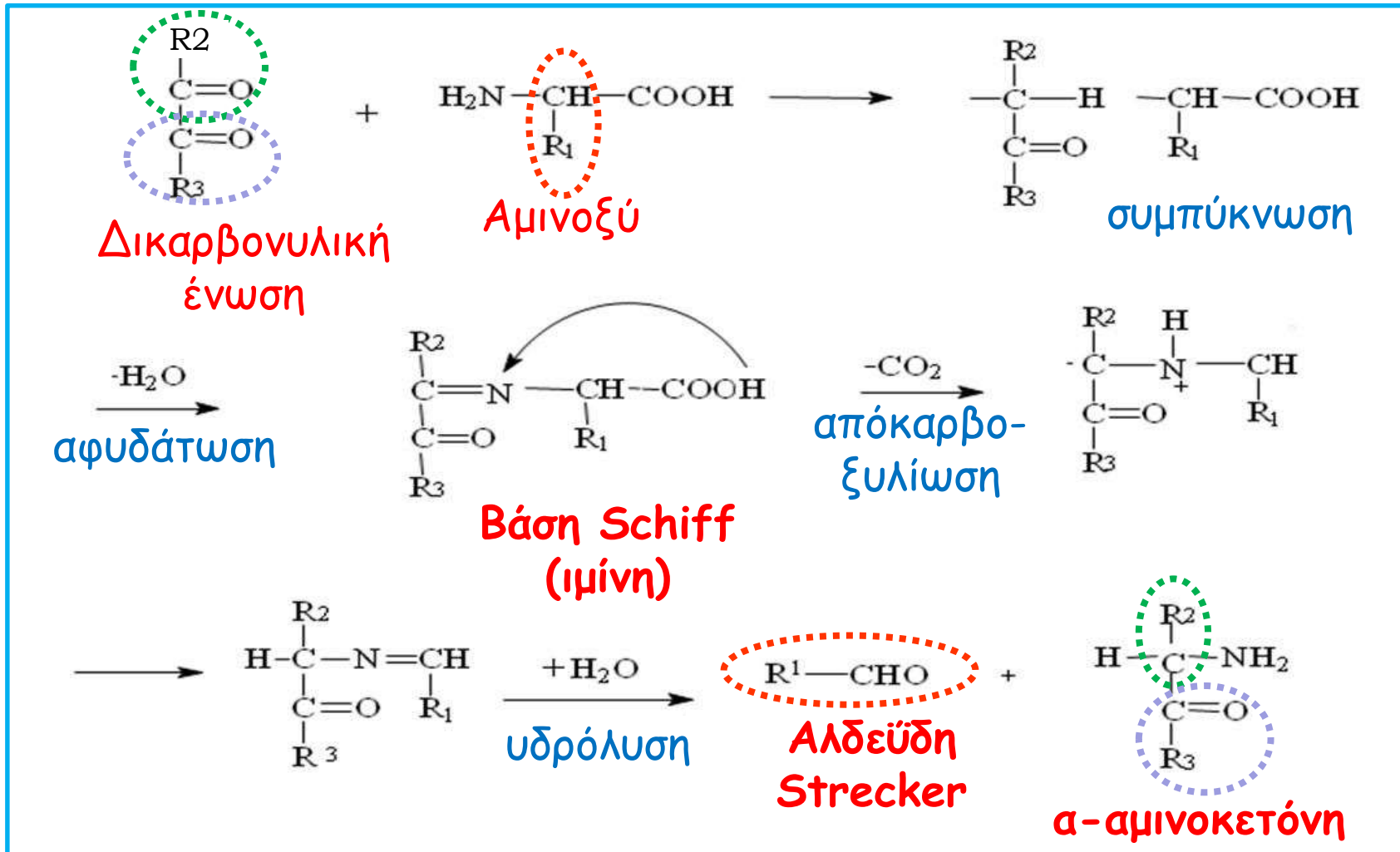
!!! Ενδιάμεσο στάδιο της αντίδρασης Maillard:
Αντιδράσεις μεταξύ **α-δικαρβονυλικών ενώσεων**
(ενδιάμεσα προϊόντα της Maillard) και **αμινών**

- Παράγονται **αμινοκετόνες & αλδεΐδες (Strecker αλδεΐδες)** που παρέχουν δυνατές οσμές στο τρόφιμο
- Κοινές Strecker αλδεΐδες: **ακεταλδεΐδη** (φρουτώδες άρωμα), **μεθυλοπροπανάλη** (άρωμα βύνης), **2-φαινυλακεταλδεΐδη** (άρωμα λουλουδιών/μελιού)
- Συμπύκνωση δυο αμινοκετονών μπορεί να δώσει παράγωγα **πυραζίνης** που έχουν επίσης δυνατές οσμές

Αντιδράσεις αμάρωσης υδατανθράκων

Αντιδράσεις με αμινο-ενώσεις: Αντίδραση Strecker

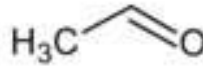

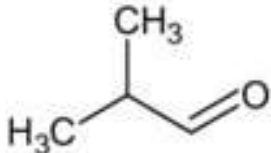
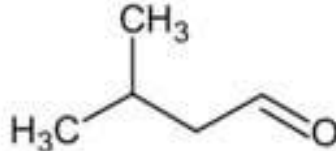
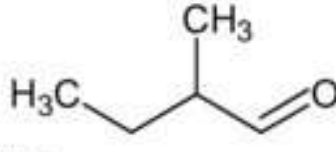
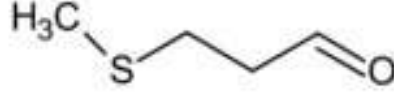
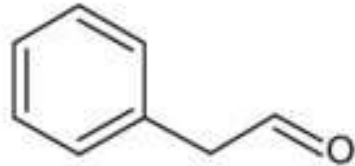
!!!!



Αντιδράσεις αμάρωσης υδατανθράκων

Strecker αλδεΐδες



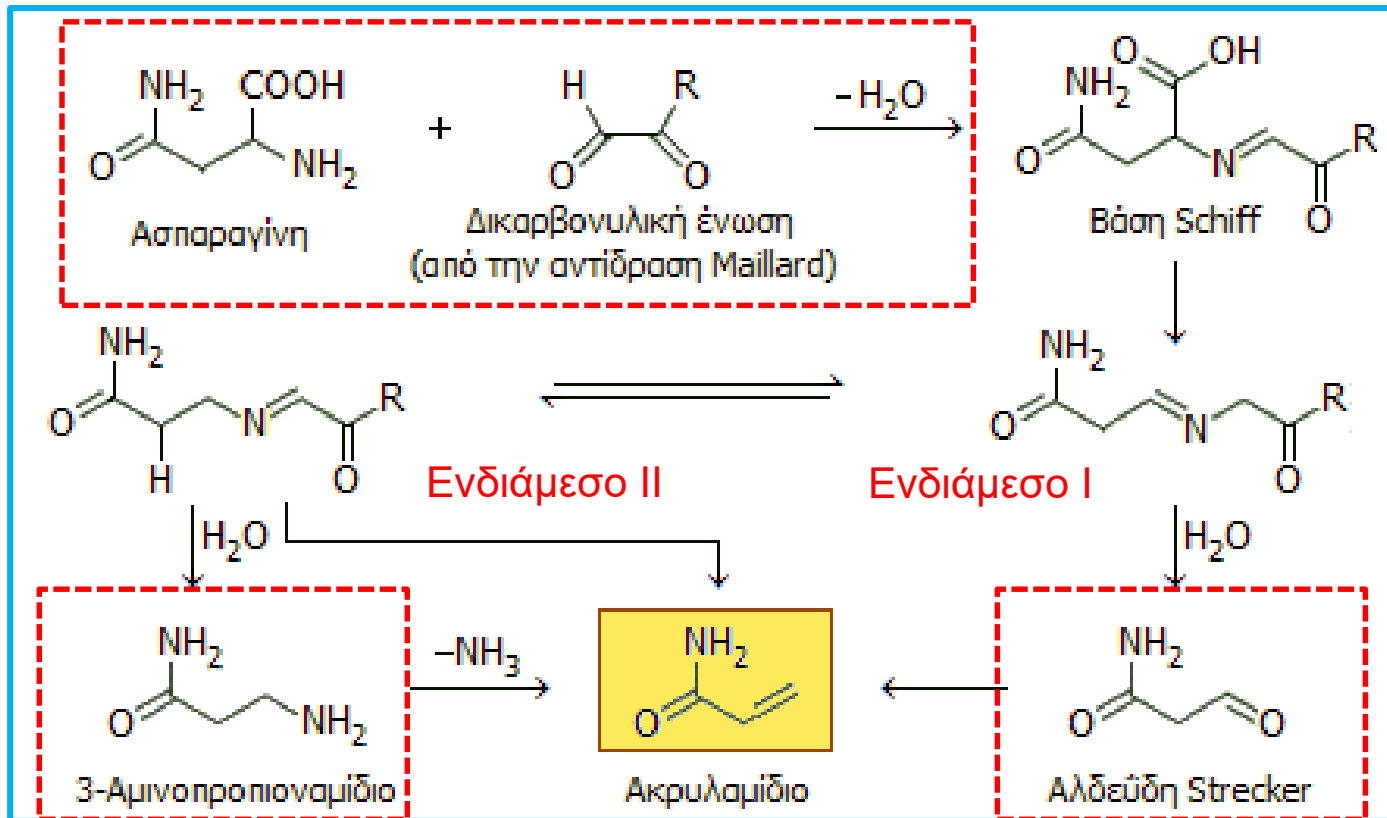
Strecker aldehyde	Structure	Amino acid precursor	Odour threshold
ethanal = acetaldehyde		α -alanine/cysteine	25
propanal		α -aminobutyric	-
2-methylpropanal		valine	2
3-methylbutanal		leucine	3
2-methylbutanal		isoleucine	4
methional		methionine	0.2
2-phenyletanal = phenylacetaldehyde		phenylalanine	4

^a [31,59,61,62]; ^b In $\mu\text{g/L}$, determined in water [15].

Αντιδράσεις αμάρωσης υδατανθράκων

Αντιδράσεις με αμινο-ενώσεις: Maillard & Strecker: τοξικά συστατικά

- Παραγωγή **ακρυλαμιδίου**:



Πιθανά θέματα για τους υδατάνθρακες

- α- & β- δομές στα σάκχαρα. Κατά Fisher και κατά Haworth προβολή της α-D-γλυκόζης.
- Αντίδραση Layne-Eynon και δοκιμή Fiehe των σακχάρων. Εφαρμογές?
- Τι είναι το άμυλο και ποια η σημασία του για την τεχνολογία τροφίμων (ως συστατικό των τροφίμων αλλά και ως πρόσθετο σε τυποποιημένα τρόφιμα).
- Τι είναι (από χημικής άποψης) οι ενώσεις: π.χ. πηκτίνες / λακτόζη / άμυλο / ανθοκυάνες / φυτοβλέννες / πρωτεογλυκάνες / γλυκοπρωτεΐνες / ινουλίνη / ομοπολυσακχαρίτες / ετεροπολυσακχαρίτες / δεξτρίνες / δεξτράνη / μελανοϊδίνες / κόμμεα / άγαρ / καραγεννάνες / αλγινικό οξύ / κυτταρίνη / ημικυτταρίνες / κόμμεα, κ.ο.κ.

Πιθανά θέματα για τους υδατάνθρακες

- Περιγράψτε εν συντομία τι σημαίνουν οι παρακάτω όροι στα τρόφιμα: Καραμελοποίηση / Αμαύρωση / Ζελατινοποίηση, κ.λπ.
- Ποιες αντιδράσεις αμαύρωσης υδατανθράκων στα τρόφιμα γνωρίζετε? Ποια η σημασία τους για την τεχνολογία τροφίμων?
- Τι είναι η αντίδραση Maillard ή/και αντίδραση Strecker και ποια η σημασία τους για την τεχνολογία τροφίμων?
- Τι μπορεί να συμβεί κατά τη θέρμανση τροφίμων που περιέχουν υδατάνθρακες με ή χωρίς παρουσία αμινοξέων;

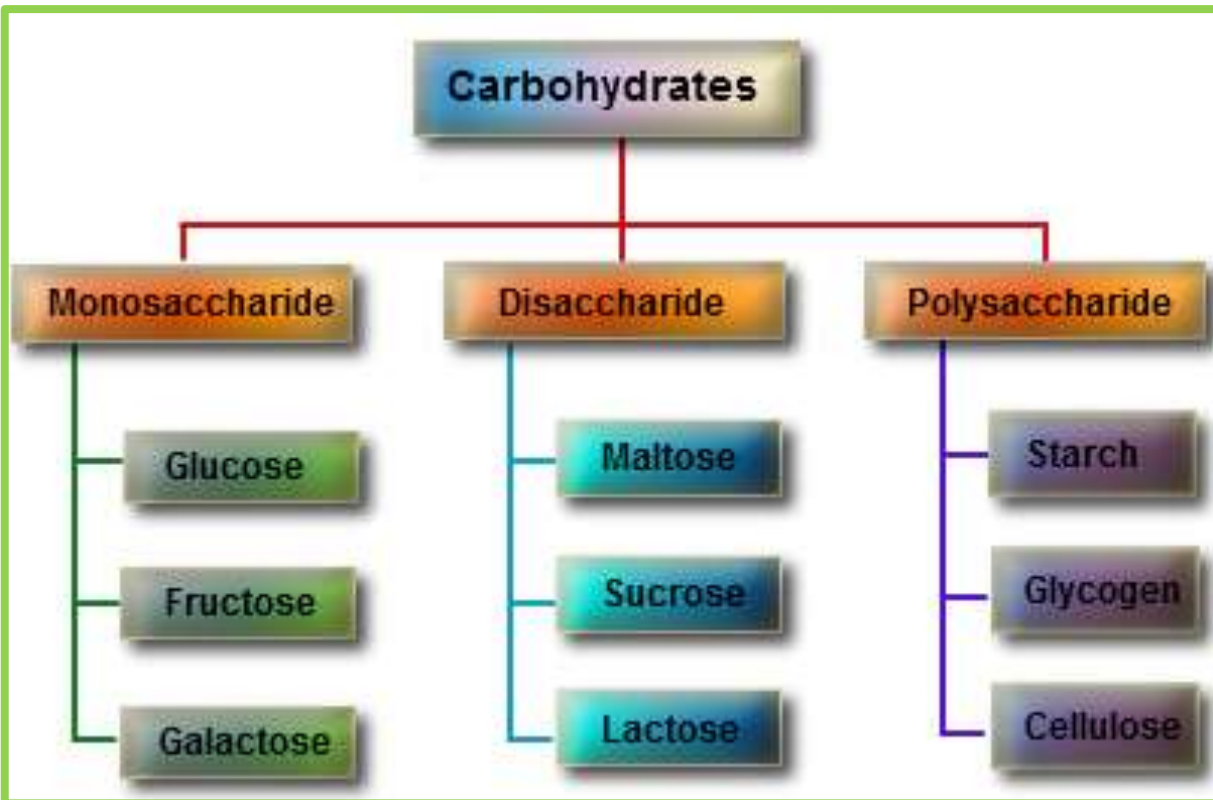
Πιθανά θέματα για τους υδατάνθρακες

- Ποια είναι τα κύρια σάκχαρα που υπάρχουν στα παρακάτω τρόφιμα: φρούτα / γάλα / αλεύρι / ζυθογλεύκος / μελάσσα / κ.ο.κ. Δώστε και την περιγραφή της χημικής δομής τους (π.χ. μαννόζη: μονοσακχαρίτης/εξόζη/αλδόζη).
- Ποιοι είναι οι κυριότεροι δισακχαρίτες των τροφίμων; Ποια τα δομικά συστατικά τους, από ποια ένζυμα υδρολύονται και σε ποια τρόφιμα απαντώνται;
- Τι αποτελέσματα έχει η επίδραση αλκαλίων (ή οξέων) στα σάκχαρα; Εφαρμογές/σημασία των παραπάνω επιδράσεων;
- Γιατί κάποια σάκχαρα έχουν αναγωγικές ιδιότητες και κάποια όχι;

Πιθανά θέματα για τους υδατάνθρακες

- Γράψτε τι γνωρίζετε για 2 μονοσακχαρίτες και 2 πολυσακχαρίτες των τροφίμων (περιγραφή χημικής δομής, σε ποια τρόφιμα υπάρχουν και ποια η σημασία τους για την τεχνολογία των τροφίμων αυτών)
- Αναφέρατε φυσικές ιδιότητες των σακχάρων και τη σημασία τους για την τεχνολογία τροφίμων.
- Ποιες είναι οι «λειτουργικές» ιδιότητες του αμύλου που έχουν μεγάλη σημασία στην τεχνολογία των αμυλούχων τροφίμων;
- Να αναγνωρίζετε ενώσεις / κατηγορίες ενώσεων από εικόνες της δομής τους

Υδατάνθρακες-2^ο μέρος



Ευχαριστώ!

Αργρώ Μπεκατώρου

Καθηγήτρια Χημείας & Τεχνολογίας Τροφίμων

Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Πατρών

Πάτρα 2024