



UNIVERSITY OF  
**PATRAS**  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ

Ακαδημαϊκό έτος 2023-2024

Σχολή Θετικών Επιστημών

Τμήμα Χημείας

# Βιοχημεία Τροφίμων

## Εισαγωγή

Υδατάνθρακες  
Ρόλος στα τρόφιμα  
Αντιδράσεις Maillard  
Μη ενζυμική αμαύρωση  
Καραμελοποίηση σακχάρων  
Επεξεργασία

ΖΩΗ ΠΙΠΕΡΙΓΚΟΥ  
Επίκουρη Καθηγήτρια

# Εισαγωγή στη Βιοχημεία Τροφίμων



- ↪ Μελέτη συστατικών των τροφίμων
- ↪ Βιοχημικές αντιδράσεις που μεταβάλουν τη σύσταση & τα χαρακτηριστικά των τροφίμων
- ↪ Μεταβολές κατά την επεξεργασία & αποθήκευση
- ↪ Επιπτώσεις στις ιδιότητες των τροφίμων (θρεπτική αξία, γεύση, άρωμα, δομή, χρώμα κ.ά.)

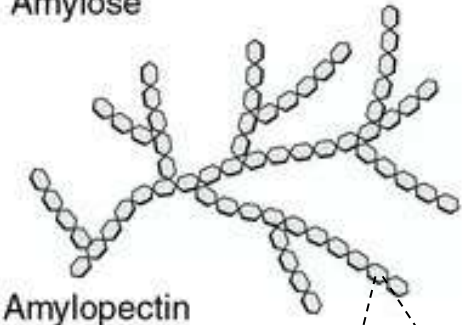
# Στόχοι του Μαθήματος

---

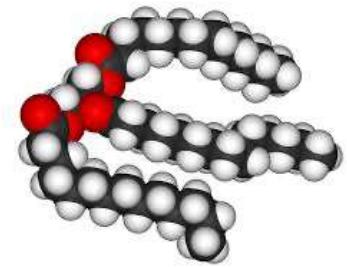
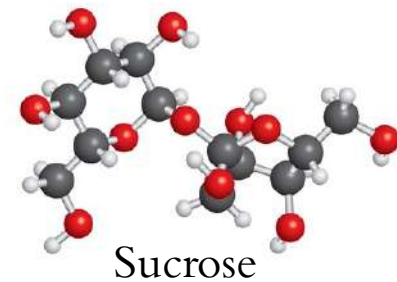
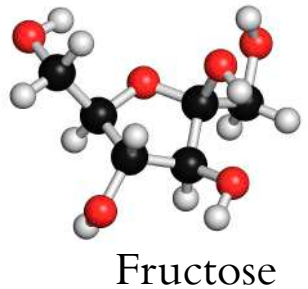
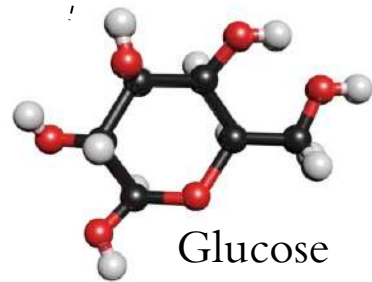
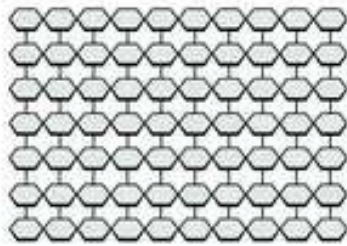
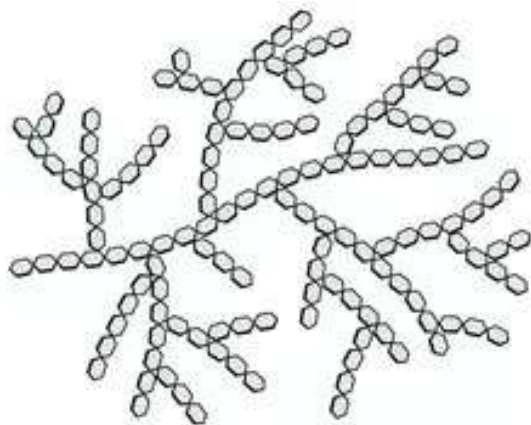
- ✚ Υδατάνθρακες και μη ενζυμική αμαύρωση (αντιδράσεις Maillard)
- ✚ Πηκτίνες
- ✚ Λιπίδια (λίπη και έλαια)
- ✚ Αμινοξέα και πρωτεΐνες
- ✚ Χρωστικές
- ✚ Τα ένζυμα στη διαμόρφωση επιθυμητών ιδιοτήτων των τροφίμων
- ✚ Ενζυμική αμαύρωση
- ✚ Βιταμίνες, νερό και μέταλλα
- ✚ Πρόσθετα (γλυκαντικές ουσίες, αντιοξειδωτικά, γαλακτώματα, συντηρητικά, βιταμίνες κλπ.)
- ✚ Αλλοιώσεις από μικροοργανισμούς

# Συστατικά τροφίμων

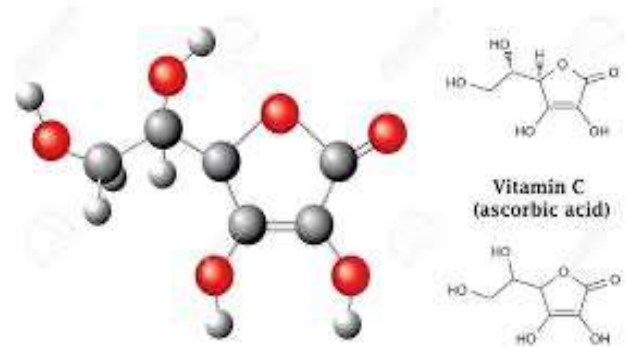
## Υδατάνθρακες



Starch



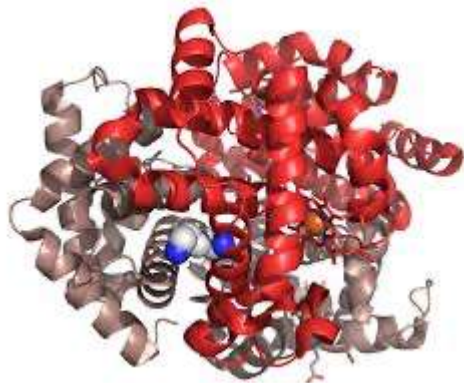
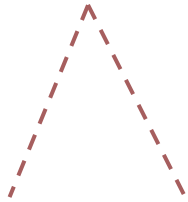
Λίπη και Έλαια



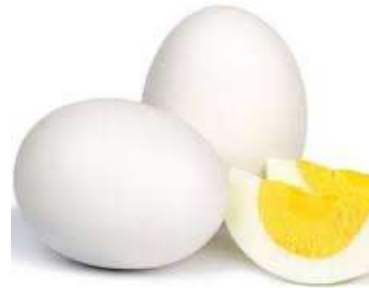
Βιταμίνες

# Συστατικά τροφίμων

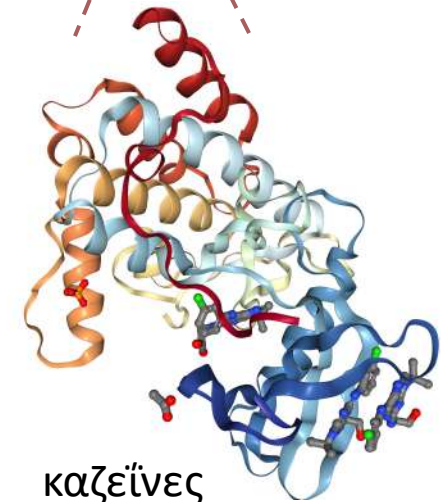
## Πρωτεΐνες



αιμοσφαιρίνη



οβαλβουμίνη



καζεΐνες

ΕΝΟΤΗΤΑ Ι

ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ

ΜΗ ΕΝΖΥΜΙΚΗ  
ΑΜΑΥΡΩΣΗ

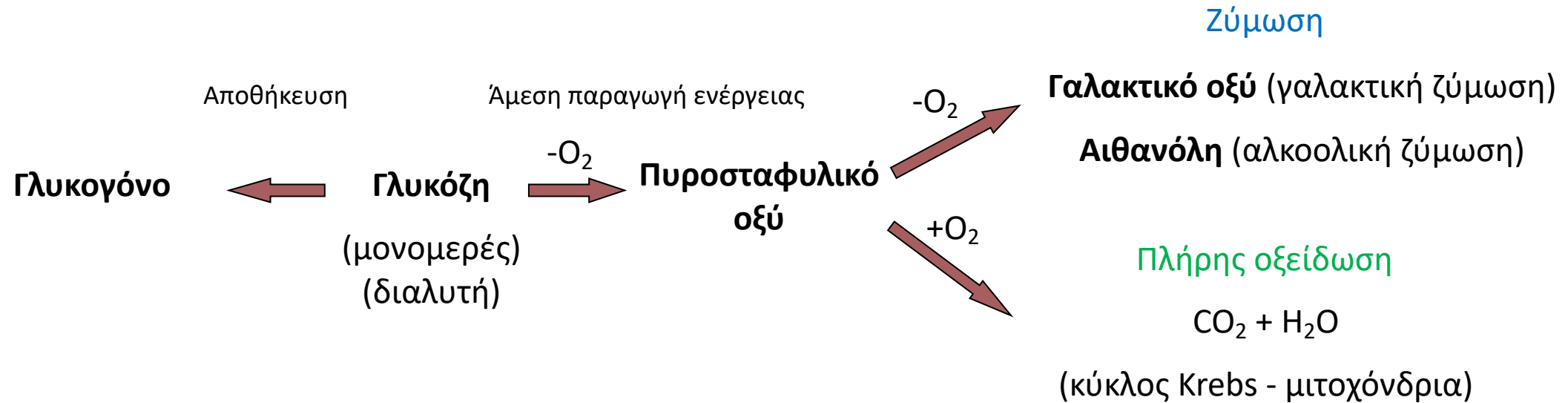


# Στόχοι Ενότητας

---

- ↪ Ο ρόλος των υδατανθράκων στα τρόφιμα
- ↪ Χημικές αντιδράσεις κατά την επεξεργασία των τροφίμων
- ↪ Μη ενζυμική αμαύρωση
- ↪ Αντιδράσεις Maillard
- ↪ Οξείδωση ασκορβικού οξέος
- ↪ Καραμελοποίηση σακχάρων
- ↪ Επίδραση παραγόντων στην ταχύτητα της μη ενζυμικής αμαύρωσης
- ↪ Επεξεργασία υδατανθράκων

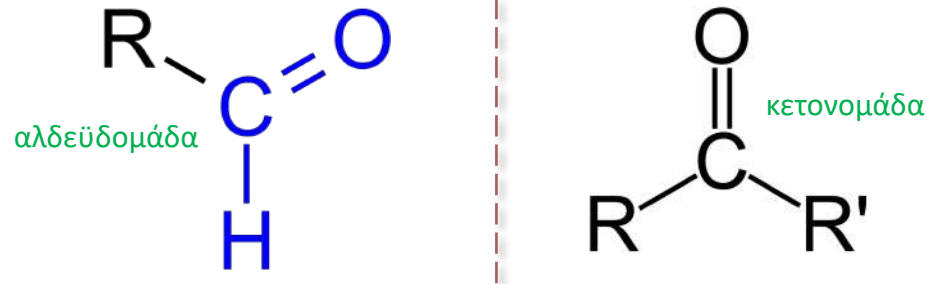
# Γλυκόζη: Η κυρίαρχη πηγή ενέργειας



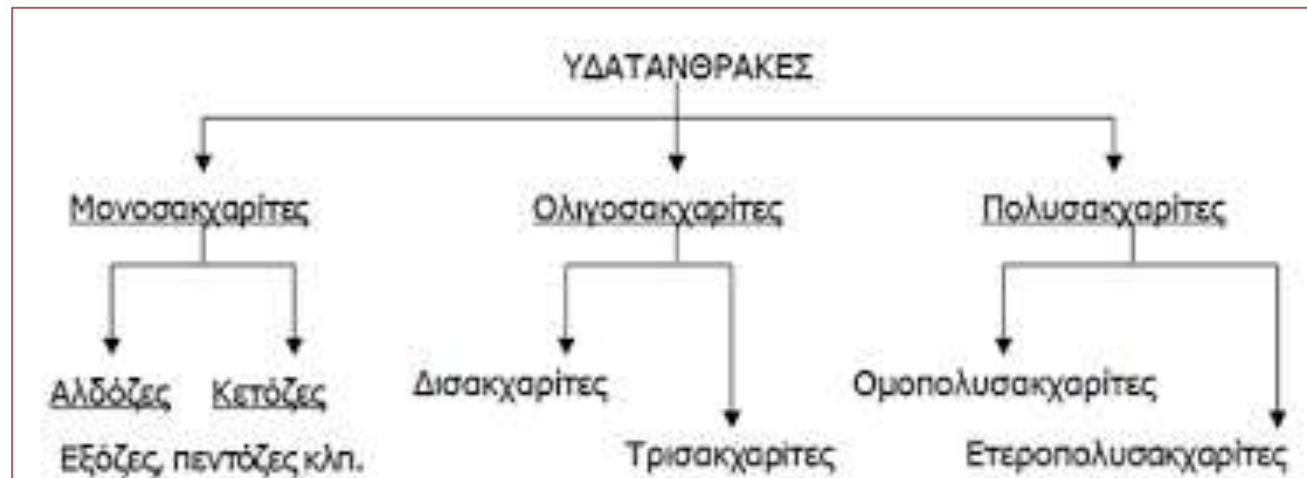
- Τα επίπεδα της γλυκόζης στο αίμα είναι υπό αυστηρή ρύθμιση
- Ο αεροβικός μεταβολισμός ελευθερώνει το 90% της ενέργειας που είναι αποθηκευμένη στη γλυκόζη



# Υδατάνθρακες



- ♦ Πολυ-υδροξυλιωμένες αλδεΐδες & κετόνες - σάκχαρα
- ♦ Ρόλος στα τρόφιμα: θρεπτική αξία, ενέργεια, δομή, γεύση, άρωμα, σταθεροποιητές, συγκράτηση νερού, ιξώδες



- ♦ **Μονοσακχαρίτες** – απλά σάκχαρα με πολλές -OH. Αλειφατικές πολυ-υδρόξυ αλδεΐδες και κετόνες. Ανάλογα με τον αριθμό των ανθράκων (3-9), ένας μονοσακχαρίτης είναι μία **τριόζη (3C)**, **τετρόζη (4C)**, **πεντόζη (5C)** ή **εξόζη (6C)**. Δεν μπορούν να υδρολυθούν σε απλούστερους υδατάνθρακες. Γλυκόζη και φρουκτόζη στα τρόφιμα.
- ♦ **Ολιγοσακχαρίτες** – λίγοι (2-10) μονοσακχαρίτες συνδεδεμένοι με ομοιοπολικό δεσμό. Υδρολύονται σε μονοσακχαρίτες.
- ♦ **Δισακχαρίτες** - 2 μονοσακχαρίτες συνδεδεμένοι με ομοιοπολικό δεσμό. Υδρολύονται σε δύο μονοσακχαρίτες. Σακχαρόζη, μαλτόζη και λακτόζη στα τρόφιμα.
- ♦ **Πολυσακχαρίτες** – πολυμερή αποτελούμενα από πάνω από 10 μονάδες μονοσακχαριτών ή δισακχαριτών. Άμυλο, κυτταρίνη, γλυκογόνο, φυτικά κόμμεα κλπ.

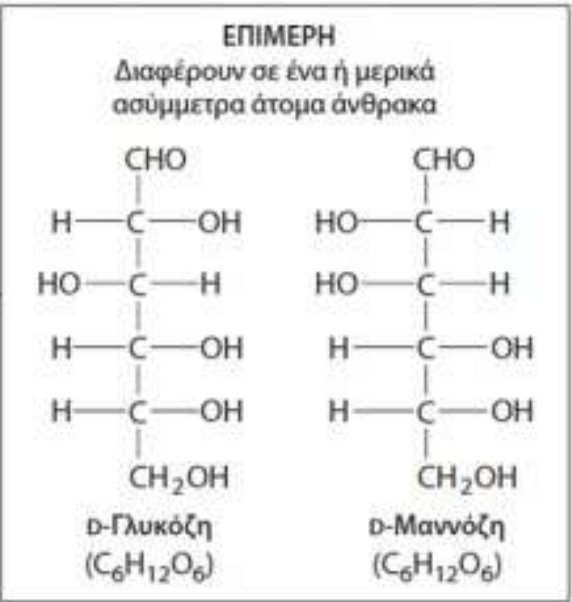
# ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΩΝ ΣΑΚΧΑΡΩΝ

- Προβολή Fisher: με ευθείες αλυσίδες
- Προβολή Haworth: δακτύλιοι
- Δομική παρουσίαση: διαμορφώσεις ανακλίντρων και λέμβων

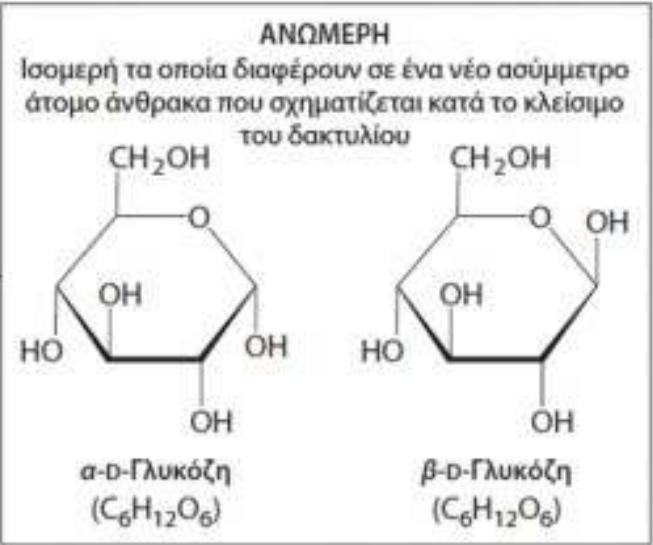
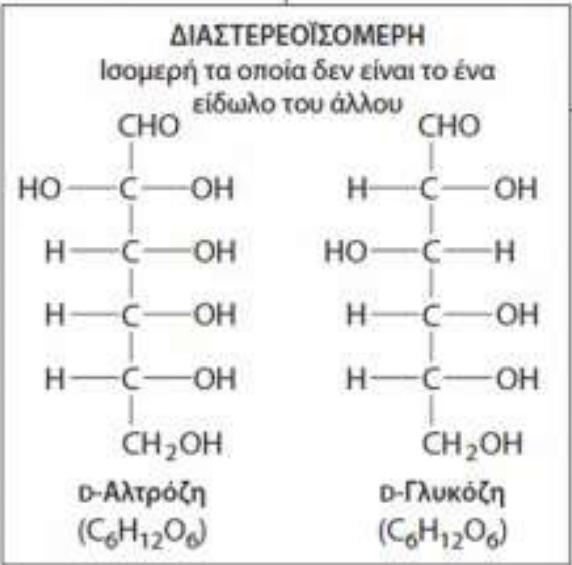
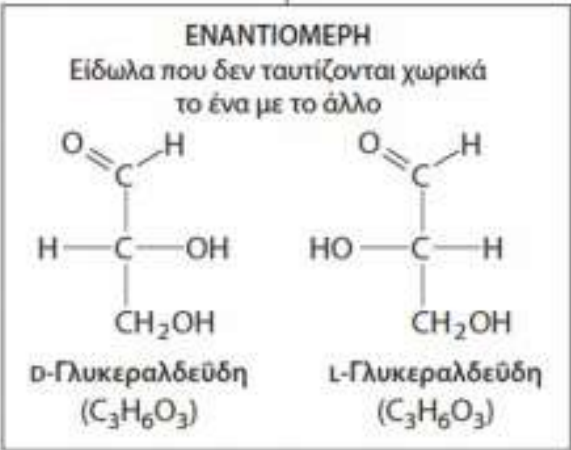
**ΙΣΟΜΕΡΗ**  
Έχουν τον ίδιο μοριακό τύπο  
αλλά διαφορετική δομή



**ΣΤΕΡΕΟΪΣΟΜΕΡΗ**  
Τα άτομα συνδέονται με άλλα άτομα με την ίδια σειρά αλλά διαφέρουν στη χωρική διεύθυνση



ίσιος μοριακός τύπος



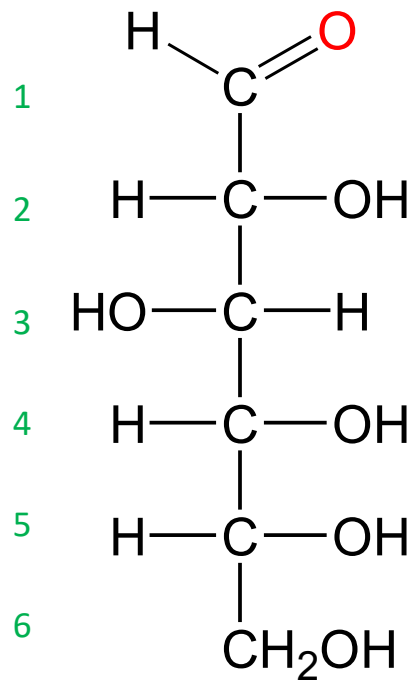
**D:** η στερεοχημεία του κατώτερου στερεογονικού C βρίσκεται στη δεξιά πλευρά της προβολής Fisher

Οι μικρότεροι μονοσακχαρίτες (n=3)

# ΜΟΝΟΣΑΚΧΑΡΙΤΕΣ

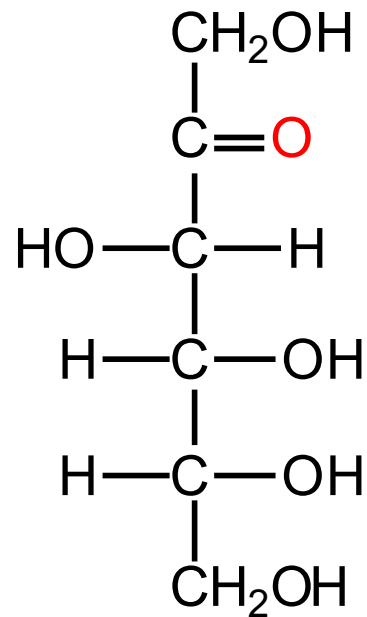
## Εξόζες

Αλδόζες (πχ. γλυκόζη) με μια αλδεϋδική ομάδα στο ένα τέλος



D-glucose

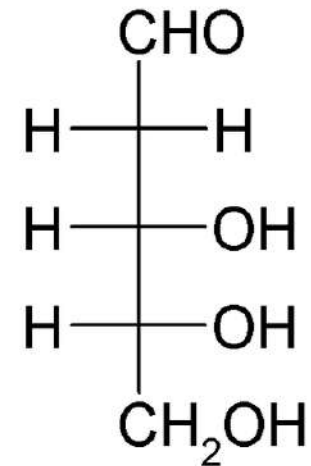
Κετόζες (πχ. φρουκτόζη) με μια κετονική ομάδα, συνήθως στο C2



D-fructose

## Πεντόζη

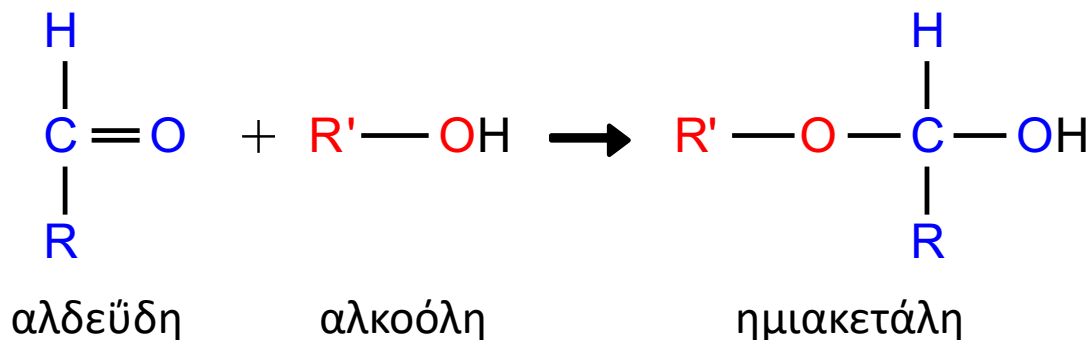
Αλδοπεντόζη (πχ. ριβόζη) με αλδεϋδική ομάδα στο ένα τέλος



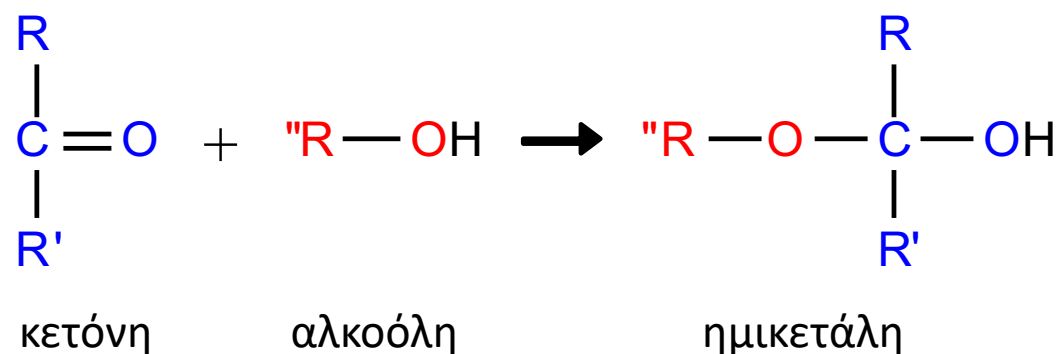
D-ribose

# Σχηματισμός ημιακετάλης & ημικετάλης

Μια αλδεΐδη μπορεί να αντιδράσει με μια αλκοόλη ώστε να σχηματίσει μία ημιακετάλη (αναγωγική)

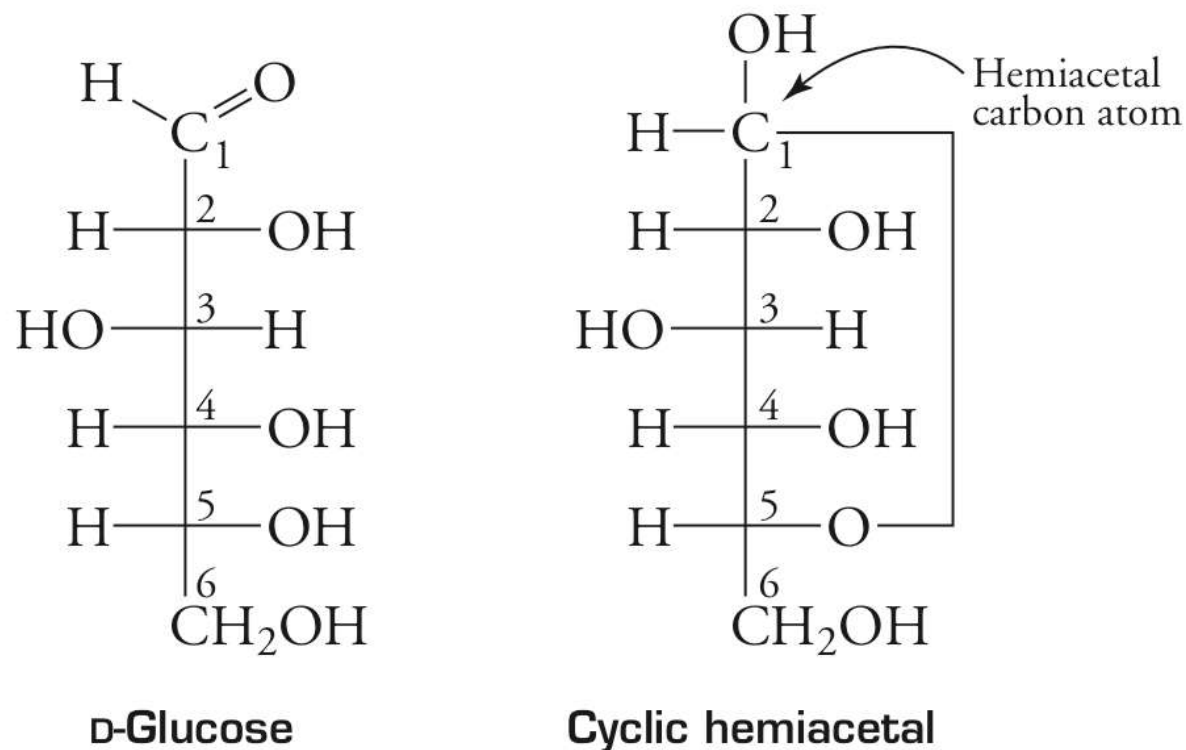


Μια κετόνη μπορεί να αντιδράσει με μια αλκοόλη ώστε να σχηματίσει μία ημικετάλη (μη αναγωγική)



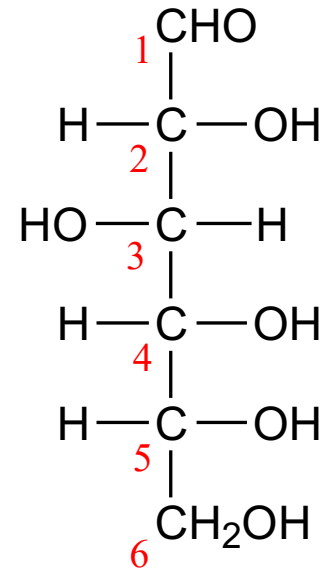
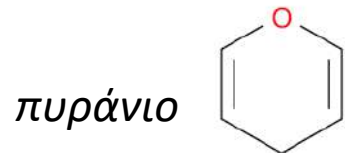
# Οι μονοσακχαρίτες έχουν την ικανότητα να **κυκλοποιούνται**

- Οι μονοσακχαρίτες μπορούν να σχηματίζουν δακτυλίους με αντίδραση ενός -OH με την καρβonyλομάδα προς σχηματισμό ημιακετάλης ή ημικετάλης

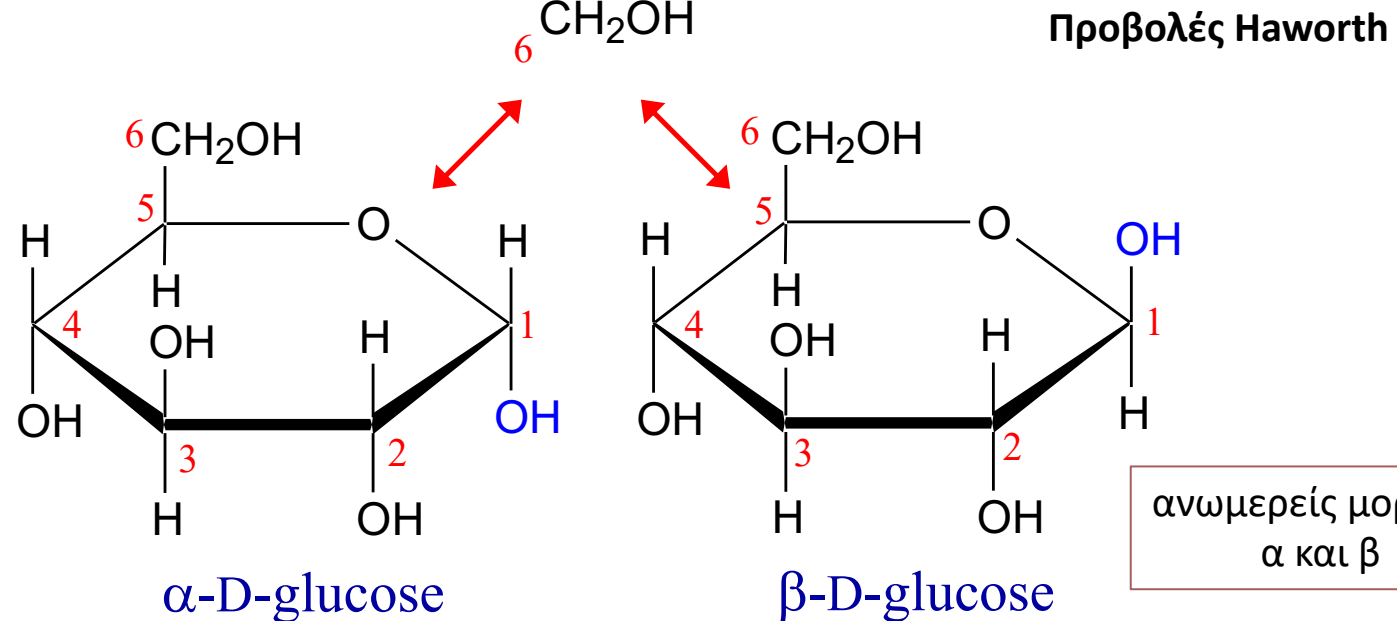


Οι πεντόζες και οι εξόζες μπορούν να **κυκλοποιηθούν** καθώς η κετόνη ή η αλδεΐδη αντιδρά με το -OH του C5

Η **γλυκόζη** σχηματίζει μία ενδομοριακή ημιακετάλη καθώς ο η αλδεΐδομάδα του C1 και η C5 -OH αντιδρούν και σχηματίζουν την **πυρανόζη**



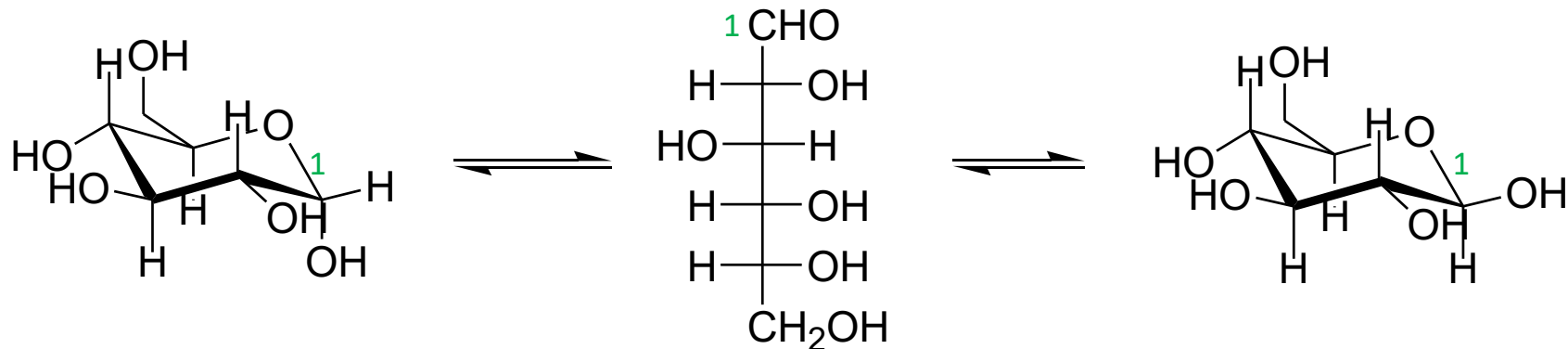
**D-γλυκόζη**  
(ανοιχτής αλυσίδας)



C1: ανωμερικό άτομο, ασύμμετρο κέντρο

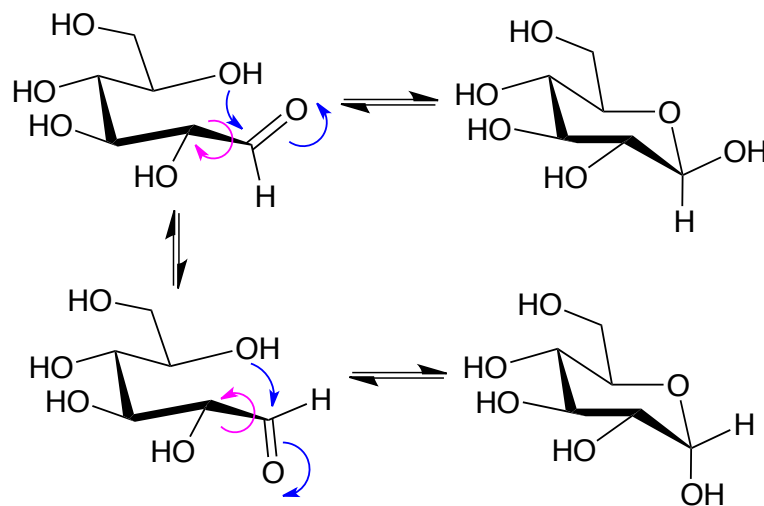


# Μείγμα Ισορροπίας της Γλυκόζης



alpha-(+)-glucose

beta-(+)-glucose



**α-D-γλυκόζη**  
**(36%)**



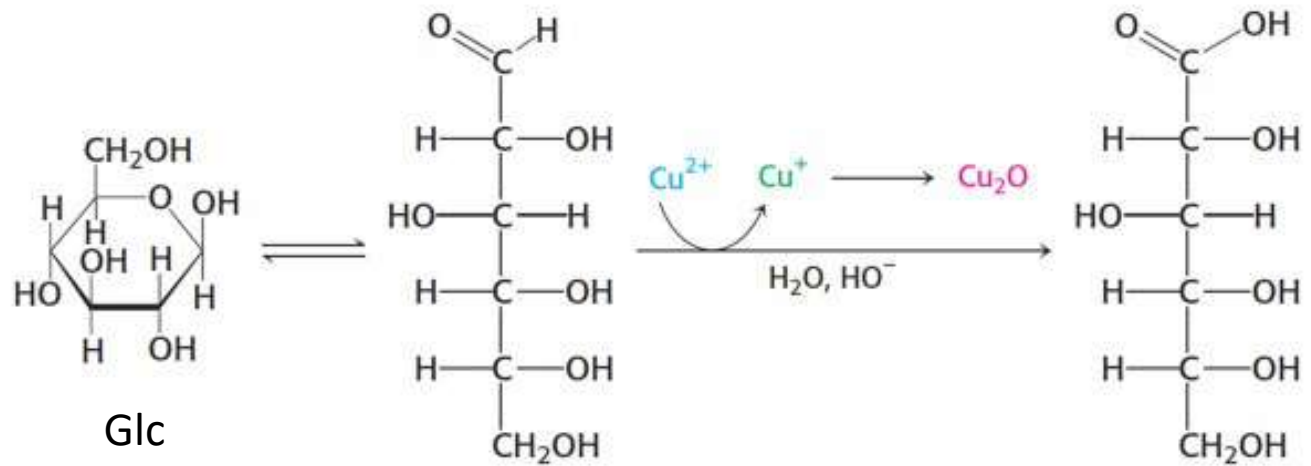
**D-γλυκόζη (ανοιχτή αλυσίδα)**  
**(<1%)**



**β-D-γλυκόζη**  
**(63%)**

# Αναγωγικά Σάκχαρα

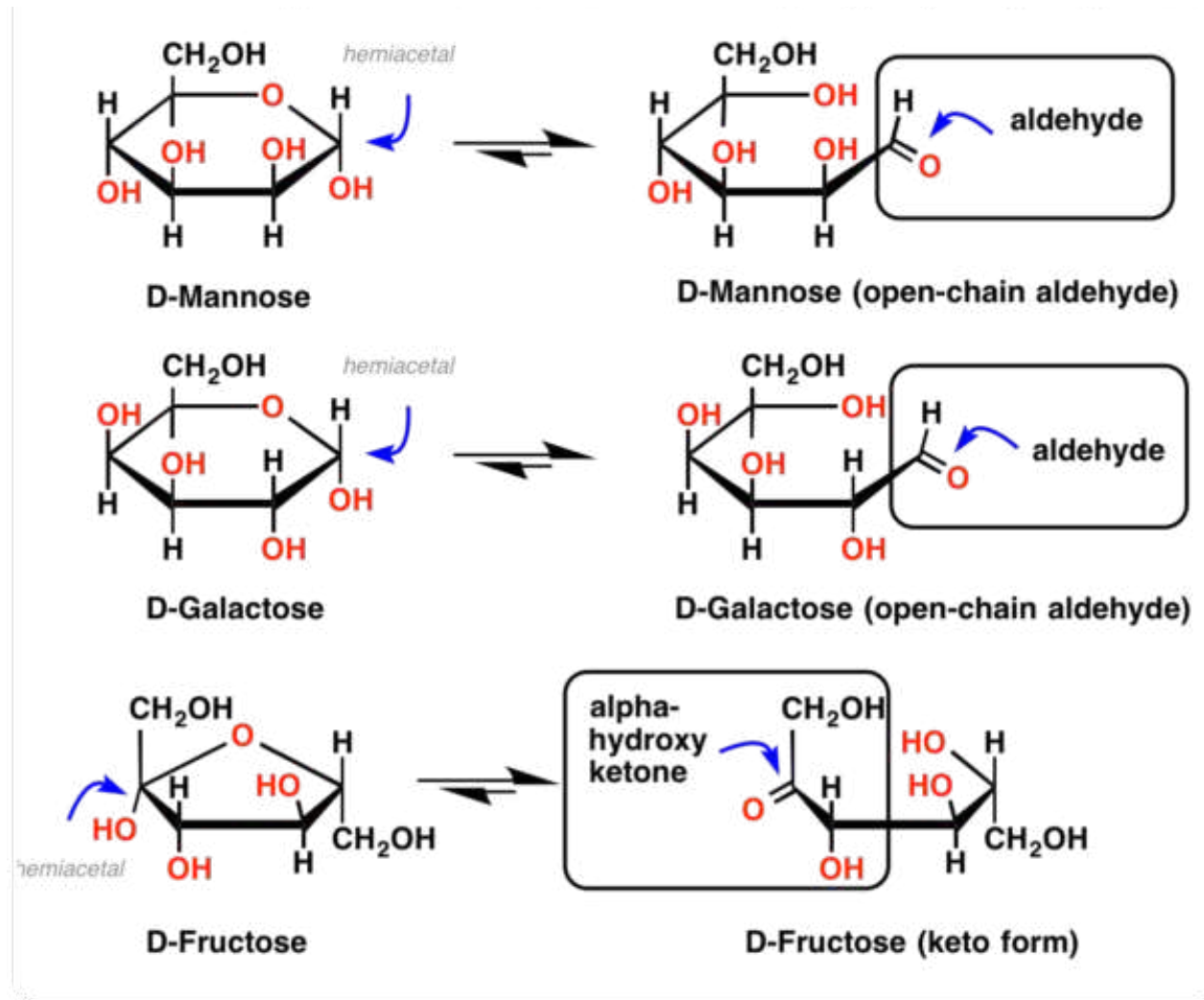
- ⊕ Ένα σάκχαρο είναι **αναγωγικό** όταν ο ανωμερής άνθρακας είναι συνδεδεμένος με υδροξυλομάδα. Όταν δεν έχει απευθείας επάνω του υδροξυλομάδα τότε το σάκχαρο είναι ήδη οξειδωμένο.



Η αλδεΐδη ανάγει το Cu (+2 → +1) σε οξειδωτικό αντιδραστήριο (π.χ. Fehling, Benedict) και η ίδια οξειδώνεται σε καρβοξυλικό οξύ.

- ⊕ Εάν στο ελεύθερο ανωμερικό άκρο της κυκλικής δομής υπάρχει απευθείας συνδεδεμένο υδροξύλιο τότε το σάκχαρο είναι αναγωγικό (π.χ. γλυκόζη)
- ⊕ Εάν δεν έχει απευθείας επάνω του υδροξυλομάδα τότε το σάκχαρο είναι οξειδωμένο (π.χ. σουκρόζη)

- ⊙ Οι μονοσακχαρίτες με ημιακετάλη είναι «αναγωγικά σάκχαρα»
- ⊙ Η ανοιχτή δομή τους περιέχει αλδεΐδομάδα ή α-υδρόξυ-κετόνη

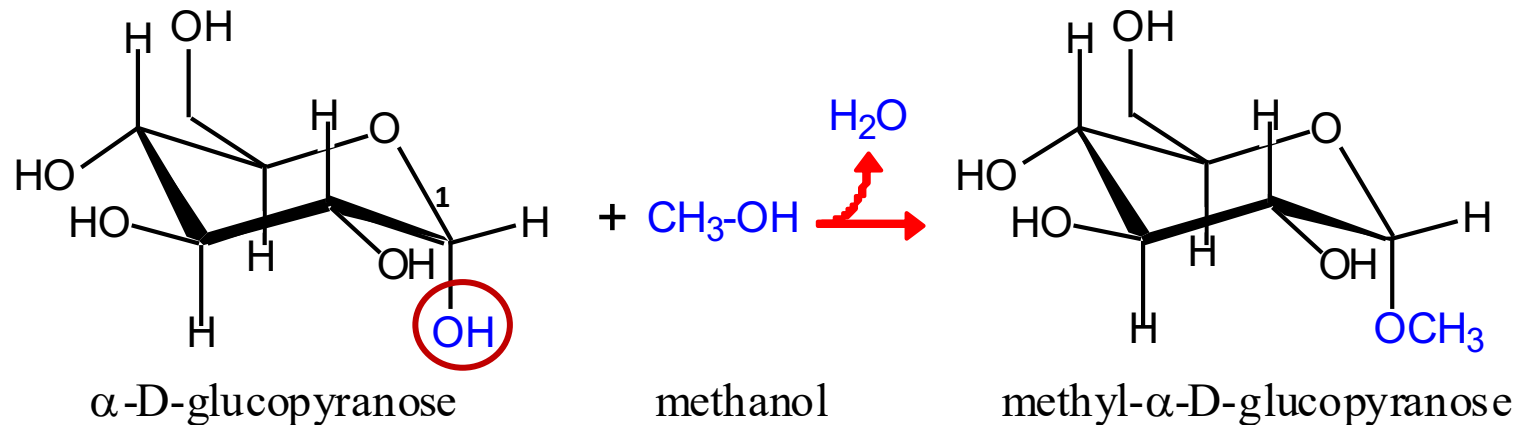


# ΓΛΥΚΟΖΙΤΙΚΟΙ ΔΕΣΜΟΙ

Το ανωμερικό -OH και το -OH από ένα άλλο σάκχαρο ή ένωση μπορούν να ενωθούν με αντιδράσεις συμπύκνωσης και να σχηματίσουν έναν **γλυκοζιτικό δεσμό**:



Πχ. Η μεθανόλη αντιδρά με την ανωμερική OH της γλυκόζης για να δώσει **μεθυλική γλυκοπυρανόζη**.

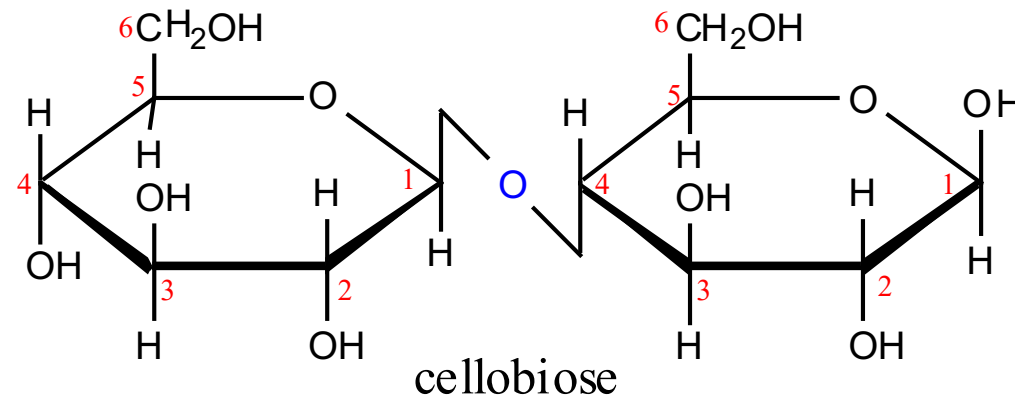
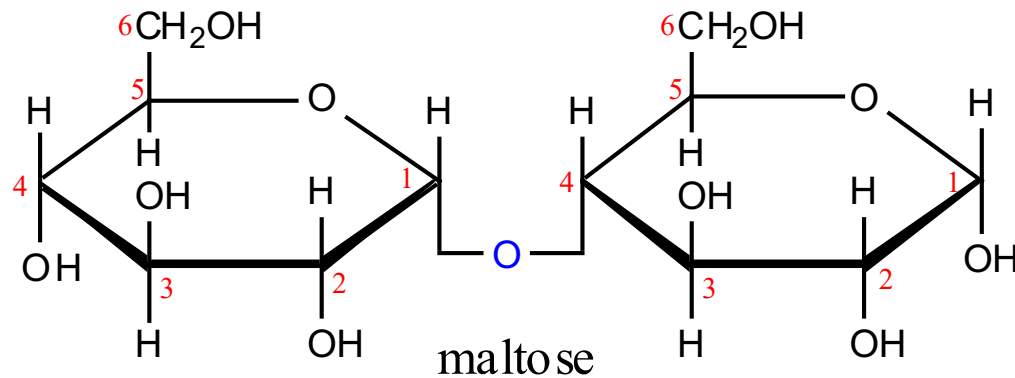


**Γλυκοζυλομεταφοράσες** – κατάλυση γλυκοζιτικού δεσμού κατά το σχηματισμό ολιγοσακχαριτών

# Δισακχαρίτες

**Η μαλτόζη**, προϊόν υδρόλυσης του αμύλου είναι ένας δισακχαρίτης με  **$\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4)** γλυκοζιτικό δεσμό μεταξύ των C1 και C4 -OH δύο γλυκοζών

[ **$\alpha$**  ανωμερές (το C1 O προς τα κάτω)]



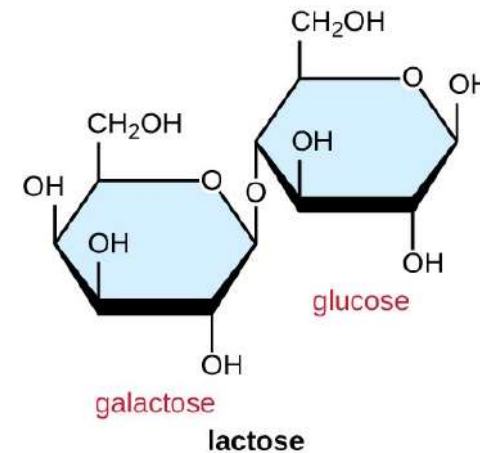
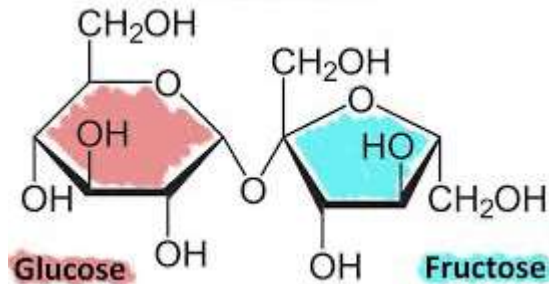
**Κυτταροβιόζη**, προϊόν αποδόμησης της κυτταρίνης

[ **$\beta$**  ανωμερές (το O στο C1 προς τα πάνω)]

- ♦ **Σουκρόζη ή σακχαρόζη** ή ζάχαρη. Έχει ένα γλυκοζιτικό δεσμό ανάμεσα στα ανωμερικά OH **γλυκόζης** και **φρουκτόζης**.

Επειδή η διάταξη του ανωμερικού άνθρακα της γλυκόζης είναι α (το O προς τα κάτω), ο δεσμός είναι **α (1→2)**.

Το πλήρες όνομα της σουκρόζης είναι α-D-γλυκοπυρανοσύλ-(1→2)-β-D-φρουκτοπυρανόζη



- ♦ **Η λακτόζη**, σάκχαρο του γάλακτος αποτελείται από **γαλακτόζη** και **γλυκόζη**, με **β(1→4)** δεσμό από την ανωμερική OH της γαλακτόζης. Το πλήρες όνομα είναι β-D-γαλακτοπυρανοσύλ-(1→4)-α-D-γλυκοπυρανόζη.

# Γλυκογόνο - Άμυλο

**Πολυσακχαρίτες** με σημαντικό ρόλο στην αποθήκευση ενέργειας και στη διατήρηση της δομικής ακεραιότητας των οργανισμών.

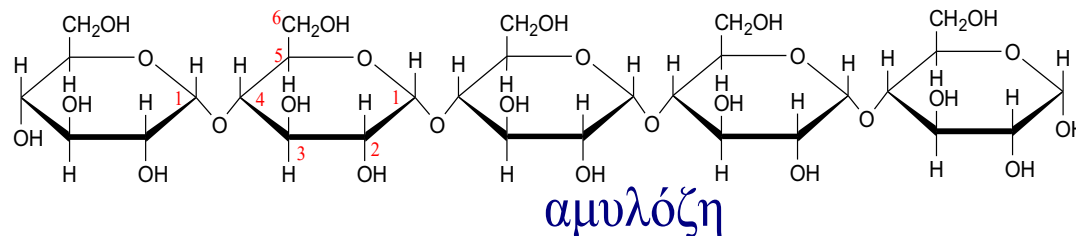
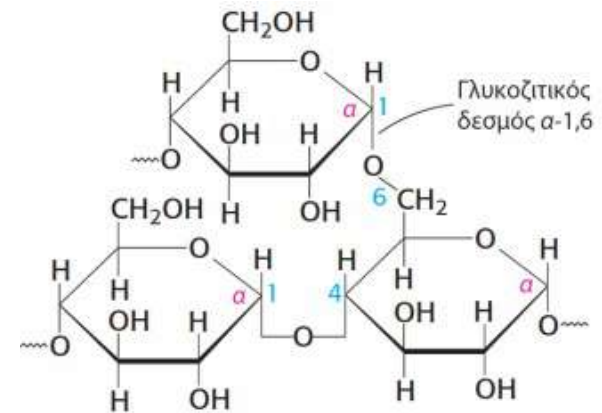
Το **γλυκογόνο** είναι πολυμερές γλυκόζης [ $\alpha$ -1,4 γλυκοζιτικοί δεσμοί] στα ζώα, με πολλές  $\alpha$ -1,6 διακλαδώσεις. Βρίσκεται σε αφθονία στους μύες και στο ήπαρ και βρίσκεται σε κατάσταση διαρκούς σύνθεσης και διάσπασης ανάλογα με τις ενεργειακές ανάγκες του οργανισμού.

Οι πολλές διακλαδώσεις επιτρέπουν τη γρήγορη απελευθέρωση γλυκόζης πχ. από τους μύες κατά την περίοδο ασκήσεων.

Τα **φυτά** αποθηκεύουν γλυκόζη ως **αμυλόζη** [πολυμερές γλυκόζης με  $\alpha(1\rightarrow4)$  δεσμούς] ή ως **αμυλοπηκτίνη** [πολυμερές γλυκόζης με  $\alpha(1\rightarrow4)$  και  $\alpha(1\rightarrow6)$  δεσμούς].

Τα πολυμερή αυτά ονομάζονται **άμυλο**.

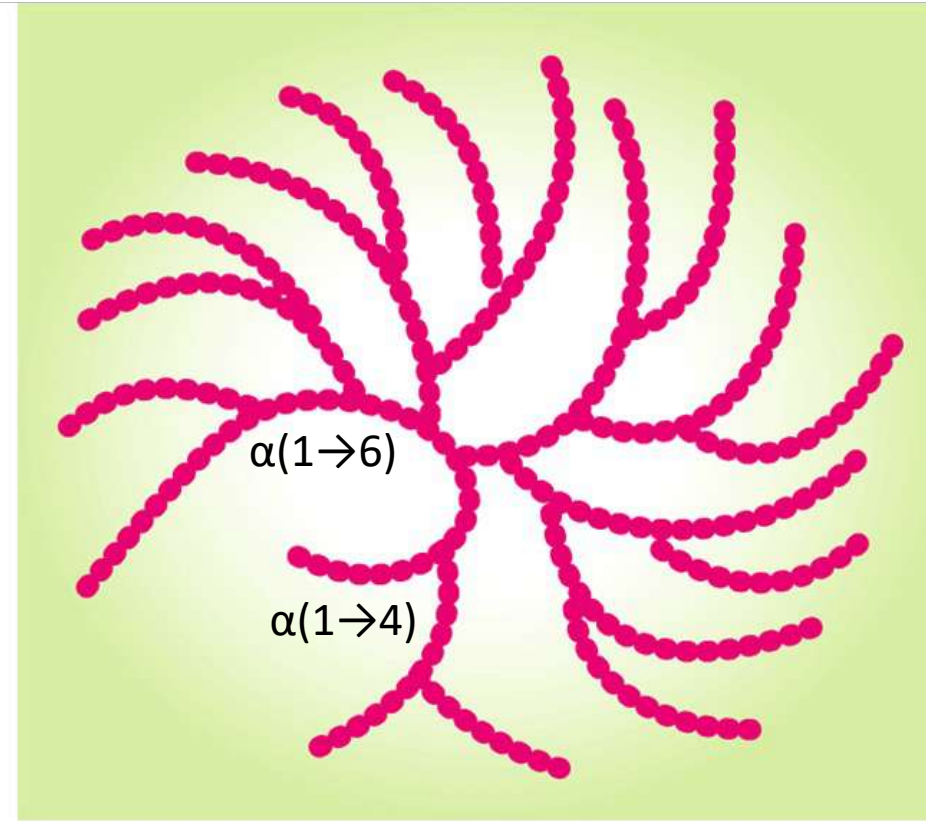
Αφθονία σε ρύζι, πατάτα, σιτάρι κλπ.



Γλυκογόνο



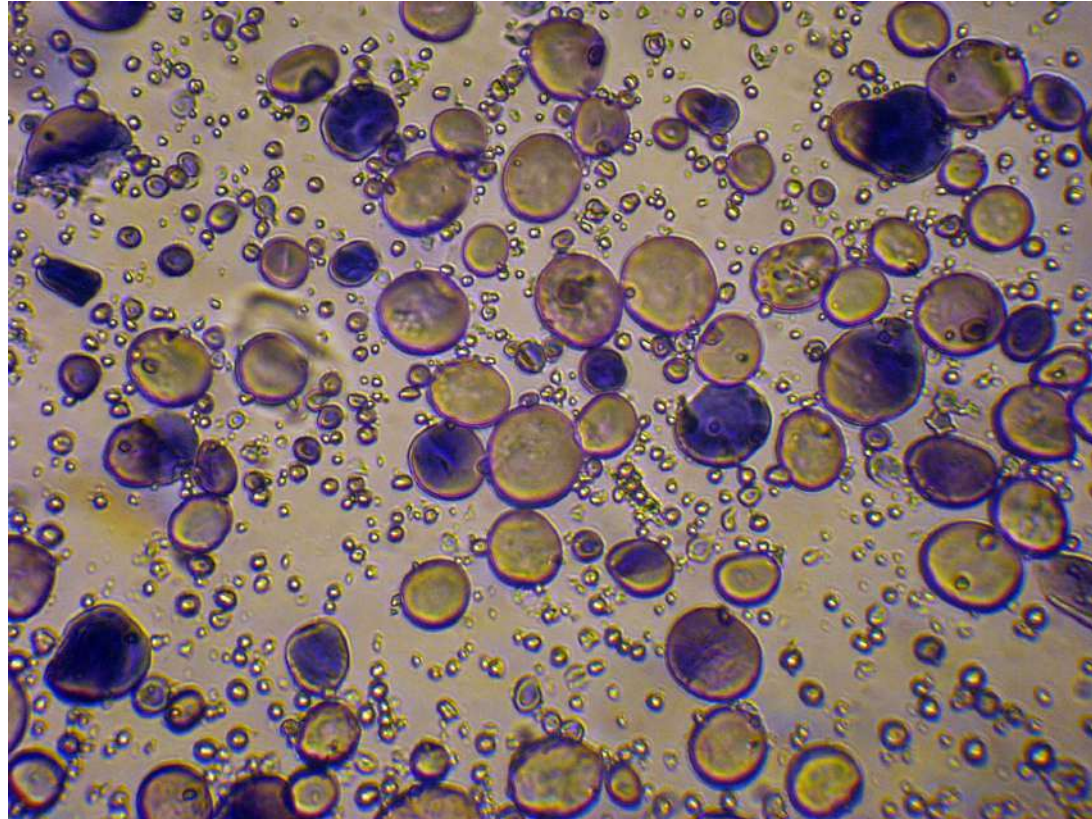
Αμυλοπηκτίνη



Διακλαδώσεις  $\alpha(1\rightarrow4)$  και  $\alpha(1\rightarrow6)$

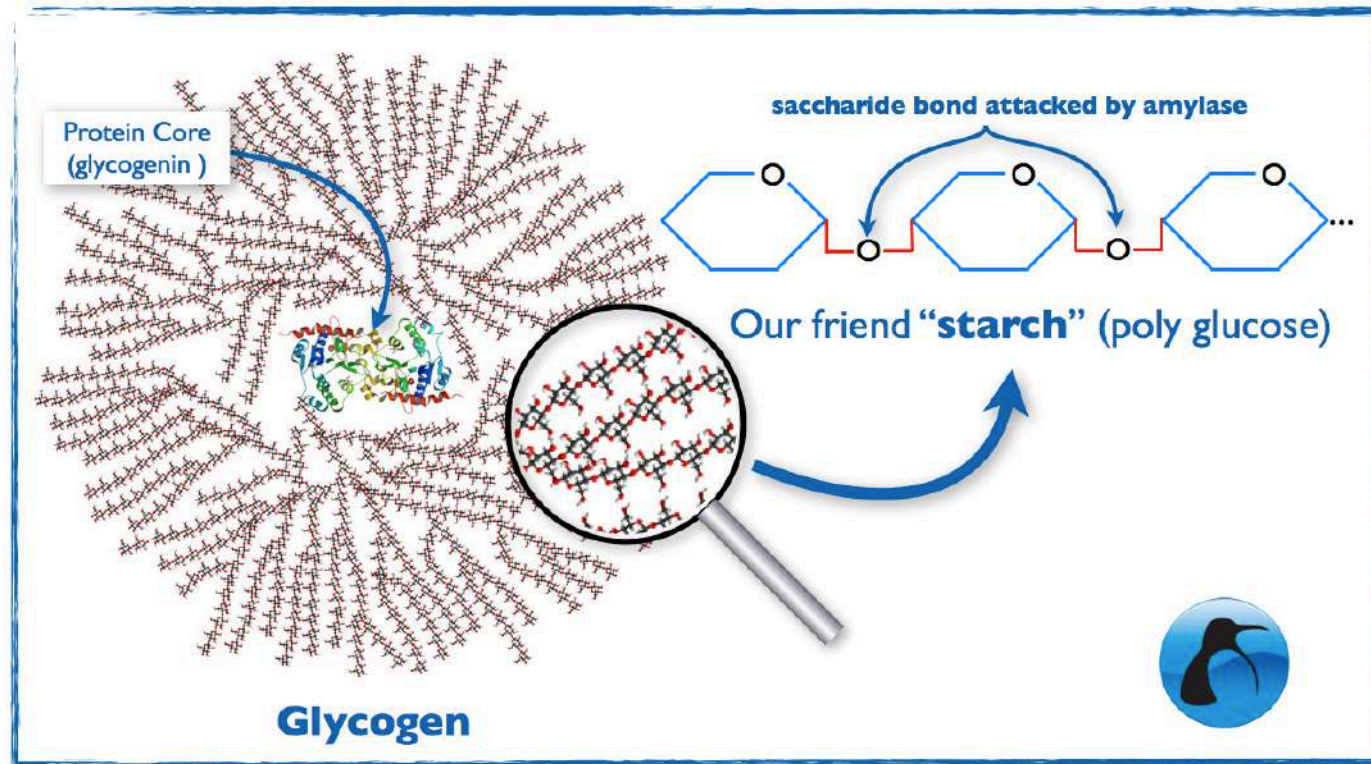


## Ανίχνευση αμύλου στα τρόφιμα

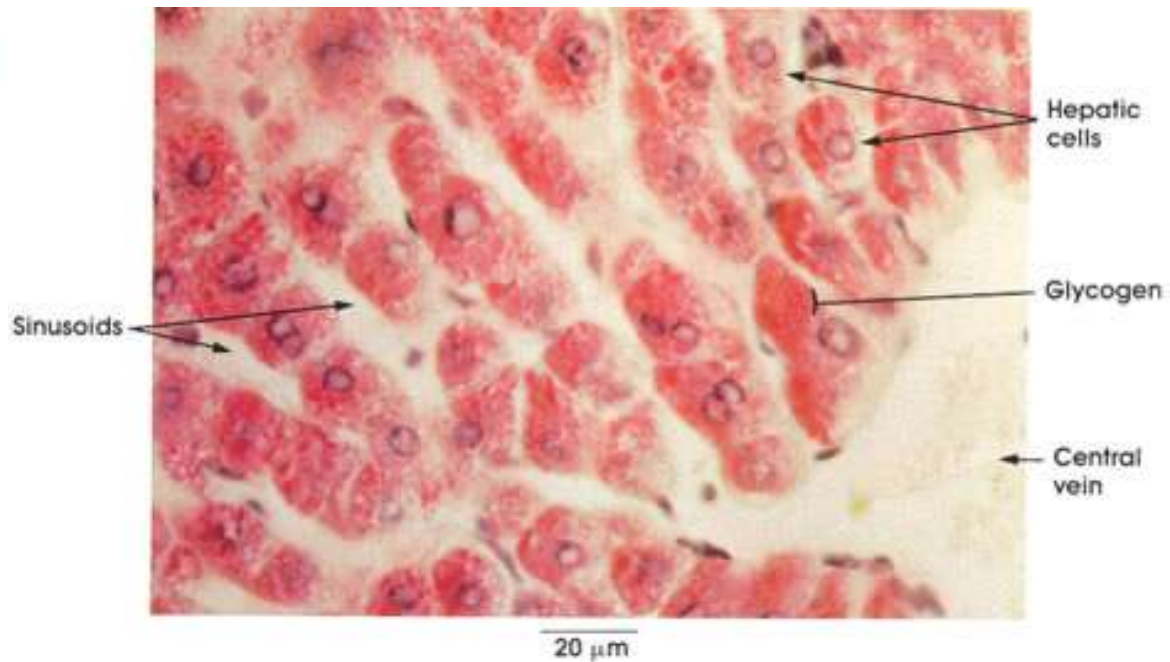
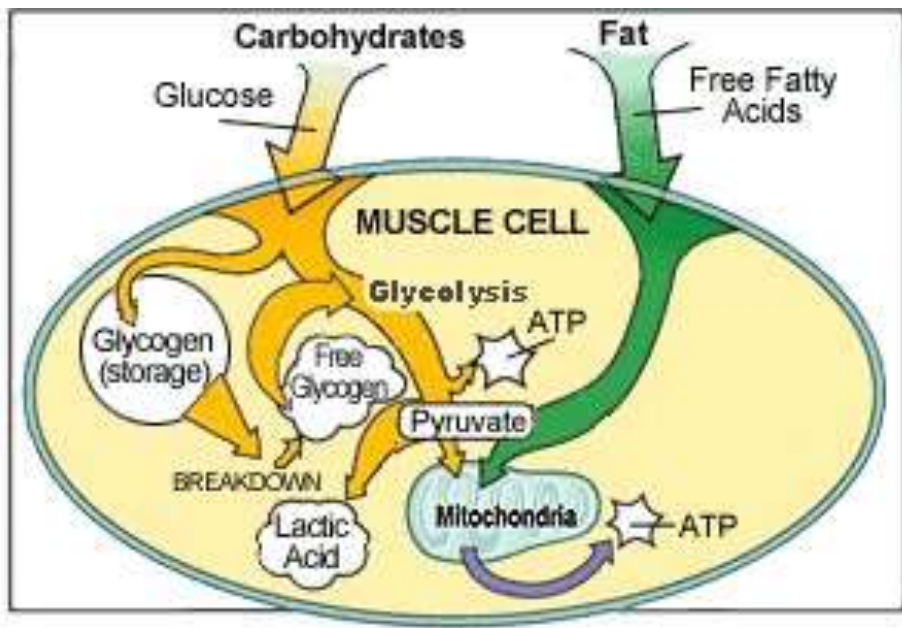


Μικροσκοπική παρατήρηση με χρώση ιωδίου

# Μοριακή οργάνωση του γλυκογόνου



## Ενδοκυτταρική απόθεση γλυκογόνου

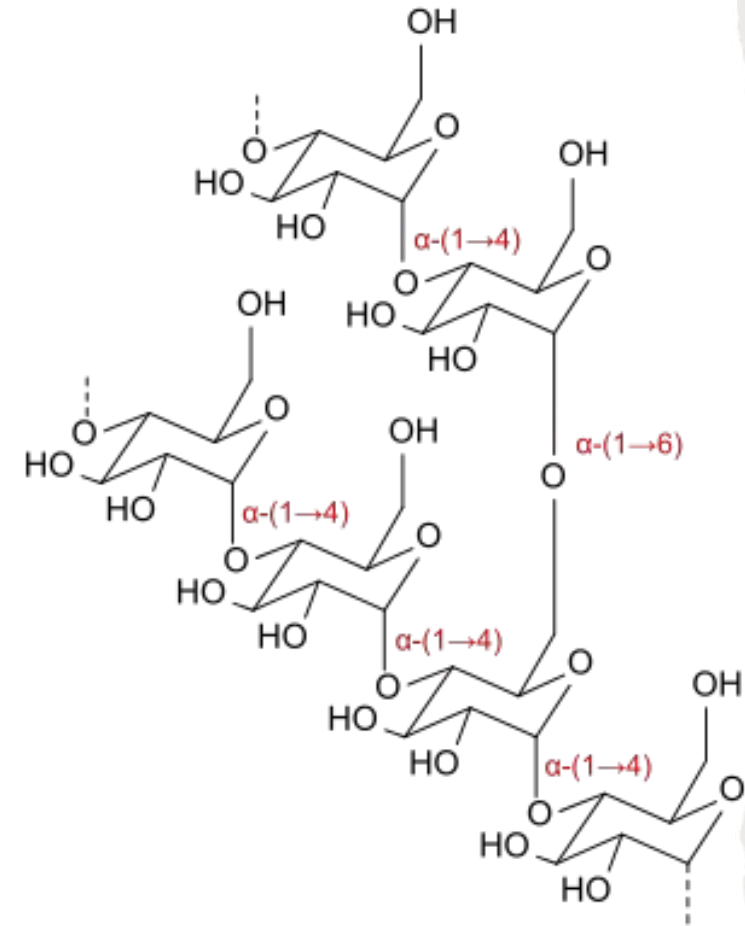


# Δεξτρίνες

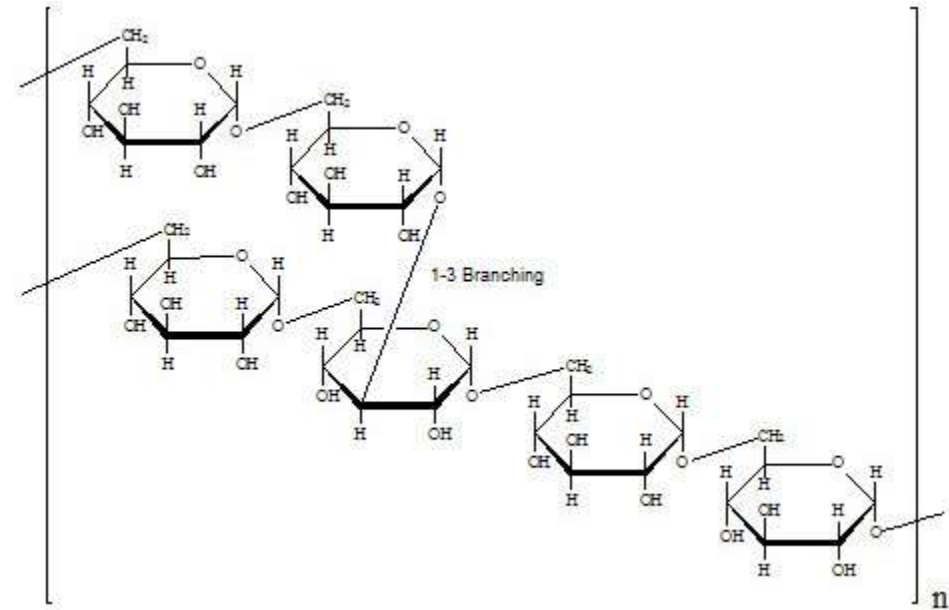
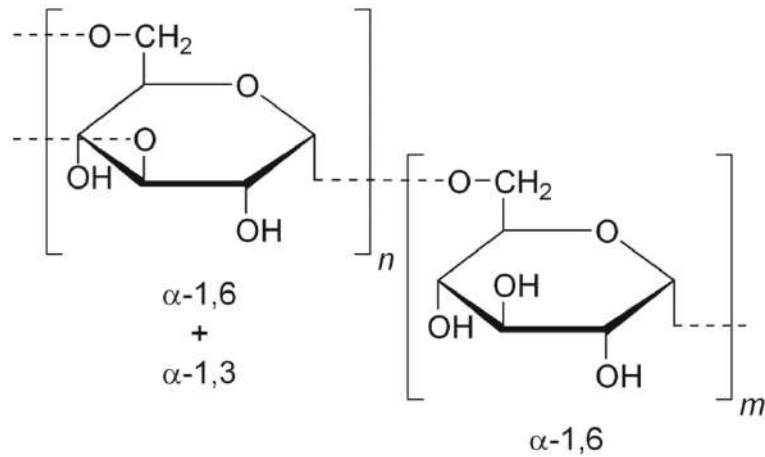
Οι **δεξτρίνες** είναι μία ομάδα υδατανθράκων χαμηλού μοριακού βάρους που παράγονται από την υδρόλυση του αμύλου ή του γλυκογόνου. Οι δεξτρίνες αποτελούνται από μίγματα πολυμερών μονάδων D-γλυκόζης συνδεδεμένες με  **$\alpha(1\rightarrow4)$**  και  **$\alpha(1\rightarrow6)$**  γλυκοζιτικούς δεσμούς.

Οι δεξτρίνες μπορούν να παραχθούν από αμόλο μέσω: (1) ενζύμων που ονομάζονται αμυλάσες. Πχ: Πέψη στο ανθρώπινο σώμα, ζυθοποιία, πολτοποίηση. (2) Εφαρμογής ξηρής θερμότητας κάτω από όξινες συνθήκες (πυρόλυση ή ψήσιμο). Οι δεξτρίνες που παράγονται με θερμότητα είναι γνωστές ως **πυροδεξτρίνες**. Κατά το ψήσιμο υπό όξινες συνθήκες, το άμυλο υδρολύεται οι αλυσίδες μικρού μήκους επαναδιακλαδώνονται μερικώς με  $\alpha(1\rightarrow6)$  δεσμούς με το αποδομημένο άμυλο.

Η τελευταία μέθοδος χρησιμοποιείται βιομηχανικώς, και συμβαίνει επίσης στην επιφάνεια του ψωμιού κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ψησίματος, συμβάλλοντας στην γεύση, το χρώμα και την τραγανότητα.



## Δεξτρόζη, δεξτρίνες και δεξτράνες

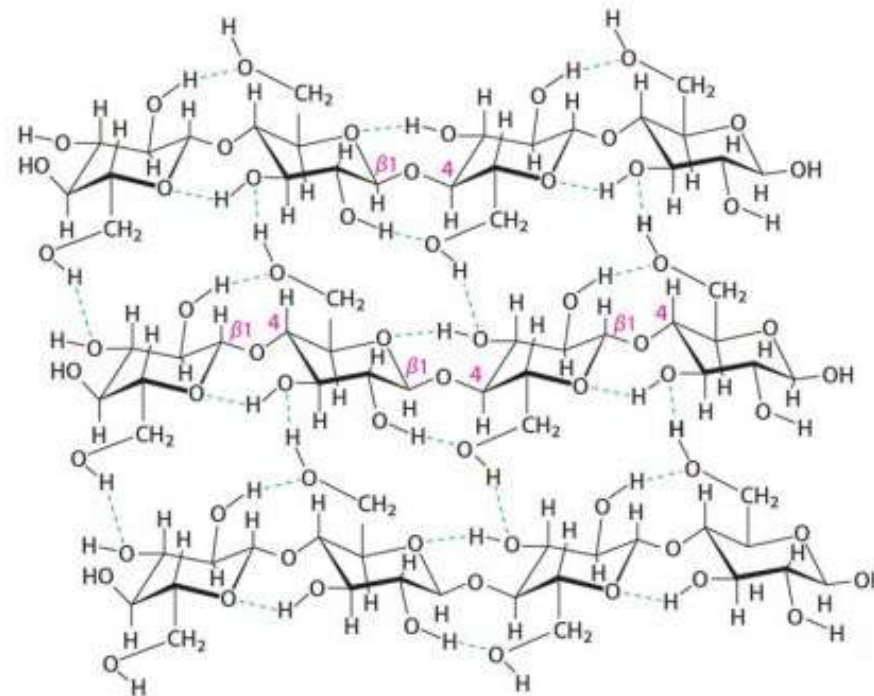


Οι **δεξτράνες** είναι σύνθετες διακλαδισμένες γλυκάνες (πολυσακχαρίτες που προέρχονται από τη συμπύκνωση της γλυκόζης.) Η IUPAC ορίζει τις δεξτράνες ως «διακλαδισμένα πολυ- $\alpha$ -D-γλυκοσίδια μικροβιακής προέλευσης με γλυκοζιτικούς δεσμούς κυρίως του τύπου  $\alpha(1\rightarrow6)$ ». Οι αλυσίδες δεξτράνης κυμαίνονται από 3 έως 2000 kDa.

Η αλυσίδα του κύριου πολυμερούς αποτελείται από  $\alpha(1\rightarrow6)$  γλυκοσιδικούς δεσμούς μεταξύ μονομερών γλυκόζης, με διακλαδώσεις από  $\alpha(1\rightarrow3)$ . Αυτή η χαρακτηριστική διακλάδωση διακρίνει μία **δεξτράνη** από μια **δεξτρίνη**, η οποία είναι ένα πολυμερές γλυκόζης ευθείας αλυσίδας συνδεδεμένο με  $\alpha(1\rightarrow4)$  ή  $\alpha(1\rightarrow6)$  δεσμούς.

# Κυτταρίνη

- Βασικό συστατικό του κυτταρικού τοιχώματος των φυτών
- **Μη διακλαδισμένο** πολυμερές – δημιουργία μέσω  $\beta$ -1,4 γλυκοζιτικών δεσμών
- Τα γραμμικά πολυμερή συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου ανάμεσα στις υδροξυλομάδες
- Άκαμπτες δομές – ισχυρές μηχανικές ιδιότητες  $\neq$  γλυκογόνο, άμυλο
- Η  $\beta$ -διαμόρφωση των δεσμών επιτρέπει τη δημιουργία τεράστιων γραμμικών πολυμερών με ευθείες αλυσίδες



Κυτταρίνη  
(δεσμοί  $\beta$ -1,4)

**Πίνακας 1.1. Οι κυριότεροι υδατάνθρακες που απαντούν στα τρόφιμα**

Είδος υδατάνθρακα	Μονοσακχαρίτες από τους οποίους αποτελείται	Τρόφιμα στα οποία απαντούν
<b>Πολυσακχαρίτες</b>		
Άμυλο, Δεξτρίνες	D-γλυκόζη	Δημητριακά, όσπρια, βολβοί, κόνδυλοι
Κυτταρίνη	D-γλυκόζη	Κυτταρικά τοιχώματα φυτών
Γλυκογόνο	D-γλυκόζη	Συκώτι, ζωικοί ιστοί, γλυκό καλαμπόκι
Ημικυτταρίνες	L-αραβινόζη, D-ξυλόλη, L-ραμνόζη, D-γαλακτόζη, D-μαννόζη, D-γλυκόζη, D-γλυκουρονικό οξύ και D-γαλακτουρονικό οξύ	Κυτταρικά τοιχώματα φυτών, δημητριακά, όσπρια, ξηροί καρποί, αλεύρι, πίτουρα
Πεντοζάνες	L-αραβινόζη, D-ξυλόζη	Στα ίδια τρόφιμα που απαντούν οι ημικυτταρίνες και οι πηκτινικές ουσίες
Πηκτινικές ουσίες	D-γαλακτουρονικό οξύ, L-αραβινόζη, D-γαλακτόζη, L-ραμνόζη, L-φρουκτόζη	Φρούτα, κυρίως εσπεριδοειδή και μήλα, ζαχαρότευτλα, λαχανικά
<b>Ολιγοσακχαρίτες</b>		
Ραφινόζη, σταχυόζη	D-γαλακτόζη, D-γλυκόζη, D-φρουκτόζη	Όσπρια, δημητριακά, κόνδυλοι
Φρουκτοζύλ-σαχαρόλες	D-φρουκτόζη, D-γλυκόζη	Δημητριακά, κρεμμύδια, πράσα
<b>Δισακχαρίτες</b>		
Καλαμοσάκχαρο	D-γλυκόζη, D-φρουκτόζη	Σακχαροκάλαμο, ζαχαρότευτλα, φρούτα, λαχανικά, γλυκαντικές τροφές
Μαλτόζη, ισομαλτόζη	D-γλυκόζη	Προϊόντα υδρόλυσης αμύλου, μέλι
Λακτόζη	D-γαλακτόζη, D-γλυκόζη	Γάλα, τυρί, γαλακτοκομικά προϊόντα
<b>Μονοσακχαρίτες</b>		
Γλυκόζη		Φρούτα, μέλι, γλεύκος, κτλ.
Φρουκτόζη		Φυτικές τροφές, μέλι, αίμα.

# Χημικές Αντιδράσεις Υδατανθράκων κατά την Επεξεργασία Τροφίμων

Οξειδώσεις, αναγωγές

Υδρόλυση

Κρυστάλλωση

Ενολοποίηση και Ισομερισμός

Αφυδάτωση

Αμαύρωση

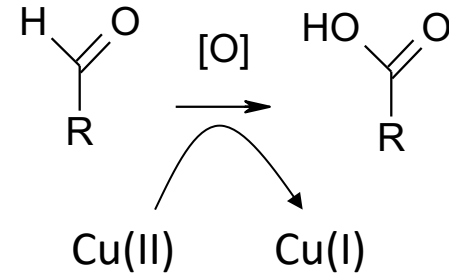


## Κατεργασίες Τροφίμων – Πολύπλοκες αντιδράσεις που επηρεάζουν την ποιότητα

- ❑ **Υδρόλυση** προς ελεύθερα σάκχαρα – γλυκύτητα αλλά και ανεπιθύμητες αντιδράσεις – κατ' οίκον παρασκευή κομποστών, μαρμελάδων
- ❑ **Κρυστάλλωση** σε αυξημένη θερμοκρασία, έντονη αφυδάτωση – μέλι, γλυκά κουταλιού, συμπυκνωμένο γάλα (ανεπιθύμητη). Όσο πιο καθαρό είναι το διάλυμα σακχάρου τόσο πιο εύκολα κρυσταλλώνεται το σάκχαρο.
- ❑ **Ενολοποίηση**: αλδεΐδες  $\longleftrightarrow$  κετόνες – ισχυρή θέρμανση ή μεταβολή pH – αλλαγή σύστασης
- ❑ **Αφυδάτωση**: σε υψηλές θερμοκρασίες – σιρόπια. Αποτέλεσμα: τα σάκχαρα μετατρέπονται σε ενώσεις ακόρεστες ( $\geq 1$  διπλός ή τριπλός δεσμός) και λιγότερο σταθερές

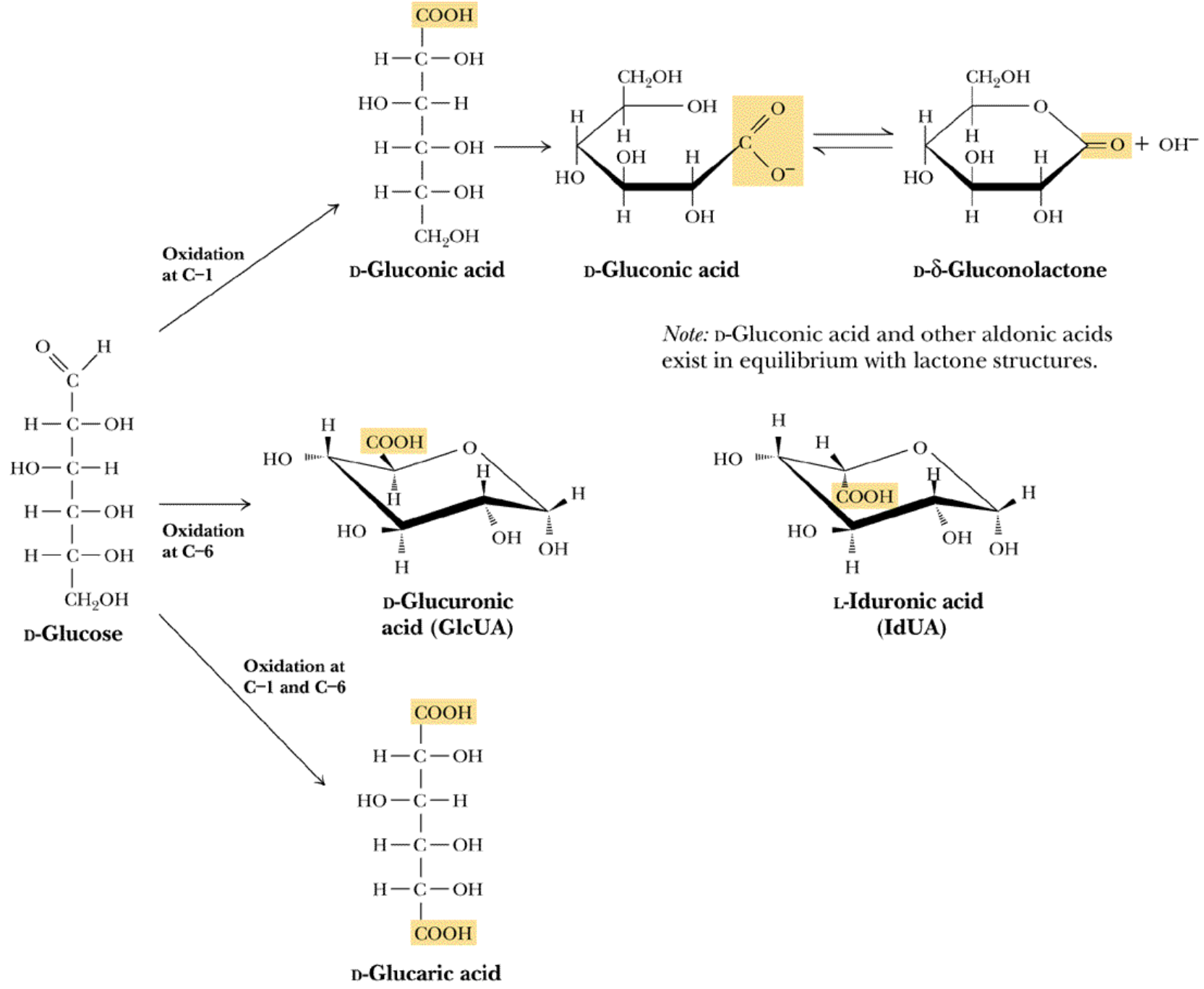
# Οξειδώσεις Μονοσακχαριτών

Οι αλδεΐδες μπορούν να οξειδωθούν στα αντίστοιχα οξέα



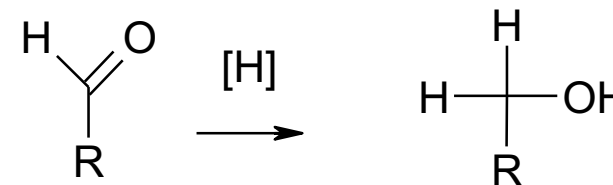
Οι **αλδόζες** (μονοσακχαρίτες με καρβονύλιο) μπορούν να οξειδωθούν σε τρεις τύπους οξέων:

- 1. Αλδονικά οξέα:** η αλδεΐδη μετατρέπεται σε καρβοξυλομάδα  
γλυκόζη → γλυκονικό οξύ
- 2. Ουρονικά οξέα:** Η αλδεΐδη μένει ανέπαφη ενώ οξειδώνεται η  $-\text{OH}$  του άλλου άκρου σε  $-\text{COOH}$   
γλυκόζη → γλυκουρονικό οξύ  
γαλακτόζη → γαλακτουρονικό οξύ
- 3. Σακχαρικά (γλυκαρικά) οξέα:** οξείδωση και στα δύο άκρα του μονοσακχαρίτη  
γλυκόζη → σακχαρικό οξύ  
γαλακτόζη → βλεννικό οξύ  
μανόζη → μαναρικό οξύ



# Αναγωγές Σακχάρων

Οι αναγωγές γίνονται είτε καταλυτικά (H και καταλύτης) είτε ενζυμικά. Οι καρβονυλομάδες μπορούν να αναχθούν σε αλκοόλες (καταλυτική υδρογόνωση)



- Προκύπτει μια **πολυόλη** (οργανική ένωση που περιέχει πολλαπλές ομάδες υδροξυλίου) τύπου **αλδιτόλης** (μη κυκλική πολυόλη που προκύπτει από αλδόζη μετά την αναγωγή του καρβοξυλίου)
- Οι πολυόλες είναι γλυκές ενώσεις που απορροφώνται βραδέως

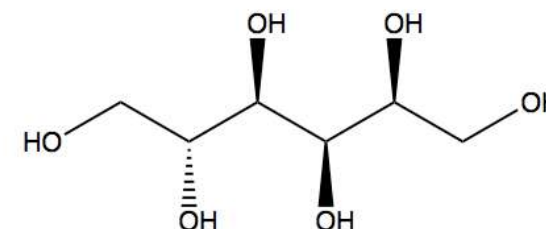
γλυκόζη → σορβιτόλη

μανόζη → μανιτόλη

φρουκτόζη → μείγμα μανιτόλης και σορβιτόλης

ξυλόζη → ξυλιτόλη (ενδοθερμική διάλυση)

γλυκεραλδεΐδη → γλυκερόλη



# Αντιδράσεις Αμαύρωσης

- ➔ Αντιδράσεις Maillard μεταξύ σακχάρων και αμινοξέων
- ➔ Οξείδωση βιταμίνης C
- ➔ Καραμελοποίηση - Σάκχαρα σε υψηλές θερμοκρασίες
- ➔ Ενζυματικές (πολυφαινολοξειδάση) - Εμφανίζονται σε φρεσκοκομμένα λαχανικά - Μη τοξικές, δεν αλλάζουν γεύση
- ➔ Αμαύρωση λιπιδίων - Πολυμερισμός ελαίων τηγανίσματος

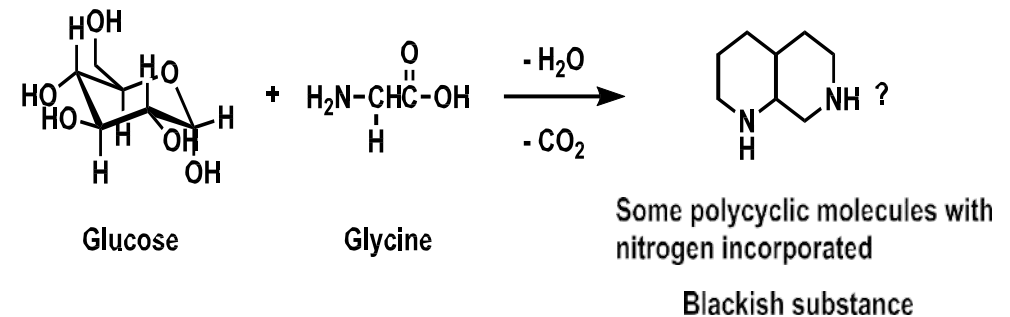
# Αμύρωση - Παραδείγματα



ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ MAILLARD ΜΕΤΑΞΥ  
ΣΑΚΧΑΡΩΝ ΚΑΙ ΑΜΙΝΟΞΕΩΝ

## Ιστορία: Η πρώτη δημοσίευση

- Πρώτη έρευνα για την αντίδραση μεταξύ σακχάρων και αμινοξέων από τον Louis Camille Maillard (Μεγιάρ)
- Ανέφερε αντίδραση περίσσειας D-γλυκόζης με γλυκίνη σε υδατικό διάλυμα.
  - Απελευθέρωση  $\text{CO}_2$  και απώλεια  $\text{H}_2\text{O}$
  - Υπέθεσε την ενσωμάτωση αμινοξέος σε σάκχαρο και τον επακόλουθο σχηματισμό ετεροκυκλικής ένωσης





# Αμαύρωση μέσω αντιδράσεων Maillard - Σύνοψη

Συμβαίνουν μετά από θέρμανση σε αυξημένο pH, όταν **ανάγοντα** σάκχαρα αντιδρούν με **αμινομάδες**

Τέσσερα στάδια:

1. Σχηματισμός N-υποκατεστημένης γλυκοζυλαμίνης
2. Μετάθεση Amadori: μετατροπή παραγώγου αλδόζης σε παράγωγο κετόζης
3. Αποικοδόμηση του προϊόντος Amadori: σχηματισμός α-δικαρβονυλικών ενώσεων που αντιδρούν με αμινομάδες  
⇒ **ελαφρά γλυκιά γεύση**
4. Συμπύκνωση και πολυμερισμός ⇒ **χρώμα**

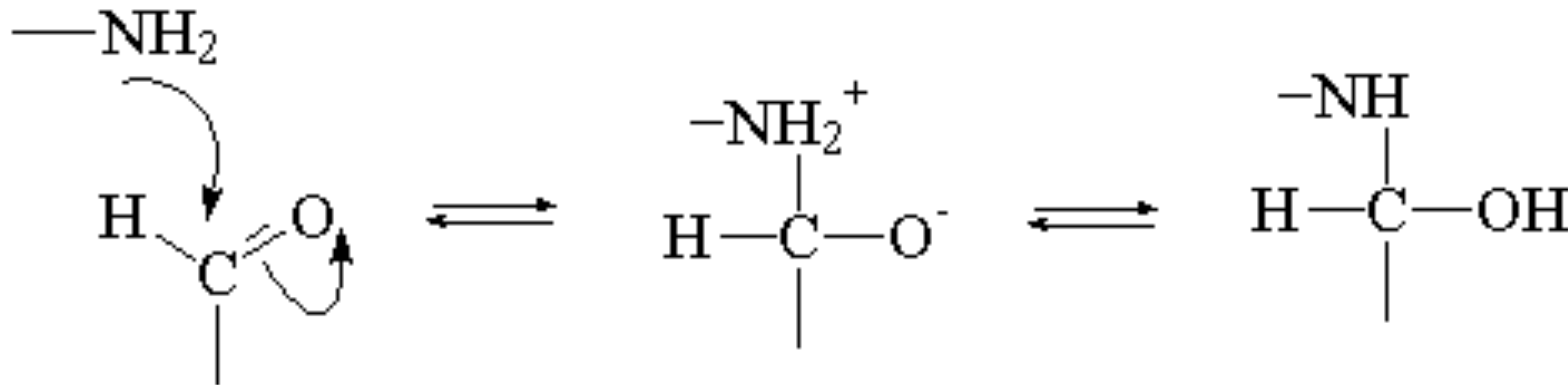
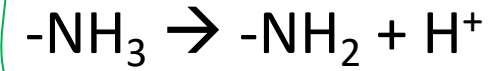
Εμφανίζεται σε: σκόνη αυγού, σκόνη γάλακτος, αφυδατωμένα φρούτα, χυμοί και συμπυκνώματα φρούτων, αφυδατωμένο κρέας/ψάρι

# 1. Σχηματισμός N-υποκατεστημένης γλυκοζυλαμίνης (καρβονυλ-άμινο αντίδραση)

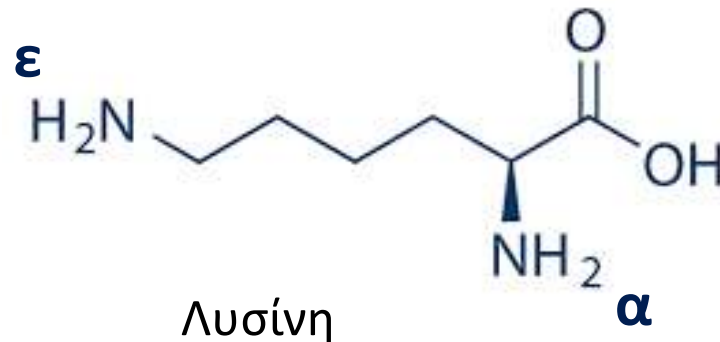
Συμμετέχουν α και ε αμινομάδες καθώς  
και οι αμιδικές ομάδες των πεπτιδικών δεσμών

# Καρβονυλάμινο Αντίδραση – Αρχή

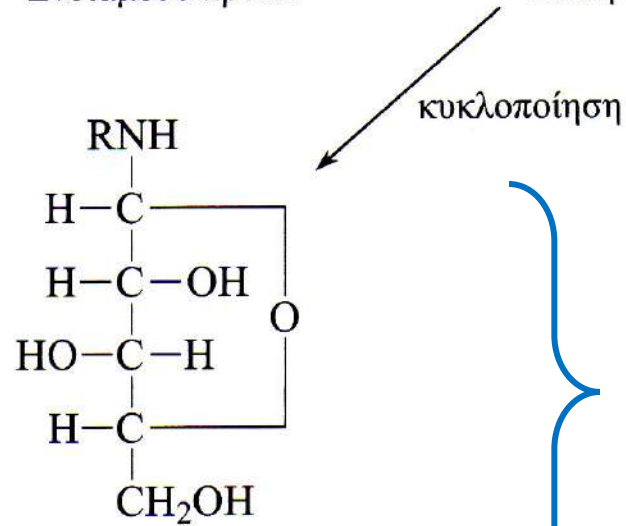
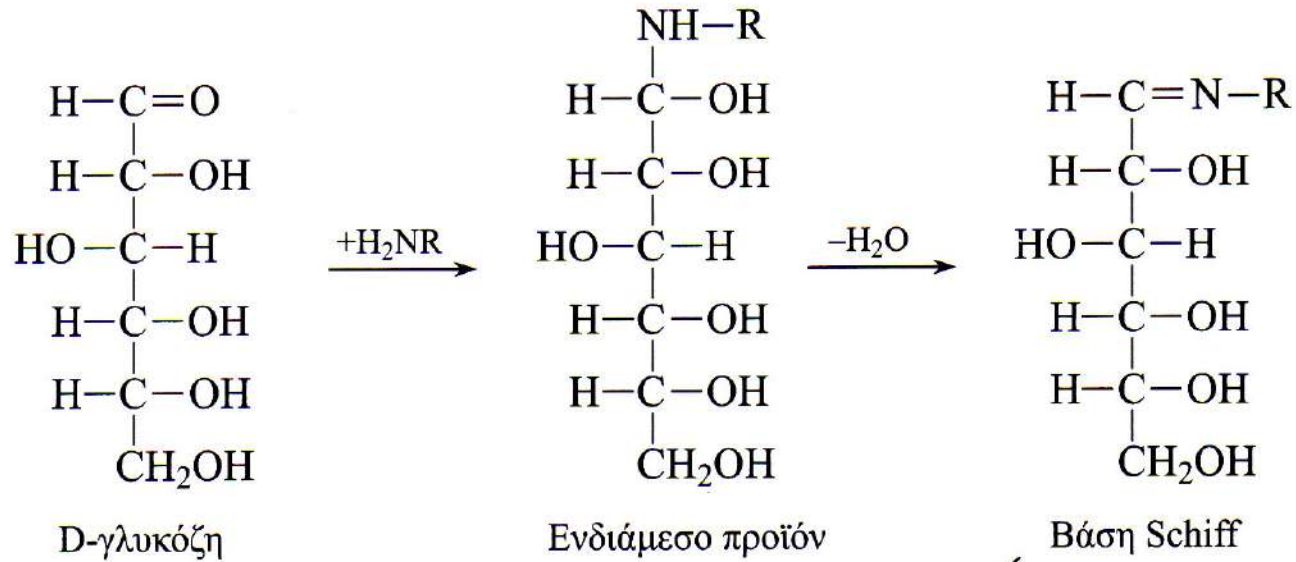
Προσθήκη αμίνης σε αλδόζη



Τα αμινοξέα έχουν  
αμινομάδες:



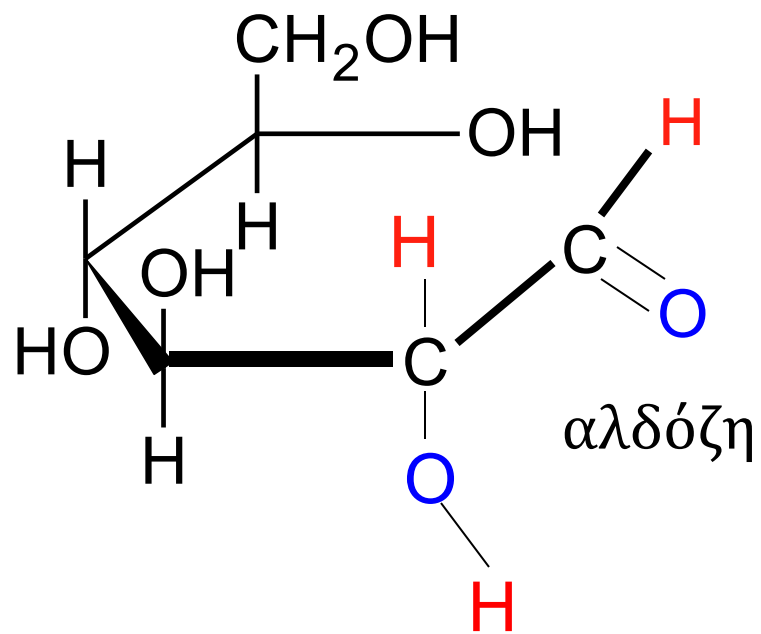
# 1. Σχηματισμός N-υποκατεστημένης γλυκοζυλαμίνης (καρβονυλάμινο αντίδραση)



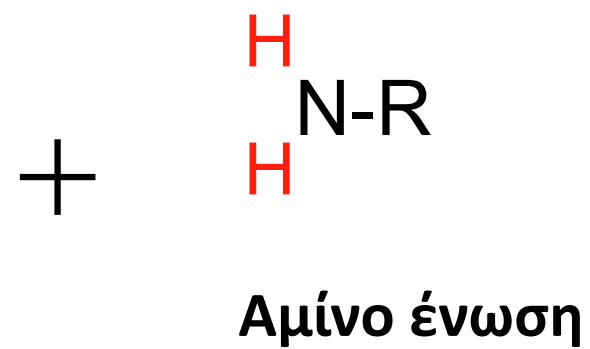
**Προϊόν Amadori**

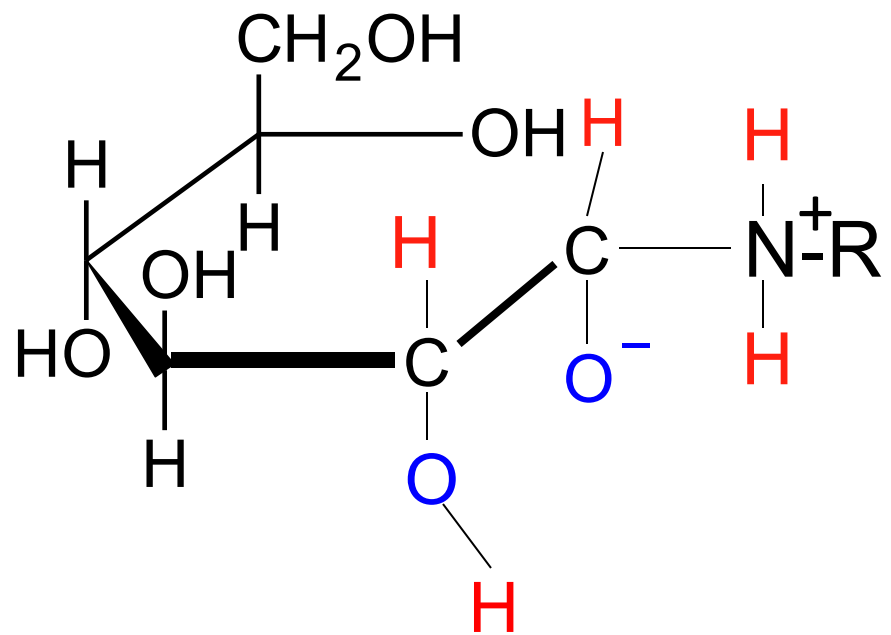
N-υποκαταστημένη γλυκοζυλαμίνη

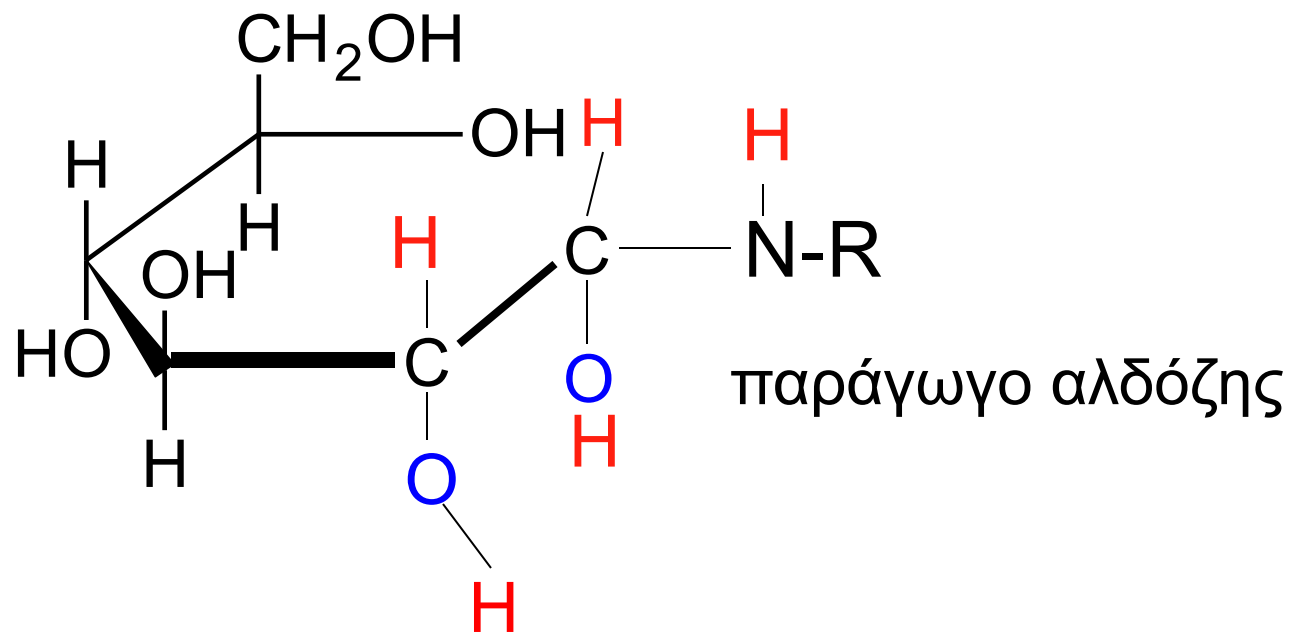
Λίγο πιο αναλυτικά...



Ανοιχτή αλυσίδα D-γλυκόζης







**N-υποκατεστημένη γλυκοζυλαμίνη - ασταθές προϊόν**

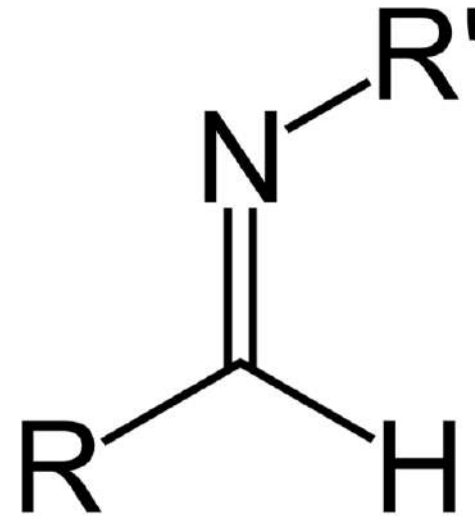


## 2. Μετάθεση Amadori

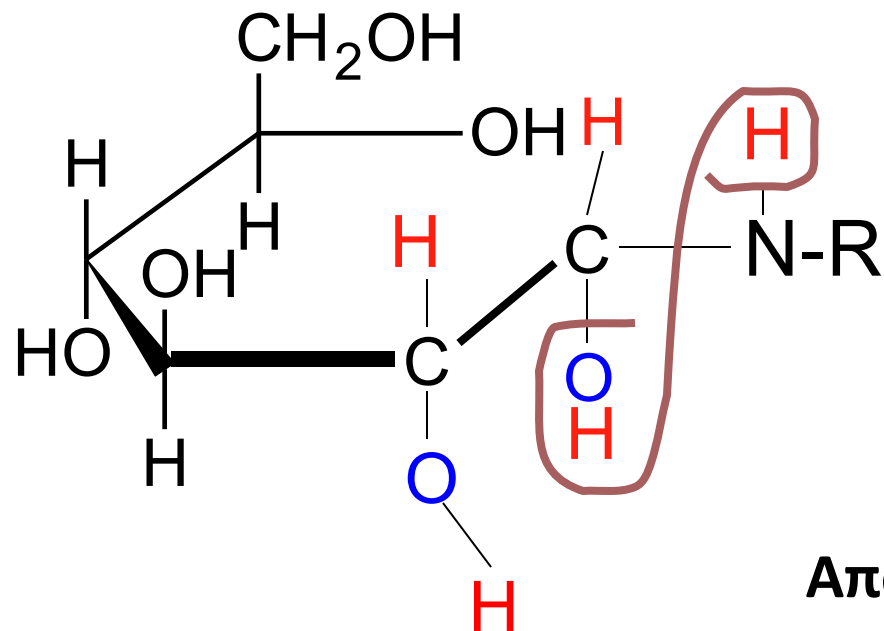
Μετατροπή παραγώγου αλδόζης σε παράγωγο κετόζης

Η N-υποκατεστημένη γλυκοζυλαμίνη είναι ασταθής. Χάνει νερό, η αλυσίδα ανοίγει και δημιουργείται μία γλυκοζυλαμίνη με έναν διπλό δεσμό μεταξύ C και N (βάση Schiff)

βάση *Schiff*

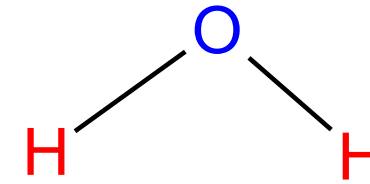
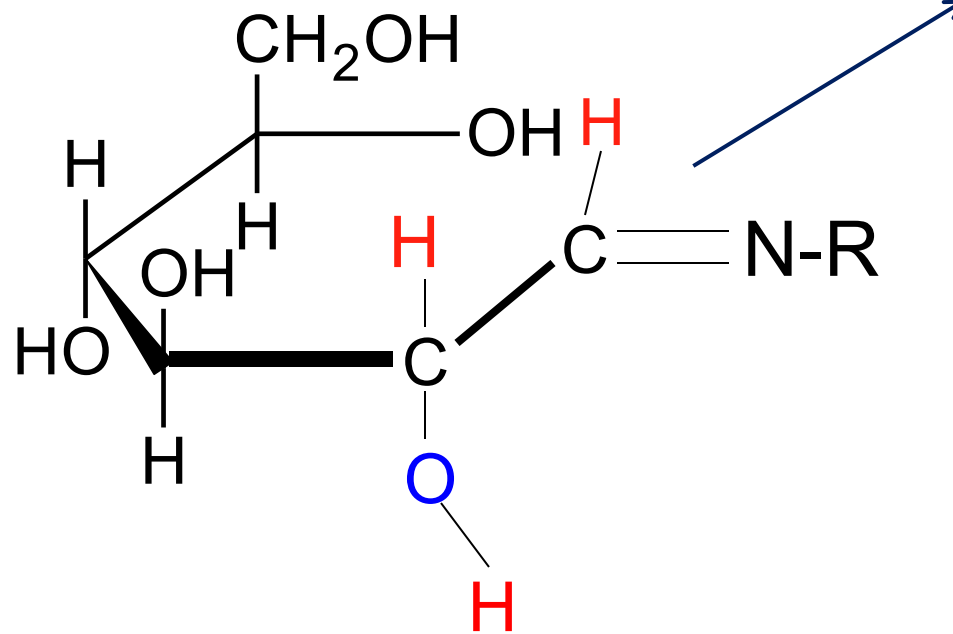


παράγωγο αλδόζης

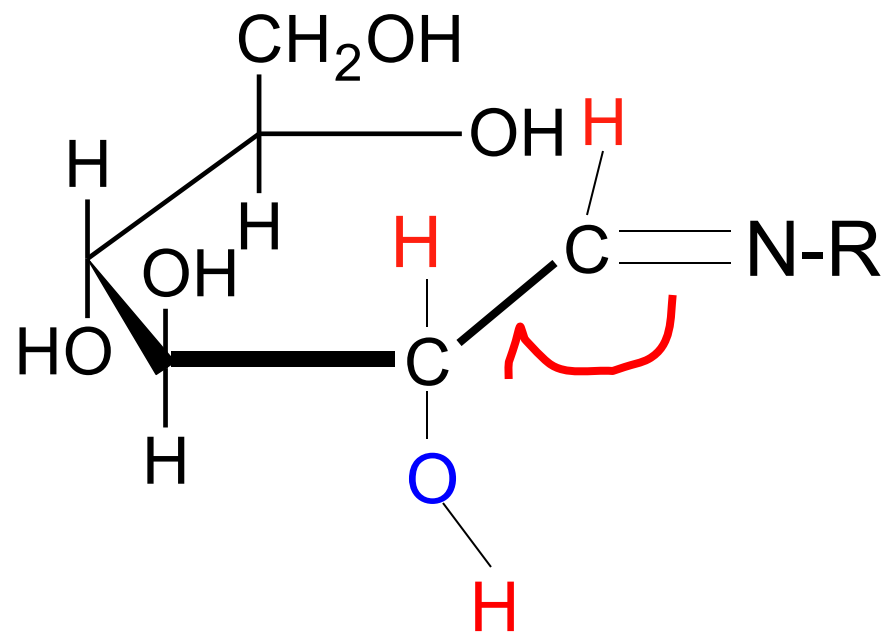


Απώλεια νερού και...

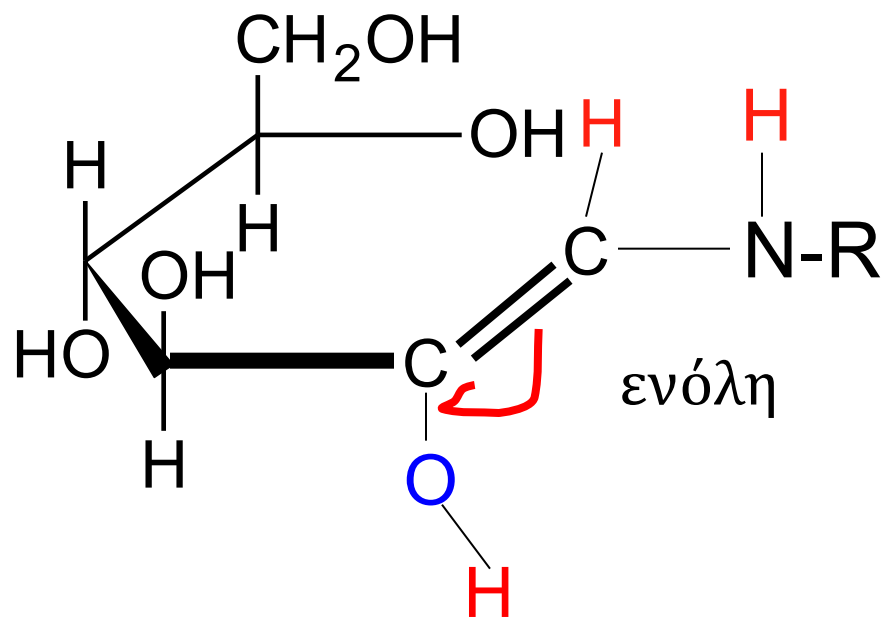
## Δημιουργία βάσης Schiff



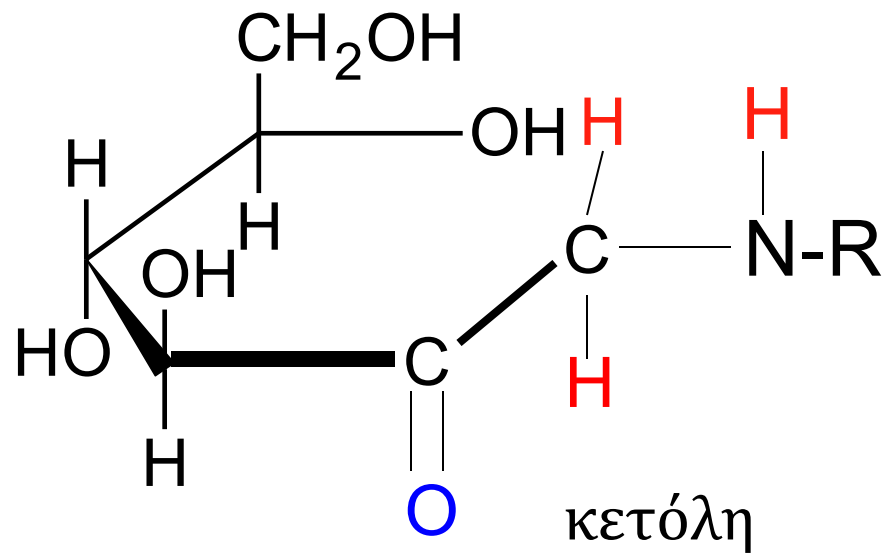
Ανοιχτή αλυσίδα γλυκοζαμίνης



Ανοιχτή αλυσίδα γλυκοζαμίνης

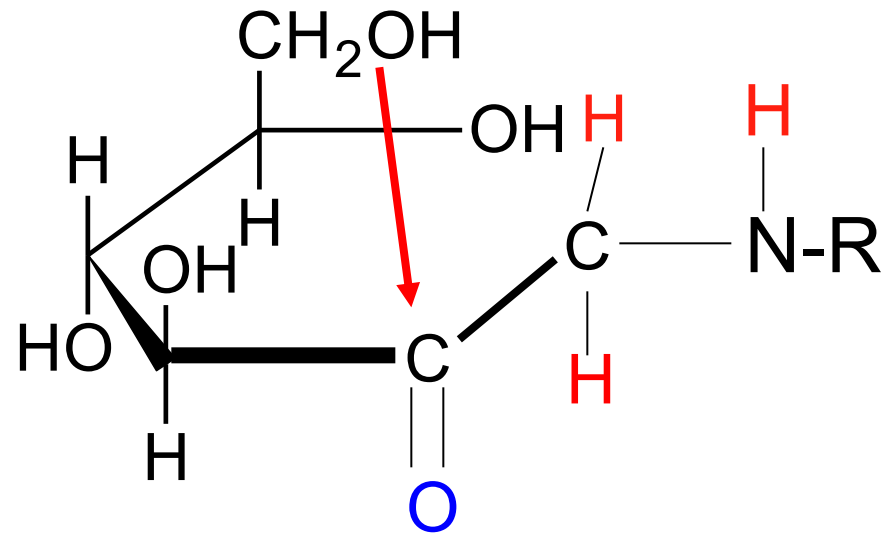


Ανοιχτή αλυσίδα γλυκοζαμίνης



**Ανοιχτή αλυσίδα ένωσης Amadori**

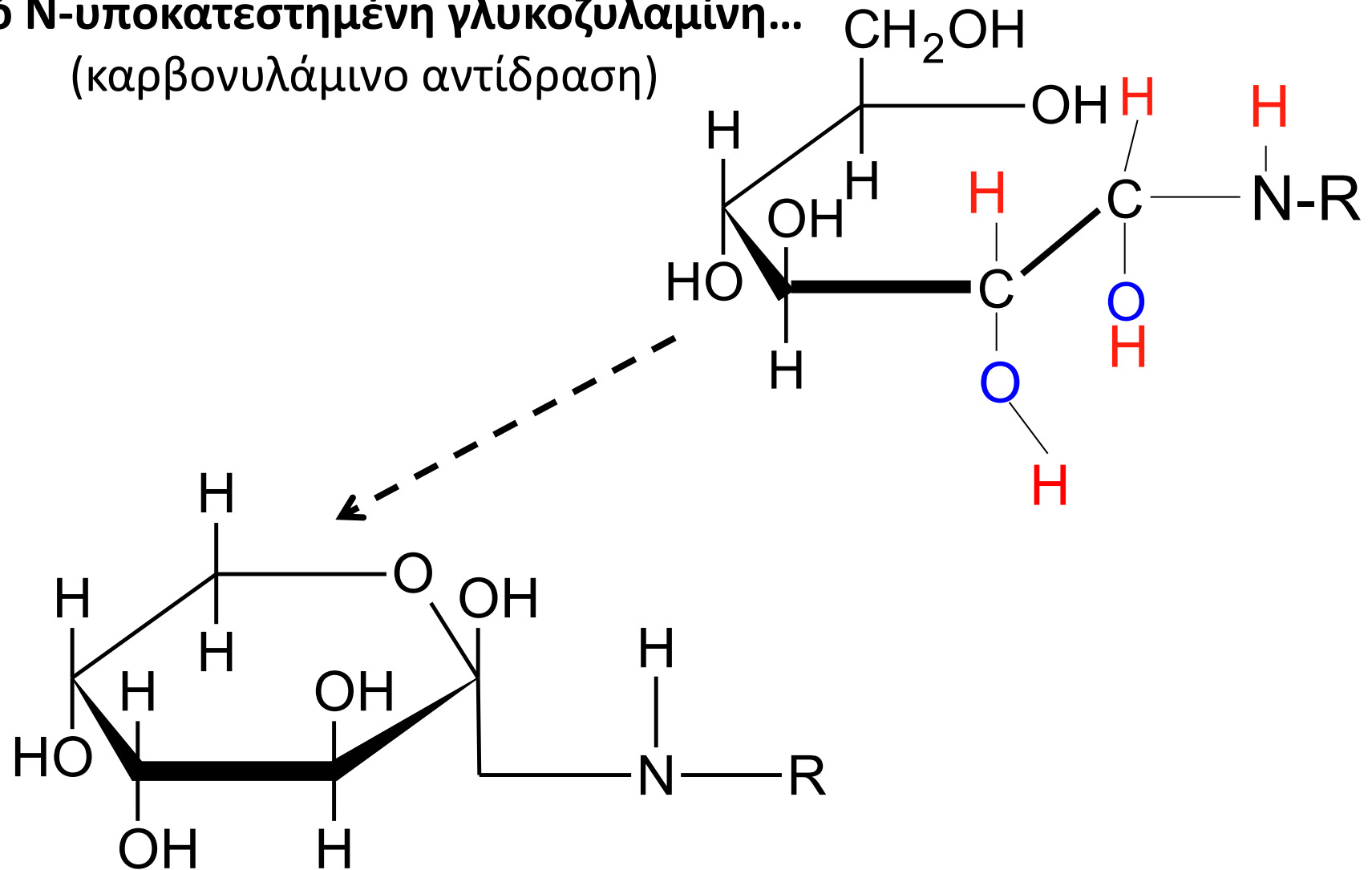
Προσβολή της καρβονυλικής ομάδας από το Ο-6 κλείνει το δακτύλιο και δίνει μία 1-δεόξυ-1-άμινο-D-φρουκτοπυρανόζη (ένωση/προϊόν Amadori)



**Ανοιχτή αλυσίδα ένωσης Amadori**

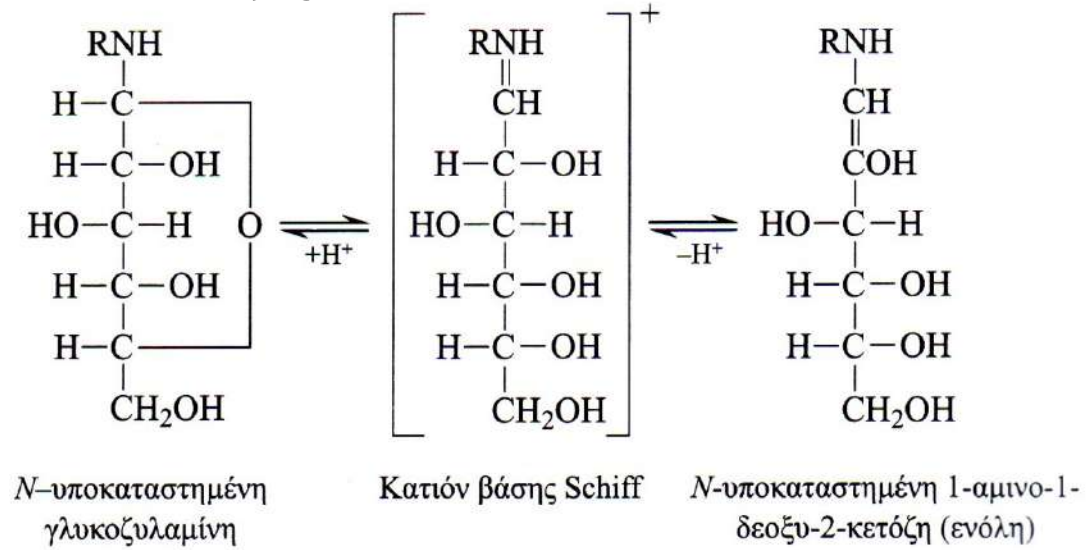


Από N-υποκατεστημένη γλυκοζυλαμίνη...  
(καρβονυλάμινο αντίδραση)

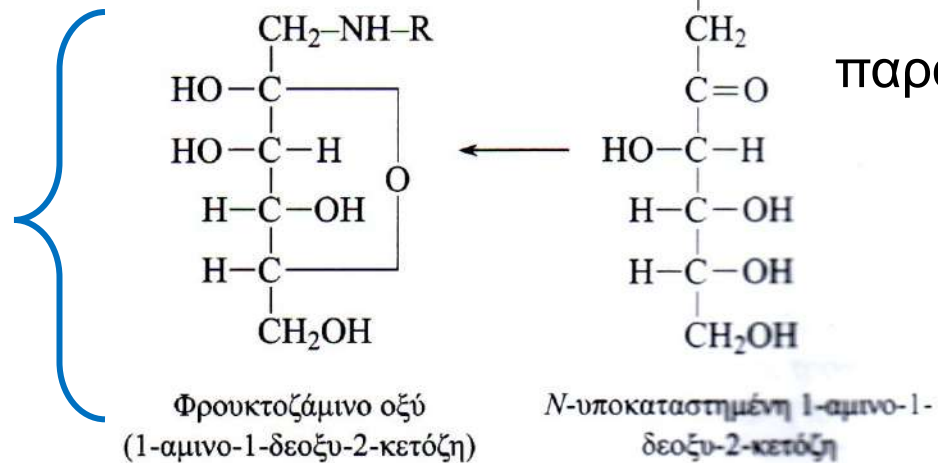


...σε κλειστή αλυσίδα ένωσης Amadori:  
1-δεόξυ-1-άμινο-D-φρουκτοπυρανόζη

# παράγωγο αλδόζης



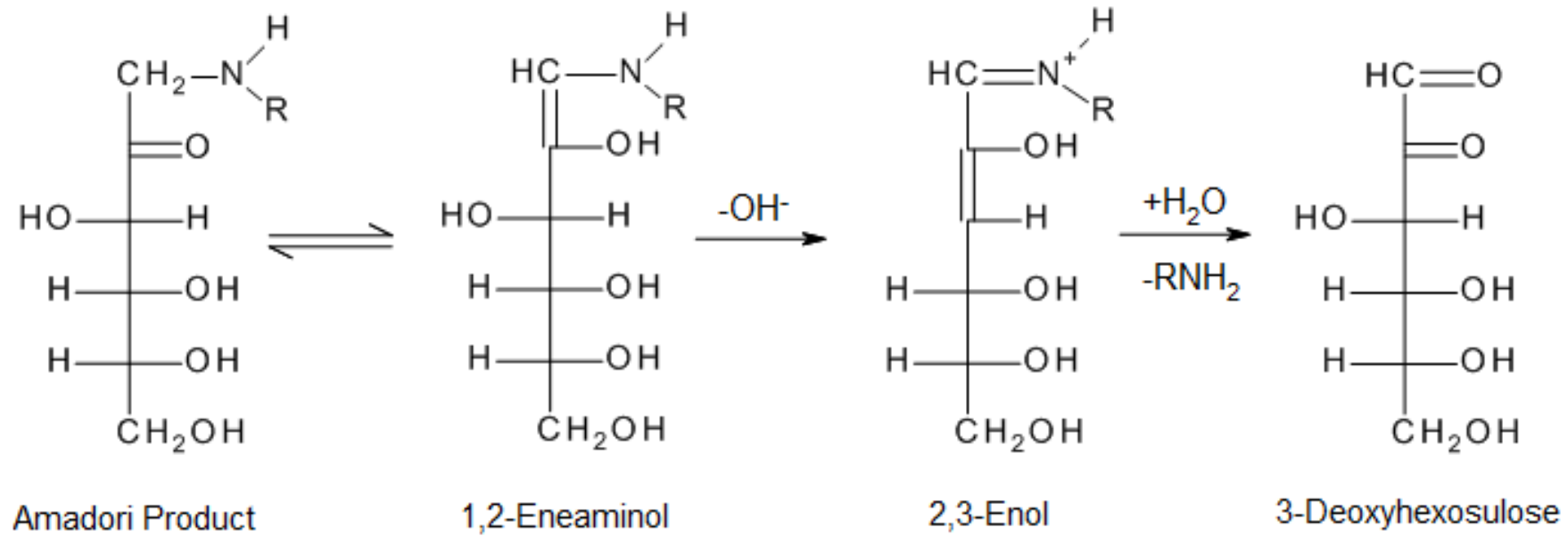
**Προϊόν Amadori**



παράγωγο κετόζης

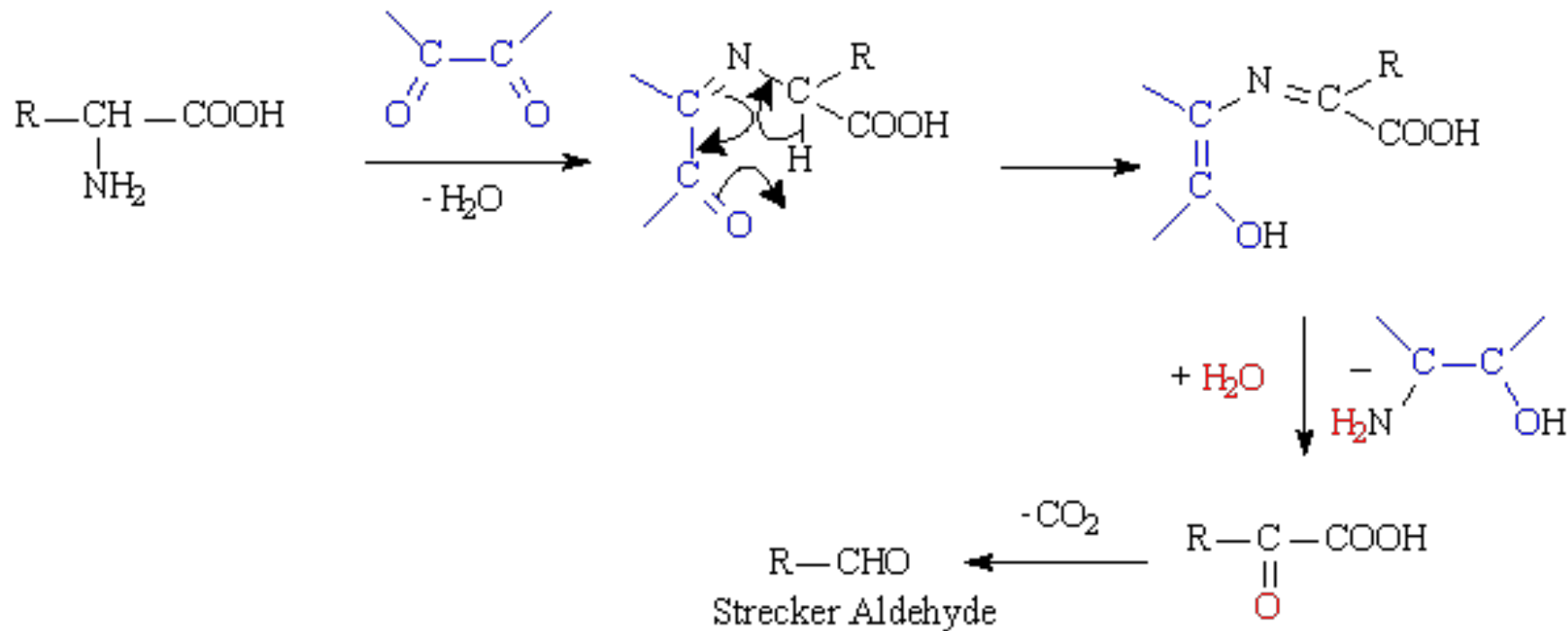
Αντιδράσεις Maillard: μετάθεση Amadori

### 3. Αποικοδόμιση του προϊόντος Amadori (αποικοδόμηση Strecker)

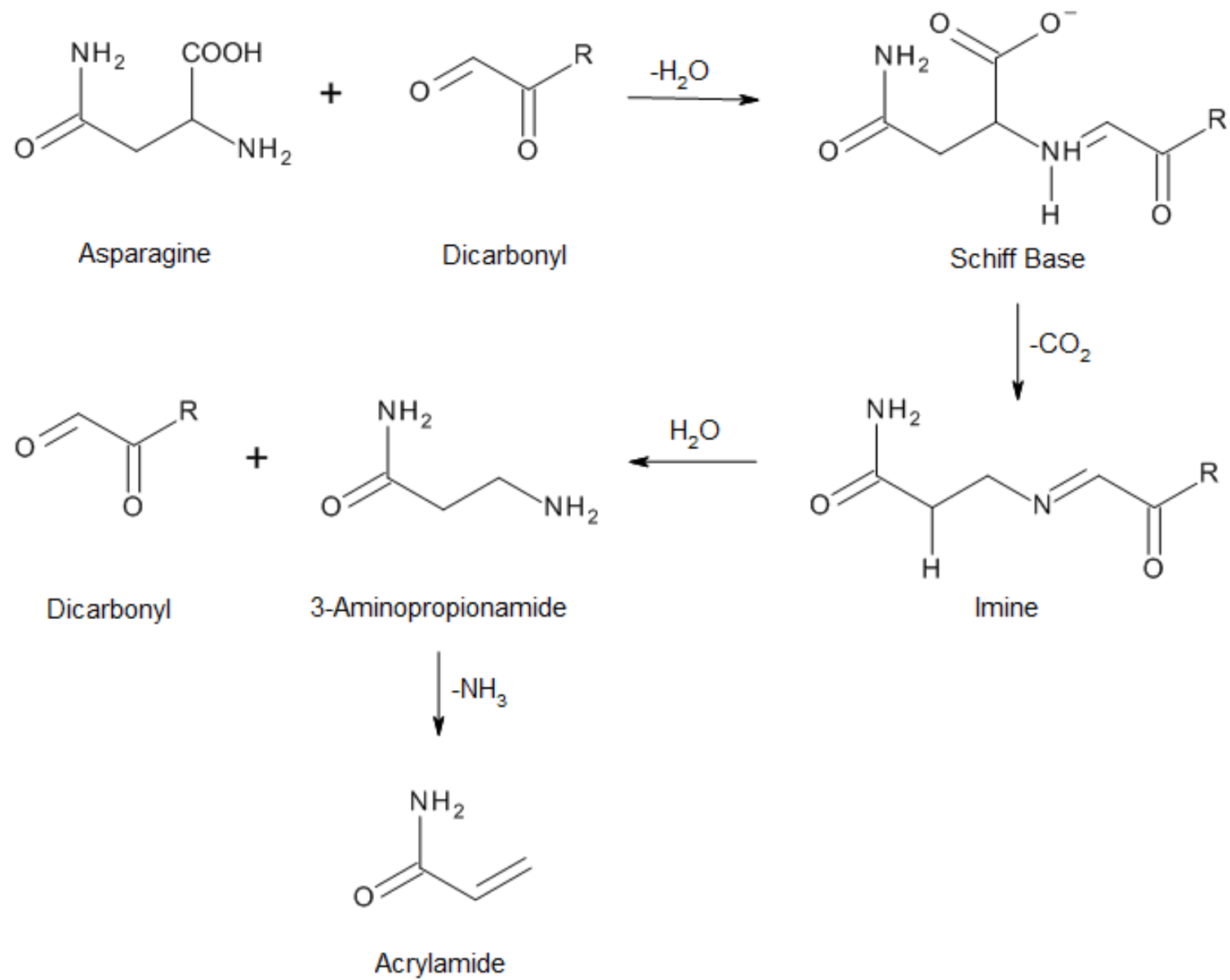


Το προϊόν Amadori υφίσταται αφυδατώσεις και απαμινώσεις και δίνει **δικαρβονύλια**

Οι  $\alpha$ -δικαρβονυλικές ενώσεις αντιδρούν με αμινομάδες αμινοξέων και τα αποδομούν σε αλδεΐδες (άρωμα)



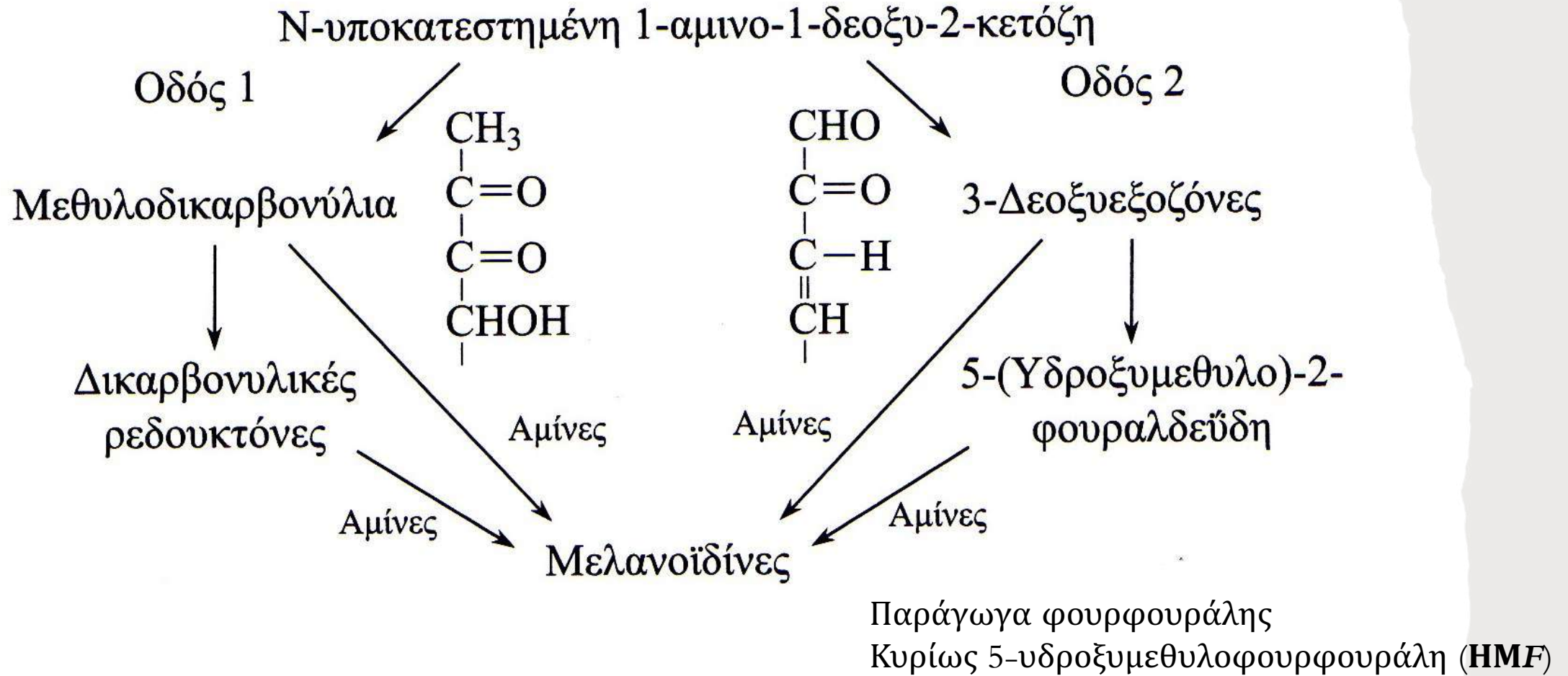
Αντιδράσεις Maillard: **αποικοδόμηση Strecker** (αλδεΐδη-άρωμα)



**Παραγωγή ακρυλαμιδίου από ασπαραγίνη και δικαρβονύλιο**

## 4. Συμπύκνωση και πολυμερισμός

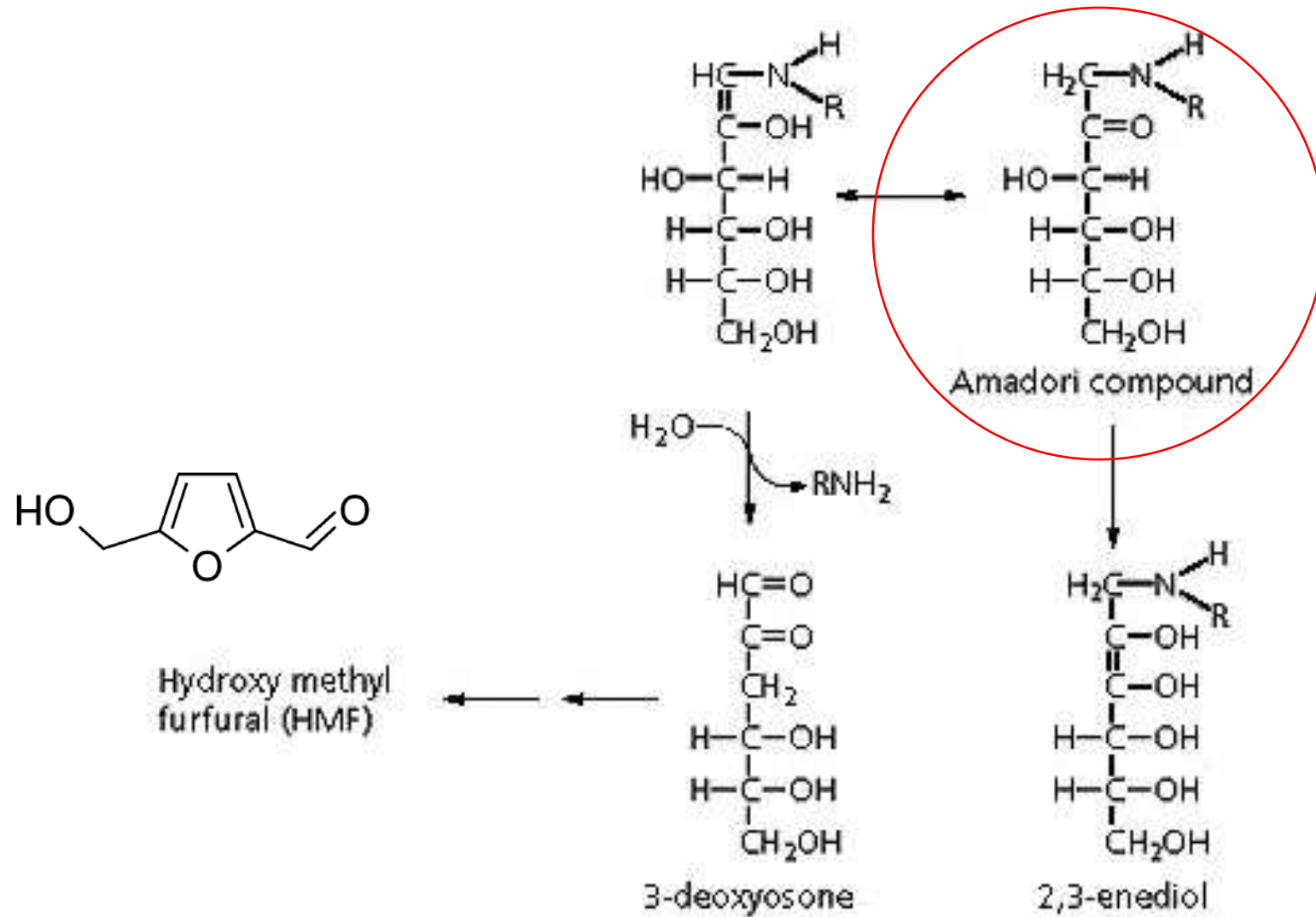
## Προϊόν Amadori



Αντιδράσεις δικαρβονυλικών ενδιάμεσων παραγώγων με αμίνες

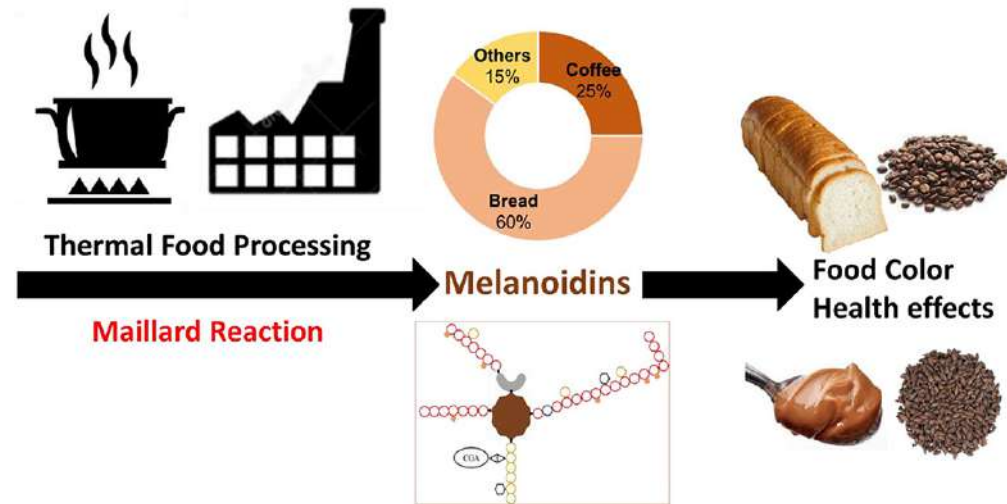
Αντιδράσεις Maillard: δημιουργία χρωστικών





Με το ψήσιμο του ψωμιού, η ποσότητα αυξάνει από 14.8 (5 min.) σε 2024.8 mg/kg (60 min)

# Μελανοΐδινες



το πλέον αιγιγματικό μακρομόριο της τροφής

Nunes F et al. (2022) Front Nutr, 9, 881690.

Θερμική επεξεργασία: πολλές χημικές αντιδράσεις και φυσικοί μετασχηματισμοί

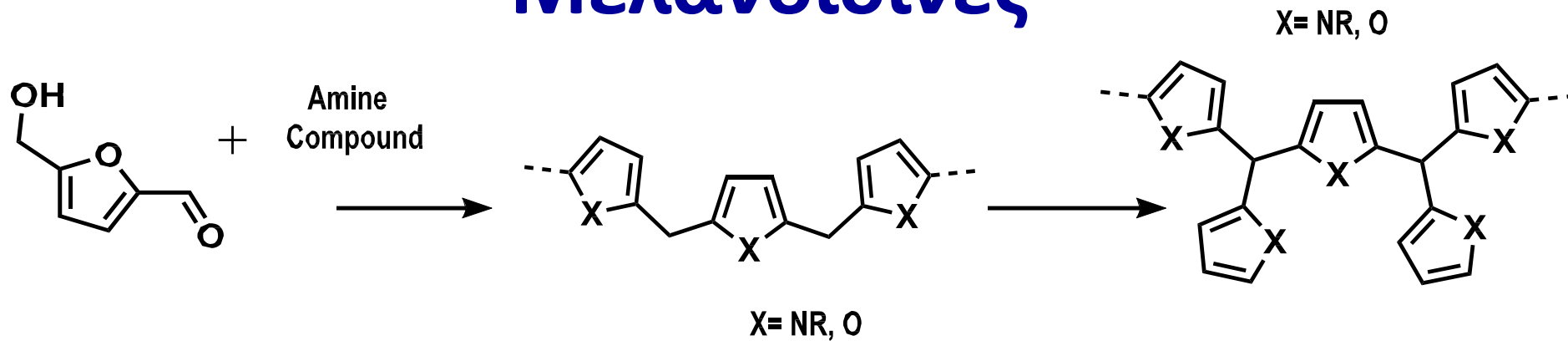
Τελικό Προϊόν αντιδράσεων Maillard: υψηλού MB προϊόν καφέ χρώματος που περιέχει άζωτο στη δομή του

Επεξεργασία καφέ: αντιοξειδωτικές, αντιφλεγμονώδεις, πρεβιοτικές ιδιότητες, επίδραση αντίστοιχη των φυτικών ινών

Βύνη κριθαριού (παραγωγή μύρας): παράγεται σε διαφορετικά στάδια κατά τη διάρκεια της διαδικασίας παρασκευής, ενισχύοντας τη γεύση, την υφή και τις οργανοληπτικές ιδιότητες της μύρας, καθιστώντας την σημαντική πηγή διαιτητικών μελανοΐδινών.

Οι δεσμευμένες φαινολικές ενώσεις στις μελανοΐδινες έχουν συνδεθεί με πολλές από τις πιθανές βιολογικές τους δραστηριότητες, π.χ. την αναγωγική και αντιοξειδωτική τους ικανότητα.

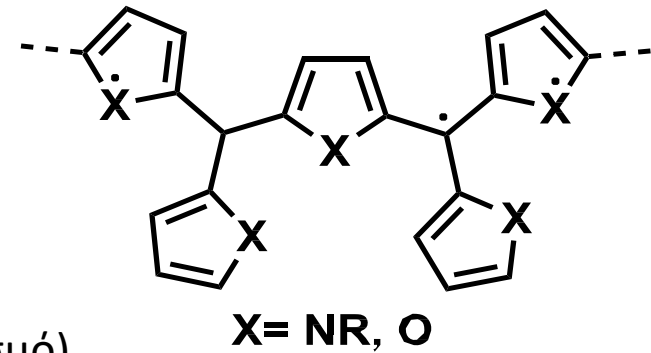
# Μελανοΐδίνες



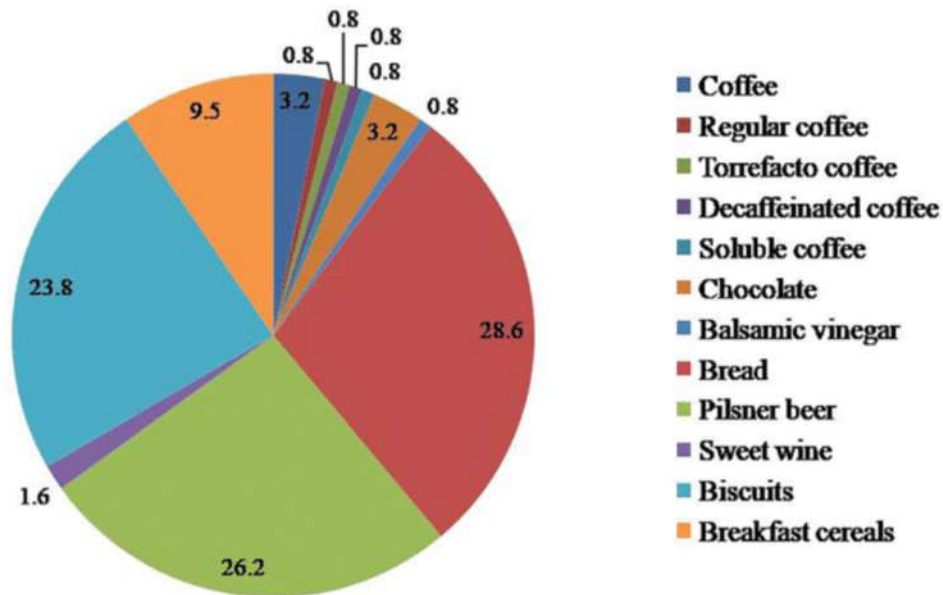
- Καφέ πολυμερή υψηλού μοριακού βάρους, με άγνωστη συνολική δομή
- Οι μοριακές τους μάζες είναι από 1 έως >24 kDa
- Ολιγομερή ετεροκυκλικών ενώσεων ή/και θραυσμάτων σακχάρων
- <sup>13</sup>C-, <sup>15</sup>N-NMR, MALDI-TOF και IR έχουν προσδιορίσει την παρουσία πυριδινών, πυραζινών, πυρρολών και ιμιδαζολίων
- Έχουν ταυτοποιηθεί ολιγομερή από 14 έως > 30 υπομονάδες
- Ο ρυθμός παραγωγής των μελανοΐδινών εξαρτάται από τη θερμοκρασία

## Οι μελανοΐδίνες περιέχουν σταθερές ελεύθερες ρίζες

→ Σαρώνουν ρίζες υπεροξειδίων  
σε υδατικά διαλύματα (**αντιοξειδωτική** δράση)



Μελανοΐδίνες (% καθημερινή διατροφική πρόσληψη στον Ισπανικό πληθυσμό)



## Πορεία των αντιδράσεων Maillard

Η όλη πορεία των αντιδράσεων Maillard ακολουθεί τα εξής στάδια :

**Αρχικό στάδιο:** (ενώσεις χωρίς χρώμα, δεν απορροφούν στο υπεριώδες).

Αντιδράσεις: Συμπύκνωση, ενολοποίηση, ανακατάταξη Amadori.

Η σύνδεση πρωτεϊνών, γλυκόζης και ελεύθερων αμινοσμάδων γίνεται σε αναλογία 1: 1.

Ιδιότητες: Η αναγωγική δύναμη σε αλκαλικό διάλυμα αυξάνει.

**Ενδιάμεσο στάδιο:** (απόχρωση κίτρινου χρώματος, έντονη απορρόφηση στο υπεριώδες).

Αντιδράσεις: Απομάκρυνση νερού από τα σάκχαρα με μετατροπή σε 3-δε-οξυγλυκοζόνη, υδροξυμεθυλοφουρφουράλη (HMF) και 2-υδροξυακετυλοφουράνη.

Τεμαχισμός σακχάρων, σχηματισμός α-δικαρβονυλικών ενώσεων, ρεδουκτονών, χρωστικών.

Ιδιότητες: Ελάττωση του pH, ταχεία εξαφάνιση των σακχάρων (πιο γρήγορη από των αμινοξέων). Αποχρωματισμός με την προσθήκη SO<sub>2</sub>/θειωδών αλάτων.

**Τελικό στάδιο:** (ενώσεις με ερυθροκαστανό και βαθύ καστανό χρώμα).

Αντιδράσεις: Αλδολικές συμπυκνώσεις, πολυμερισμός, ανακατάταξη Strecker των α-αμινοξέων σε αλδεΐδες.

Σχηματισμός N-ετεροκυκλικών ενώσεων σε υψηλές θερμοκρασίες. Παραγωγή CO<sub>2</sub>.

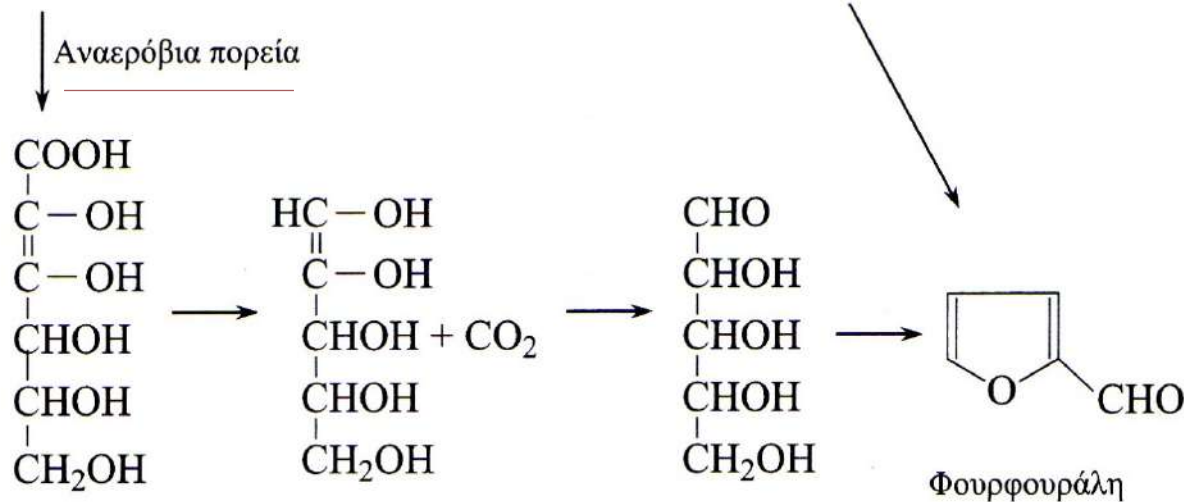
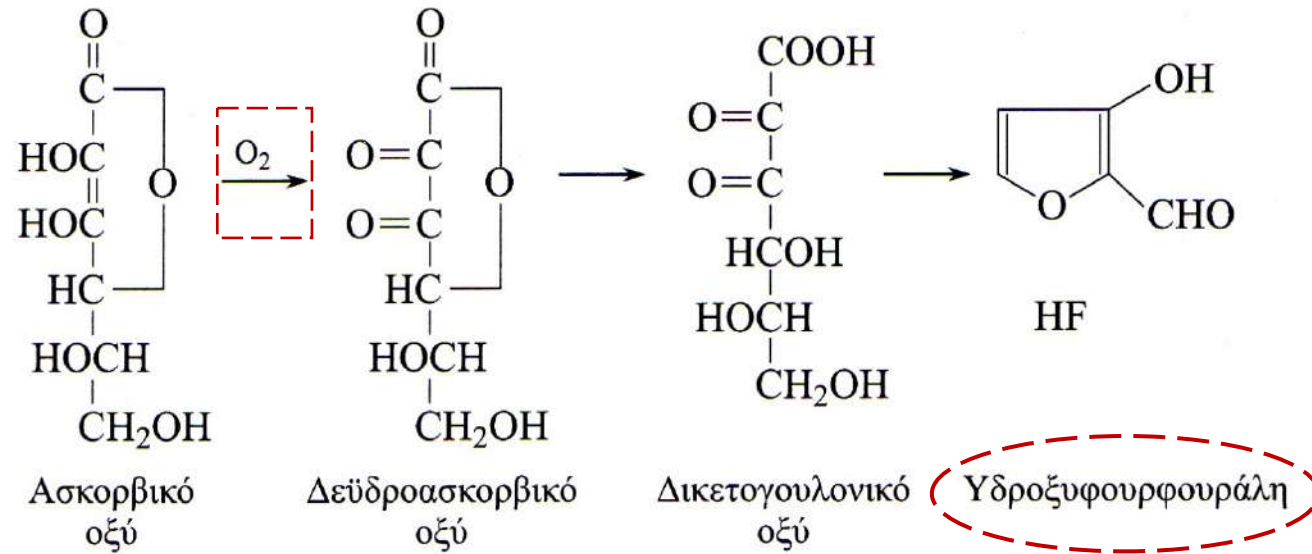
Ιδιότητες: Αύξηση της οξύτητας, ανάπτυξη χαρακτηριστικού αρώματος. Σχηματισμός κολλοειδών και αδιάλυτων μελανοϊδινών, φθορισμός, ανάπτυξη αναγωγικής δύναμης. Η προσθήκη SO<sub>2</sub>/θειωδών αλάτων δεν αποχρωματίζει τα προϊόντα.

# ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΣΚΟΡΒΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

Σε χυμούς εσπεριδοειδών και πολτούς φρούτων

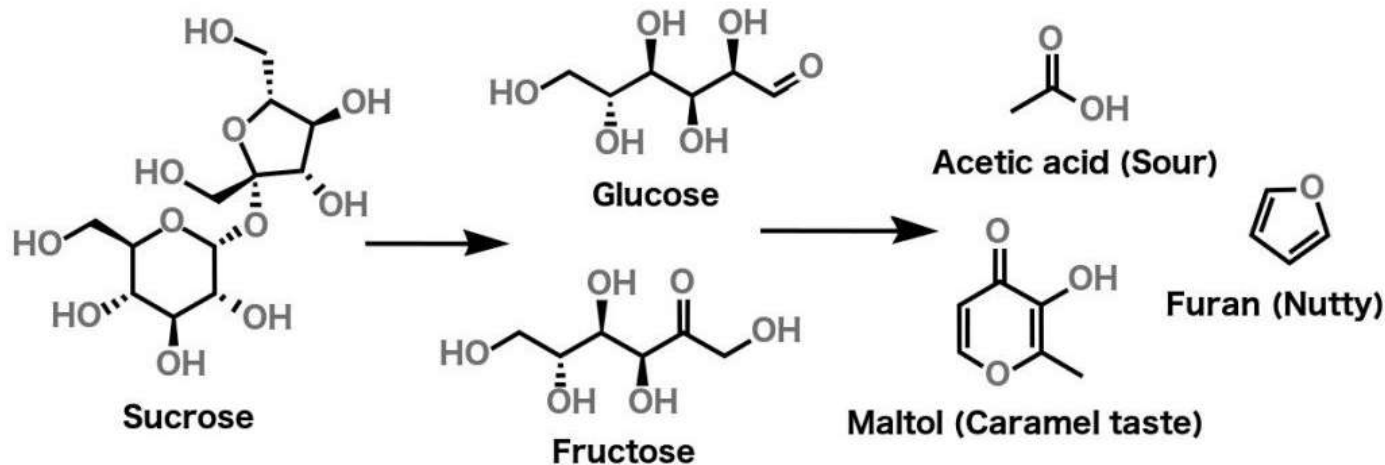


## Πιθανή πορεία οξείδωσης ασκορβικού οξέος



# Καραμελοποίηση

- ✘ Πολύπλοκη μεταβολή των σακχάρων μετά από θέρμανση - καταλήγει στην αποικοδόμηση σακχάρων απουσία ΑΑ και πρωτεϊνών
- ✘ Μηχανισμός: ιμμερτοποίηση καλαμοσακχάρου, συμπύκνωση, ισομερισμό αλδοζών προς κετόζες, αφυδάτωση κτλ
- ✘ Προχωρά ανεξαρτήτως pH
- ✘ Αλλαγές σε γεύση, άρωμα, χρώμα του προϊόντος
- ✘ Μειονέκτημα: Παραγωγή προϊόντων με δυσάρεστη γεύση καμένου ή πικρή γεύση σε μη ελεγχόμενες συνθήκες → Έλεγχος της αντίδρασης κατά την επεξεργασία τροφίμων
- ✘ Η αντίδραση επιδιώκεται κατά την παρασκευή διαφόρων γλυκισμάτων
- ✘ Καραμελοποίηση καθαρών σακχάρων σε θερμοκρασίες άνω των 100°C, παρουσία μη αμινικών ουσιών (καταλύτες)
- ✘ Καταλύτες: φωσφορικά άλατα, βάσεις, οξέα, άλατα οργανικών οξέων κτλ.



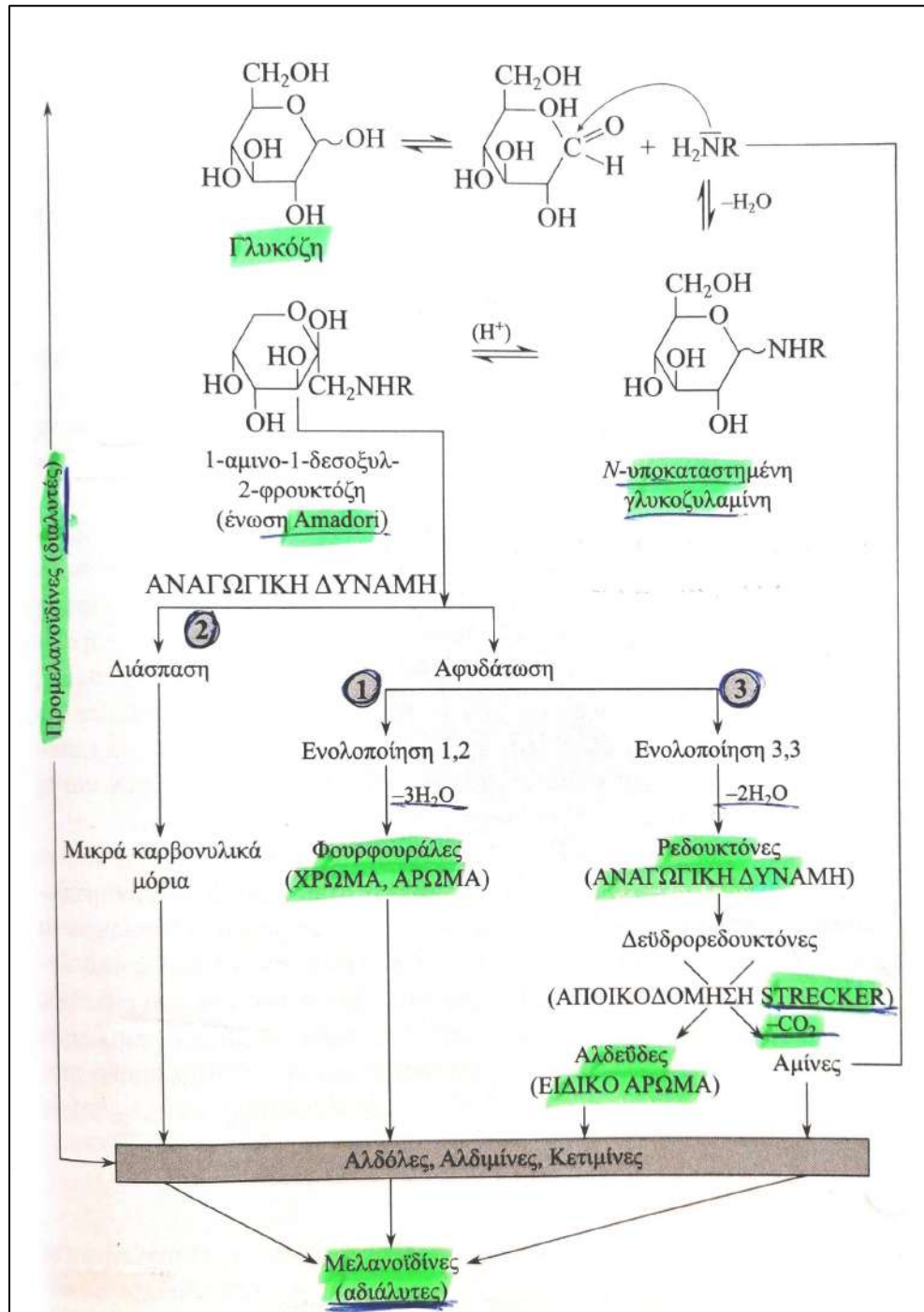


# Μηχανισμοί μη ενζυμικής αμαύρωσης

- I. Αντιδράσεις σακχάρου-αμινοξέος
- II. Μετάθεση Amadori

Πιθανοί μηχανισμοί:

1. Έντονη αφυδάτωση
2. Διάσπαση καρβονυλικών ενώσεων
3. Ήπια αφυδάτωση



## Παράγοντες που επηρεάζουν τη μη ενζυμική αμαύρωση

- ≈ Τροφές που έχουν εκτεθεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες μαυρίζουν γρηγορότερα κατά την αποθήκευσή τους
- ≈ Η ταχύτητα της καρβονυλάμινο αντίδρασης ευνοείται σε αλκαλικές συνθήκες → αμινομάδες σε βασική μορφή
- ≈ Σημαντική επιτάχυνση σε ενδιάμεσες υγρασίες – μερικώς αφυδατωμένα και μέσης υγρασίας τρόφιμα (π.χ. βερίκοκα) → διατήρηση μέρους του νερού
- ≈ Επίπτωση τύπου σακχάρων: Ο αρχικός ρυθμός της αντίδρασης εξαρτάται από το ρυθμό που ανοίγει ο δακτύλιος του σακχάρου προς μια αναγωγική μορφή  
Πεντόζη > εξόζη > δισακχαρίτες >> πολυσακχαρίτες
- ≈ Επίδραση του οξυγόνου (οξειδωση ασκορβικού) – αεροστεγής διατήρηση τροφίμων με ασκορβικό π.χ. χυμοί
- ≈ Αναστέλλονται από: οξύ (διότι οι αμίνες πρωτονιώνονται), μέταλλα (κασίτερος), SO<sub>2</sub>/θειώδη (συντηρητικά) - περιορίζεται η αμαύρωση αλλά δεν προφυλάσσεται η θρεπτική αξία των τροφίμων

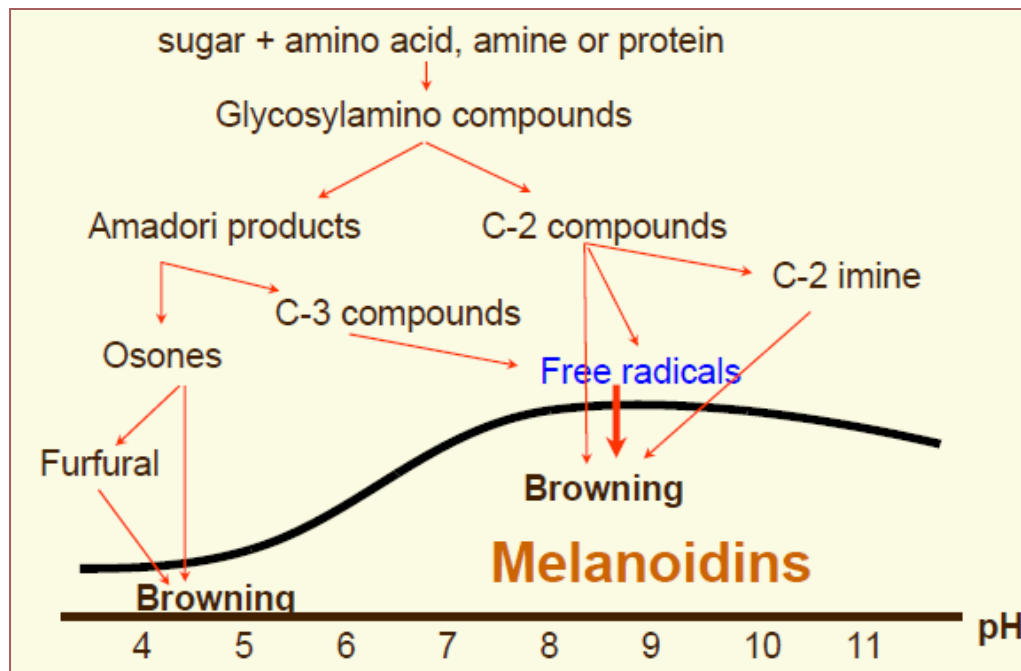
Η ταχύτητα της καρβονυλάμινο αντίδρασης ευνοείται σε αλκαλικές συνθήκες → αμινομάδες σε βασική μορφή

Διατηρούμε χαμηλό το pH

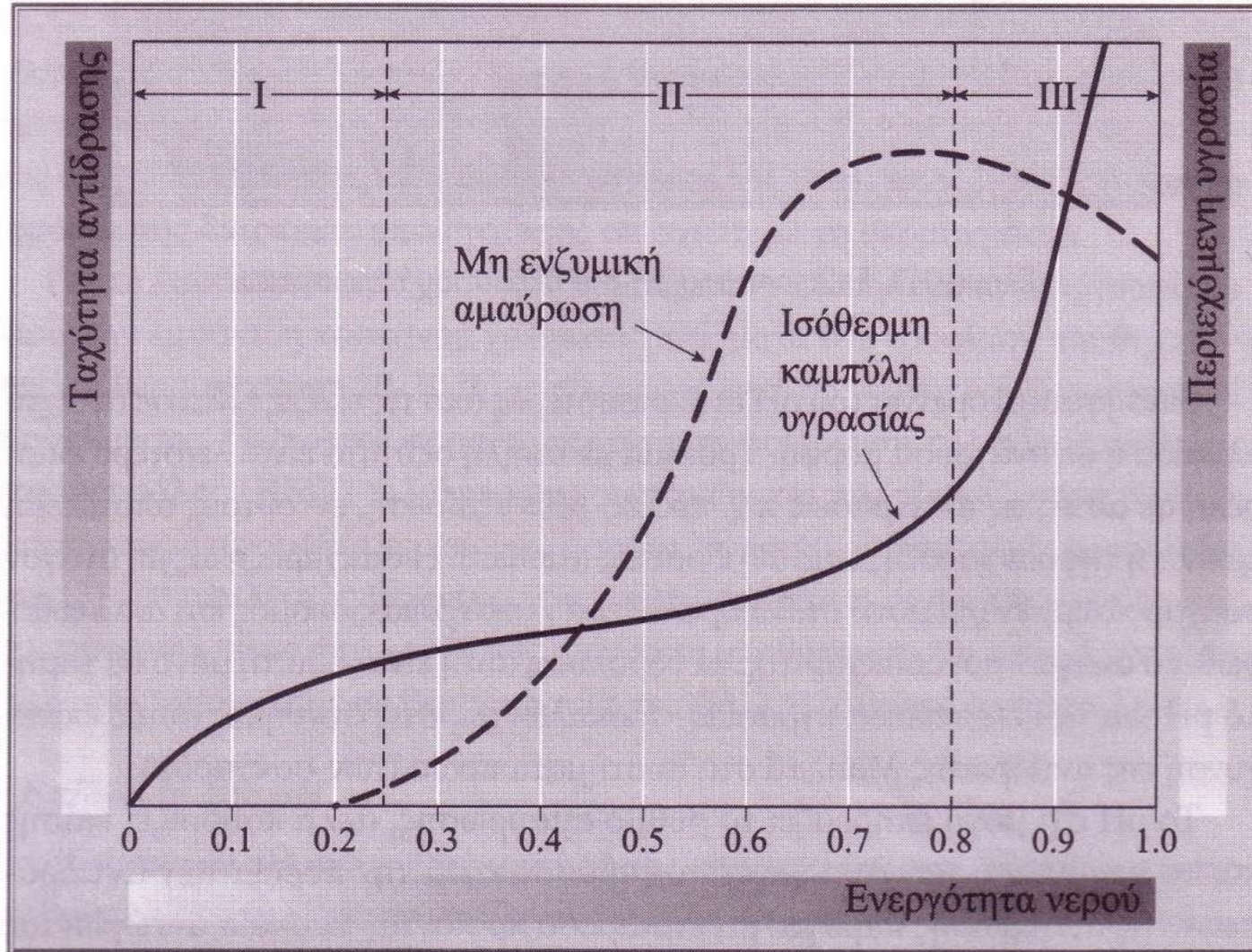
Αυξανόμενου του pH οι περισσότερες εξόζες είναι σε ανοιχτή αλυσίδα ή σε ανάγουσα μορφή

Τρόφιμα με υψηλή οξύτητα είναι λιγότερο επιρρεπή σε αυτές τις αντιδράσεις, π.χ. πίκλες

Εξαίρεση: σακχαρόζη (μη ανάγον σάκχαρο), επιτάχυνση αντίδρασης Maillard σε χαμηλό pH και υψηλά επίπεδα υγρασίας



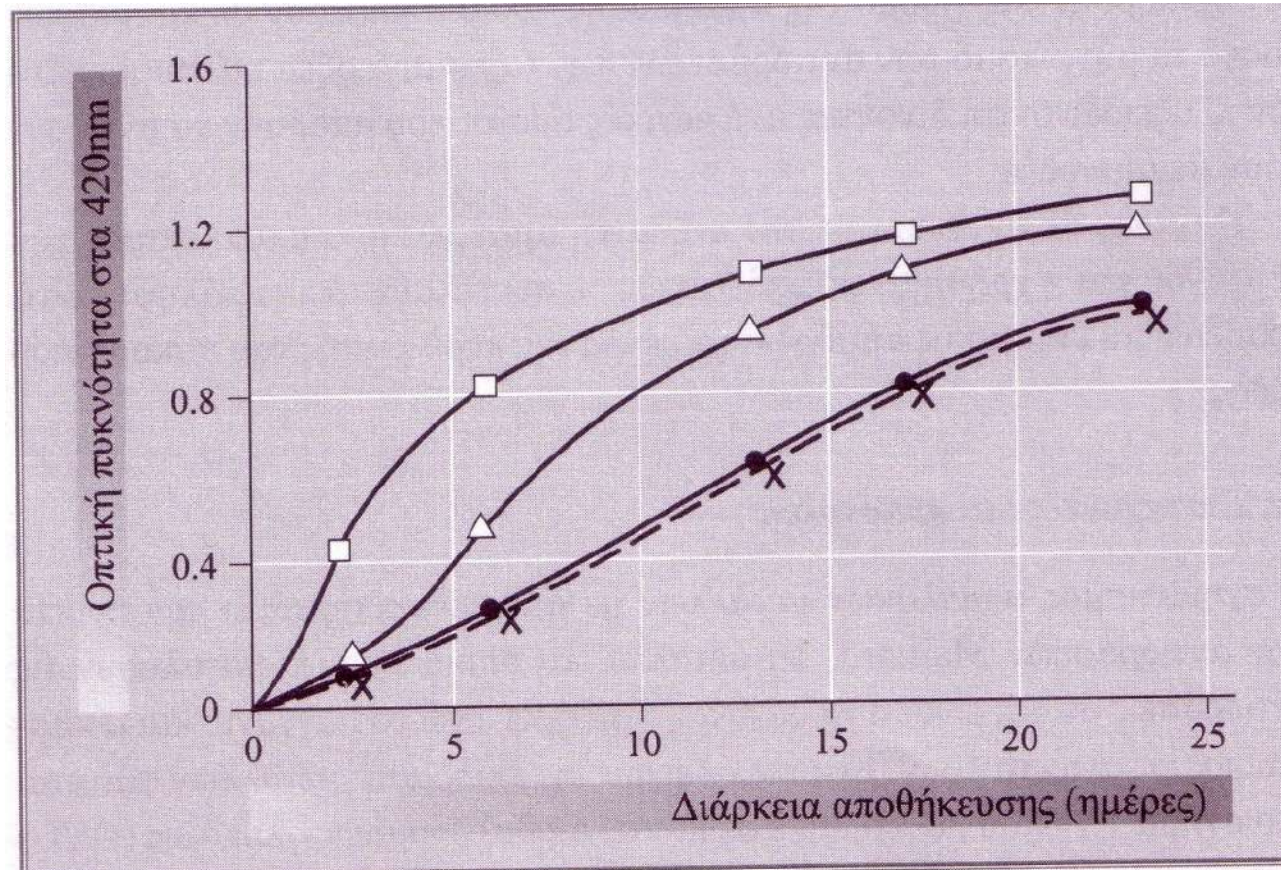
# Επίδραση υγρασίας στη μη ενζυμική αμαύρωση



# Επιταχυντές και αναστολείς

Επίδραση των μετάλλων στη μη ενζυμική αμαύρωση: μοντέλο οβαλβουμίνης-γλυκόζης (OVG)

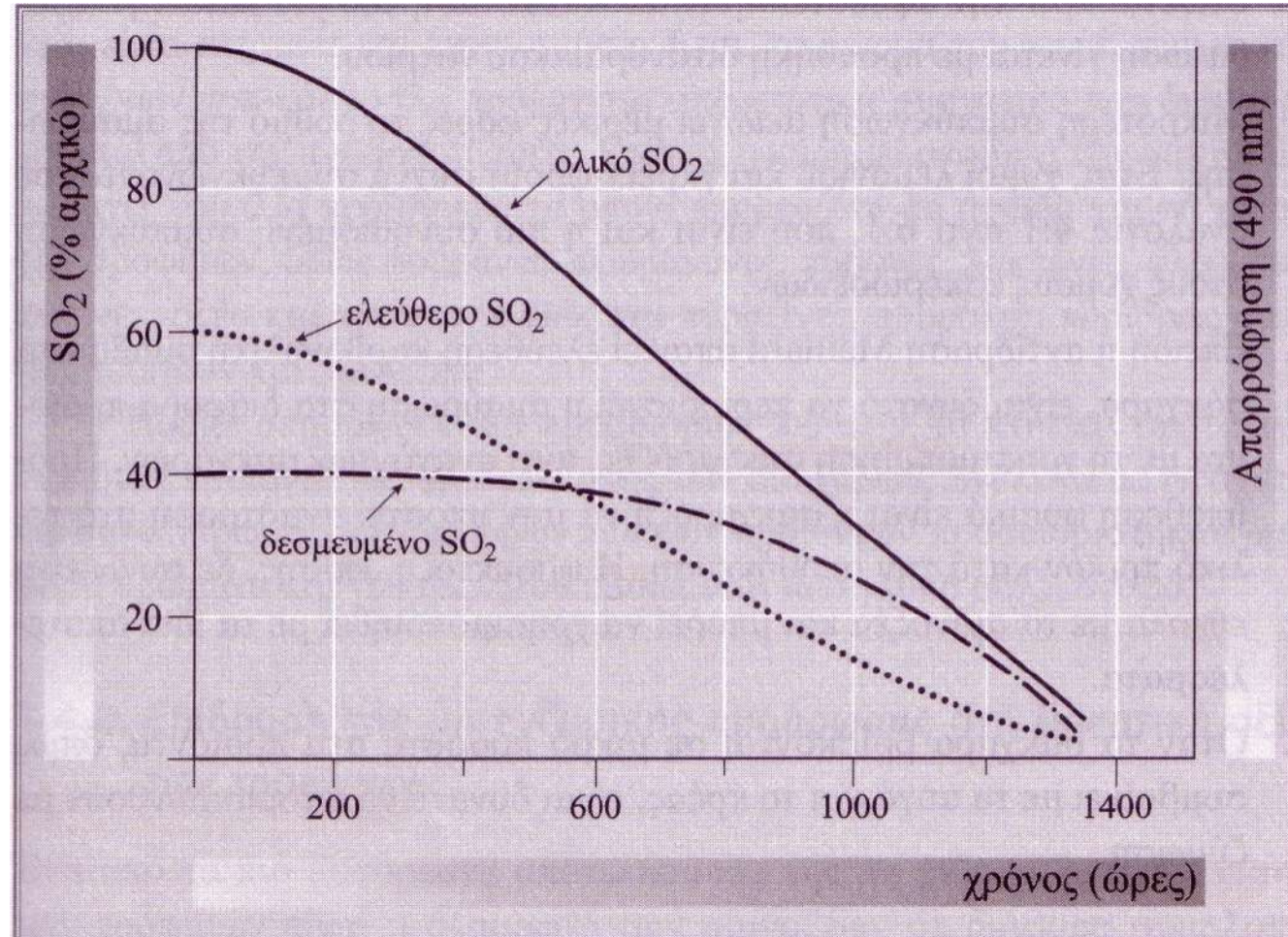
Καταλύτες:  
χαλκός, σίδηρος  
Αναστολείς:  
μαγγάνιο,  
κασσίτερος



- OVG Cu<sup>2+</sup>
- △ OVG-Fe<sup>2+</sup>
- OVG
- × OVG-Na<sup>+</sup>

Εσπεριδοειδή συσκευασμένα σε βερνικωμένα ή γυάλινα δοχεία μαυρίζουν πολύ πιο γρήγορα από εκείνα που βρίσκονται σε επικασσιτερωμένα δοχεία

## Επιταχυντές και αναστολείς



Επίδραση του SO<sub>2</sub> στο σχηματισμό χρωστικών μη ενζυμικής αμάυρωσης  
συντηρητικό

## Προφύλαξη των τροφίμων από τη μη ενζυμική αμαύρωση

Ψύξη των τροφίμων

Παρουσία SO<sub>2</sub>/θειωδών αλάτων και αλάτων ασβεστίου

Μείωση pH προϊόντος – παρασκευή σκόνης αυγού: προσθήκη οξέος πριν την αφυδάτωση  
(αποκατάσταση pH με προσθήκη διτανθρακικού νατρίου)

Μικρότερη συμπύκνωση – χυμοί λεμονιού/γκρέιπφρουτ

Χρησιμοποίηση σακχαρόζης αντί αναγόντων σακχάρων

Ζύμωση: όταν τα σάκχαρα βρίσκονται σε μικρό ποσοστό στα προϊόντα, π.χ. στα αυγά και στο κρέας, απομακρύνονται με ζύμωση

❖ Επιτυχημένη μέθοδο αποτελεί η χρήση μίγματος ενζύμων: **οξειδάση της Glc + καταλάση**

οξειδάση:  $\text{Glc} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{γλυκονικό οξύ} + \text{H}_2\text{O}_2$

καταλάση:  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$

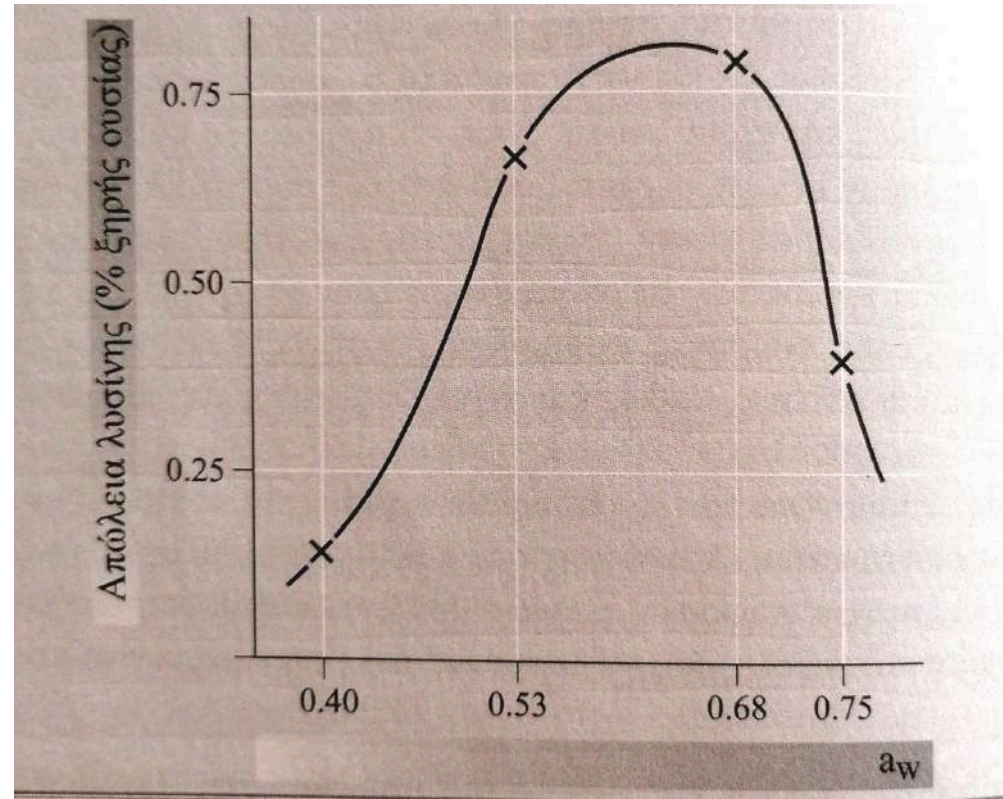
**Εξασφαλίζεται η προστασία των πρωτεϊνών**

## Επίδραση της μη ενζυμικής αμαύρωσης στην ανάπτυξη αρωματικών/γευστικών ουσιών & στη θρεπτική αξία των τροφίμων

- ⇒ Σχηματισμός πτητικών ενώσεων
- ⇒ Γεύση, οσμή-άρωμα (αποικοδόμηση Strecker) & χρώμα (μελανοϊδίνες) – καφές, φιστίκια, ποπ-κορν κτλ.
- ⇒ Δρουν αντιοξειδωτικά
- ⇒ Οδηγούν σε τοξικά παράγωγα (μεταλλαξογόνες ετεροκυκλικές ενώσεις πχ. ακρυλαμίδιο)
- ⇒ Δεν προστατεύουν τη θρεπτική αξία (πχ. **Lys** – πολλές πλευρικές αμινομάδες, ασκορβικό οξύ, βιταμίνες)



## Απώλεια ελεύθερης Lys κατά την αποθήκευση σκόνης γάλακτος



# Σύνοψη

## Αμαύρωση μέσω αντιδράσεων Maillard

Θέρμανση σε αυξημένο pH, όταν **ανάγοντα** σάκχαρα αντιδρούν με **αμινομάδες**

1. Σχηματισμός N-υποκατεστημένης γλυκοζυλαμίνης
2. Μετάθεση Amadori: μετατροπή παραγώγου αλδόζης σε παράγωγο κετόζης
3. Αποικοδόμηση του προϊόντος Amadori: σχηματισμός α-δικαρβονυλικών ενώσεων που αντιδρούν με αμινομάδες (αποικοδόμηση Strecker) ⇒ **ελαφρά γλυκιά γεύση (ακεταλδεΐδη)**
4. Συμπύκνωση και πολυμερισμός ⇒ μελανοΐδινες - **χρώμα**

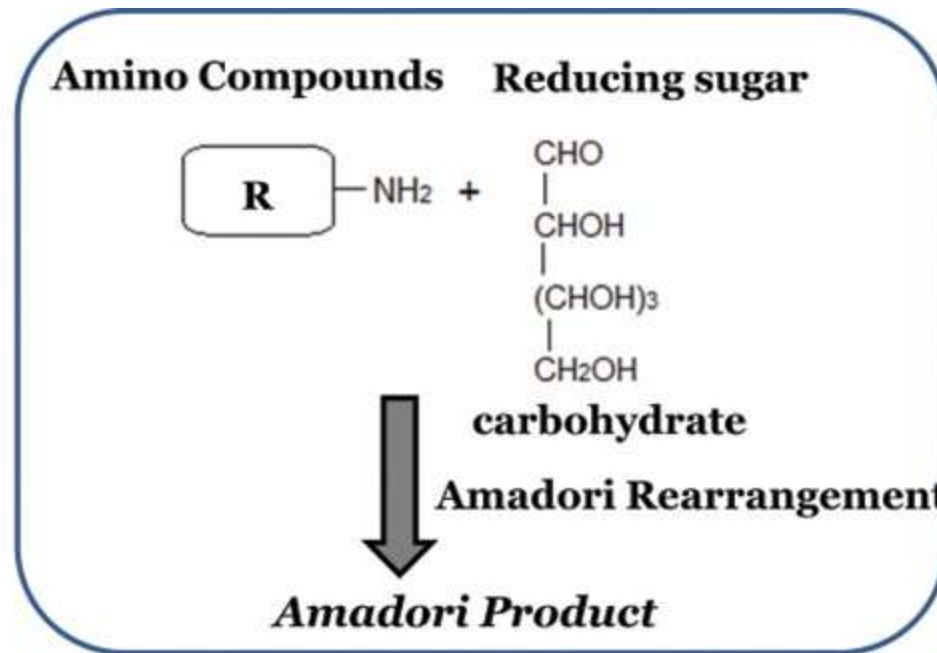
## Αντιδράσεις οξείδωσης του ασκορβικού οξέος

Παρουσία O<sub>2</sub> σε διαλύματα που περιέχουν ασκορβικό οξύ

## Καραμελοποίηση σακχάρων

Αποικοδόμηση σακχάρων σε υψηλές θερμοκρασίες (>100°C)

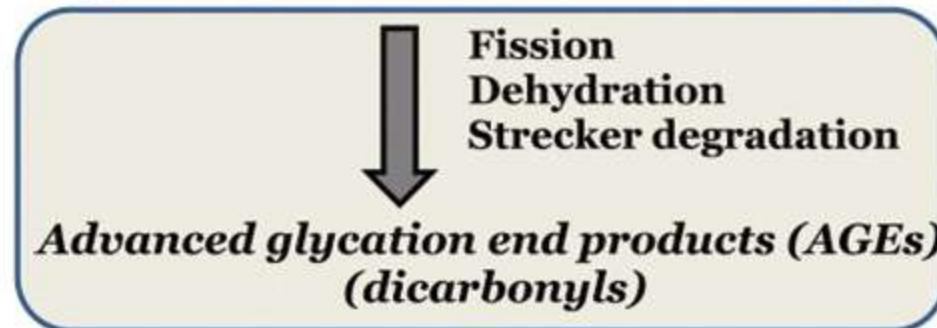
Early stage:  
initial  
glycosylation  
reaction



**Sub-products  
characteristics**

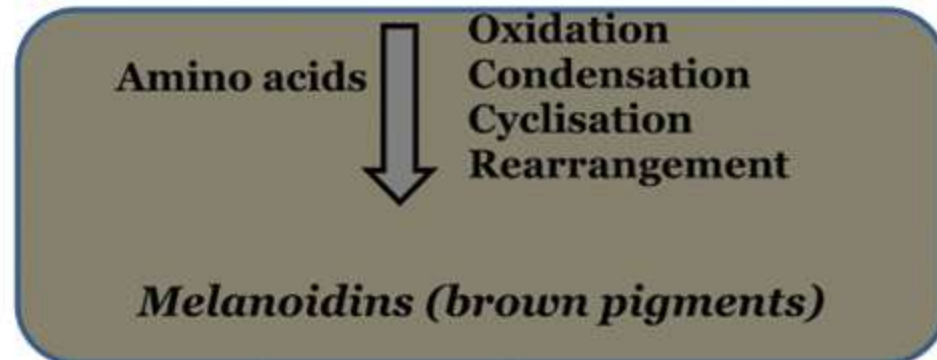
*emulsifying*  
*foaming*  
*Solubility*  
*gelling*  
*heat-stability*

Advanced stage:  
multiplicity of  
poorly  
characterized  
compounds

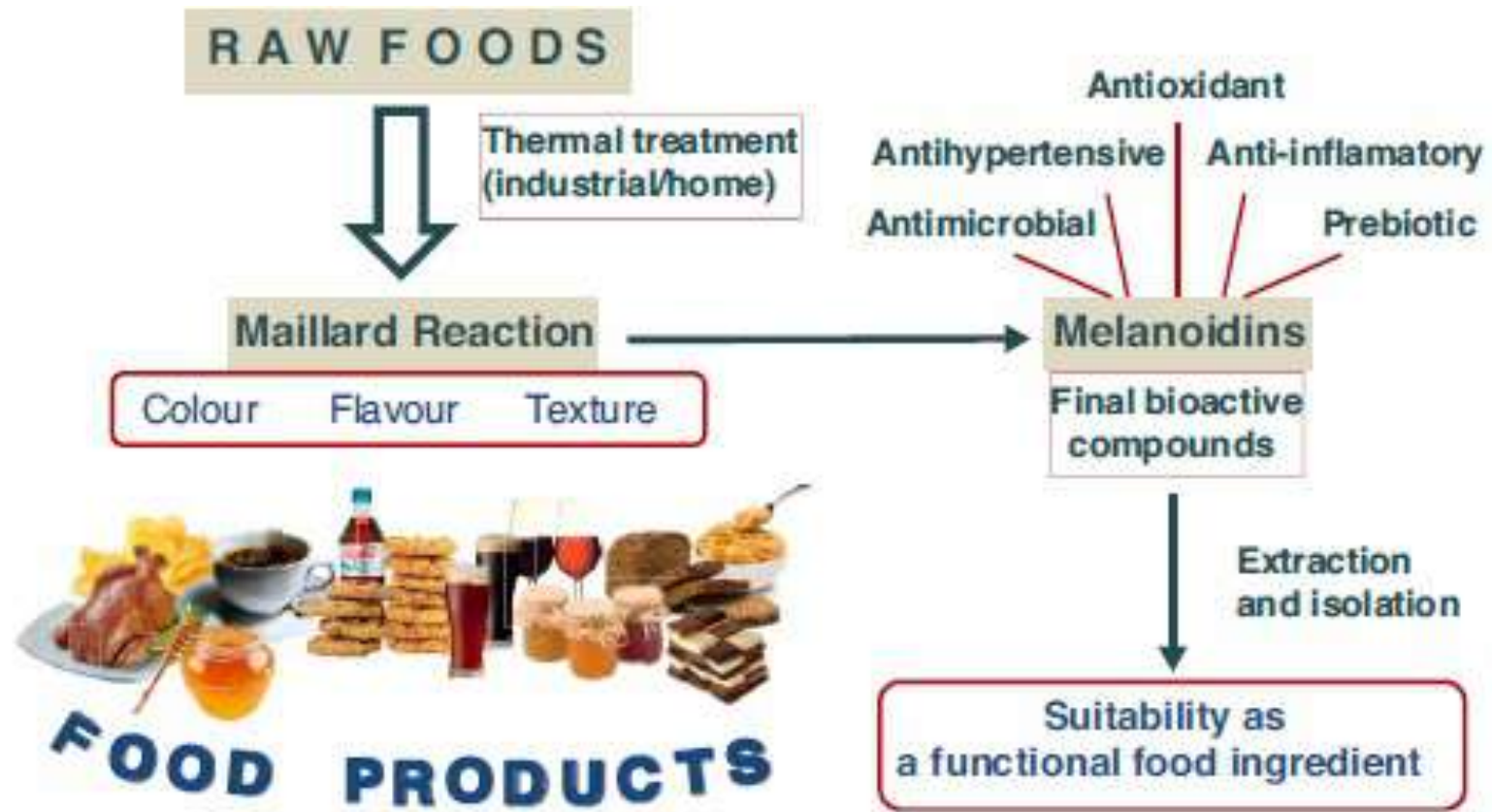


*antimicrobial*  
*antioxidant*  
*anticarcinogenic*  
*antimutagenic*  
*texture*

Final stage:  
polymeric  
compounds



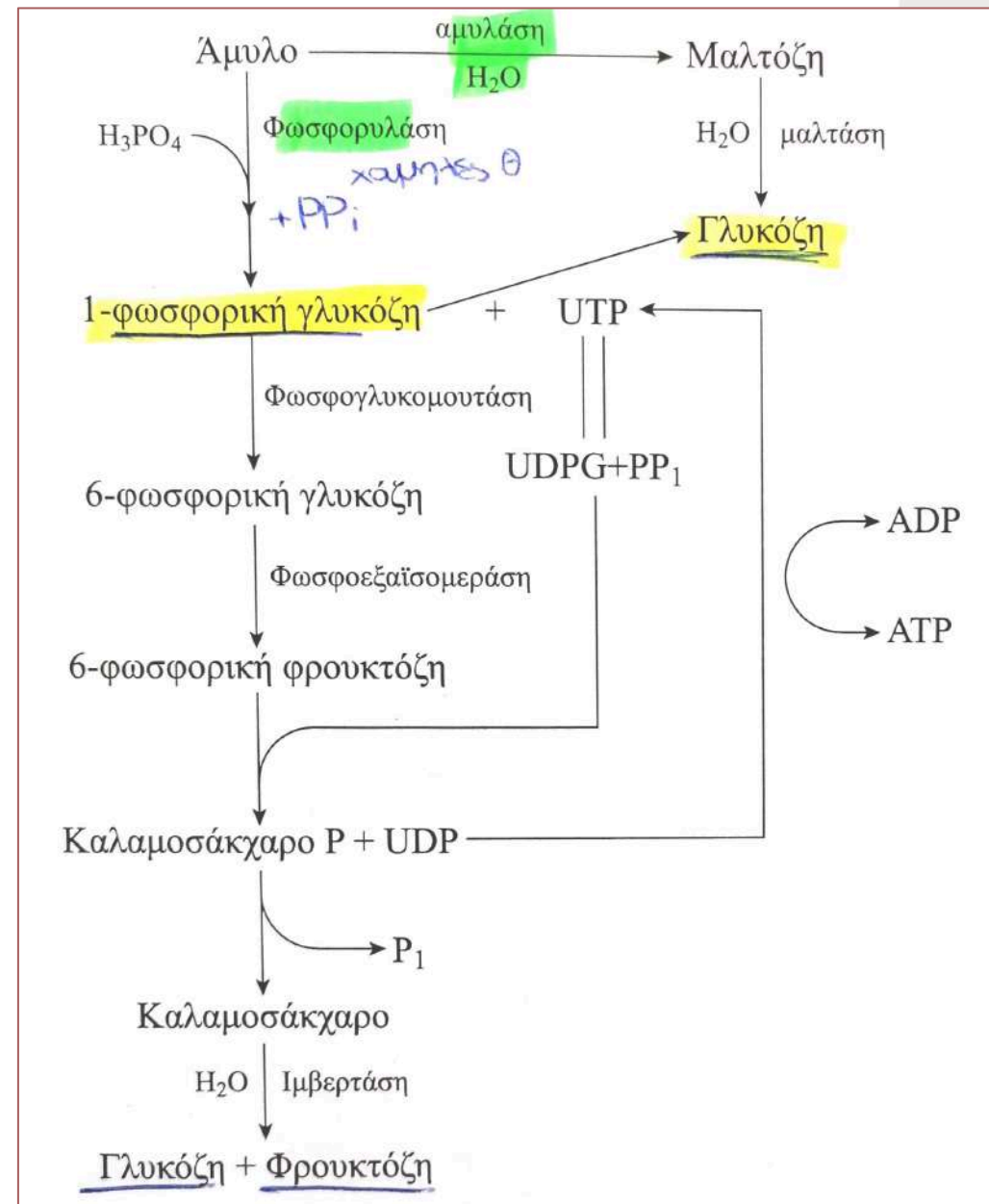
*mutagenic*  
*poor digestibility*  
*poor solubility*  
*off-flavours*  
*browning*



Current Opinion in Food Science

## Επεξεργασία Υδατανθράκων

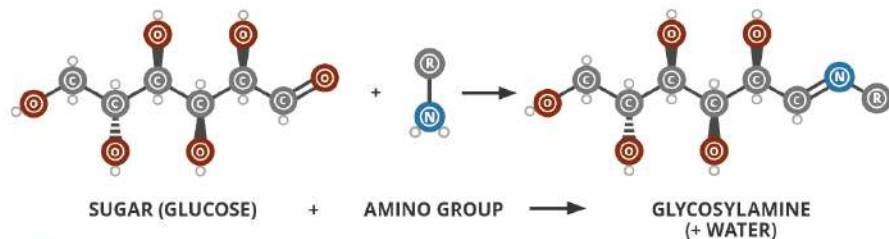
- ➔ Κλιμακτηριακά (αργή ωρίμανση στη μετασυλλεκτική περίοδο-ψύξη) – Μη κλιμακτηριακά φρούτα (ωρίμανση στο φυτό/δένδρο)
- ➔ Αμυλούχα φυτικά τρόφιμα πχ. πατάτες, μπανάνες, μήλα, αχλάδια
- ➔ Δράση ενζύμων στην υδρόλυση αμύλου (αμυλάση, φωσφορυλάση)
- ➔ Η ποιότητα λαχανικών (φασολάκια, μπιζέλια, κουκιά) εξαρτάται από τη μεγάλη περιεκτικότητα σε σάκχαρα-δράση φωσφορυλάσης- διατήρηση σε χαμηλές Θ
- ➔ Επίδραση θερμοκρασίας αποθήκευσης
- ➔ Ζωικά τρόφιμα – αποπολυμερισμός γλυκογόνου σε D-Glc
- ➔ Ισχυρή κατάψυξη του σφαγείου



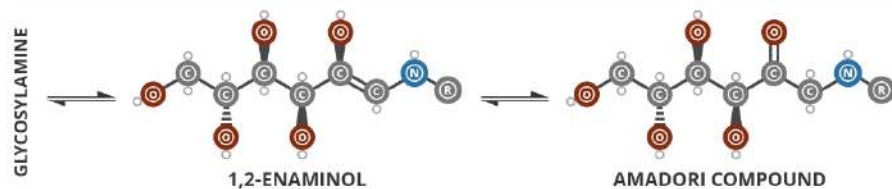
# A GUIDE TO THE MAILLARD REACTION

The Maillard reaction occurs during cooking, and it is responsible for the non-enzymatic browning of foods when cooked. It actually consists of a number of reactions, and can occur at room temperature, but is optimal between 140-165°C. The Maillard reaction occurs in three stages, detailed here.

**1** The carbonyl group on a sugar reacts with a protein or amino acid's amino group, producing an N-substituted glycosylamine.



**2** The glycosylamine compound generated in the first step isomerises, by undergoing Amadori rearrangement, to give a ketosamine.



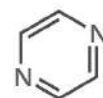
**3** The ketosamine can react in a number of ways to produce a range of different products, which themselves can react further.



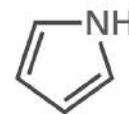
## Classes of Maillard Reaction Products



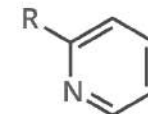
The Maillard reaction produces hundreds of products; a small subset of these contribute to flavour and aroma, some groups of which are described below. Melanoidins are also formed, brown, polymeric substances which contribute to the colouration of many cooked foods.



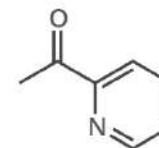
**PYRAZINES**  
cooked  
roasted  
toasted



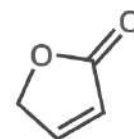
**PYRROLES**  
cereal-like  
nutty



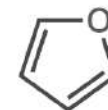
**ALKYLPYRIDINES**  
bitter  
burnt  
astringent



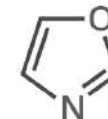
**ACYLPYRIDINES**  
cracker-like  
cereal



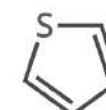
**FURANONES**  
sweet  
caramel  
burnt



**FURANS**  
meaty  
burnt  
caramel-like



**OXAZOLES**  
green  
nutty  
sweet



**THIOPHENES**  
meaty  
roasted





Καλή μελέτη!

[zoipip@upatras.gr](mailto:zoipip@upatras.gr)