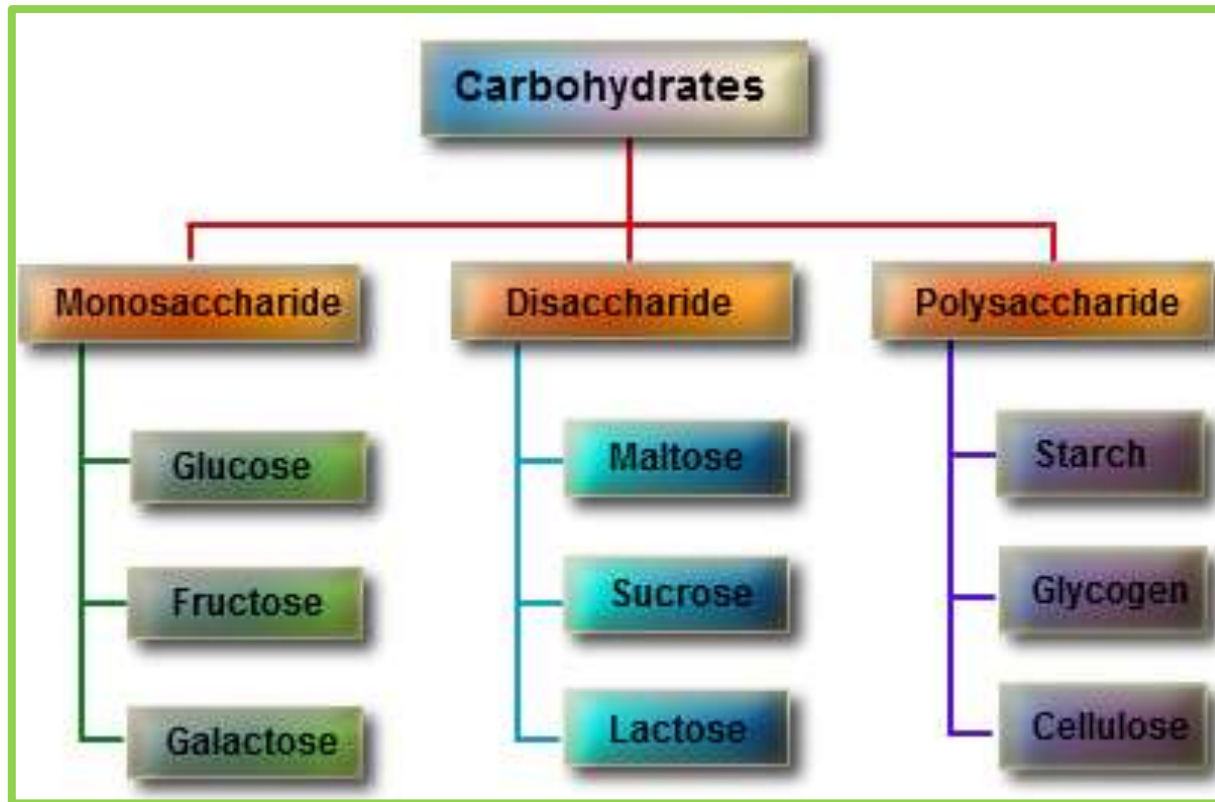


Υδατάνθρακες-1^ο μέρος



Αργυρώ Μπεκατώρου

Καθηγήτρια Χημείας & Τεχνολογίας Τροφίμων

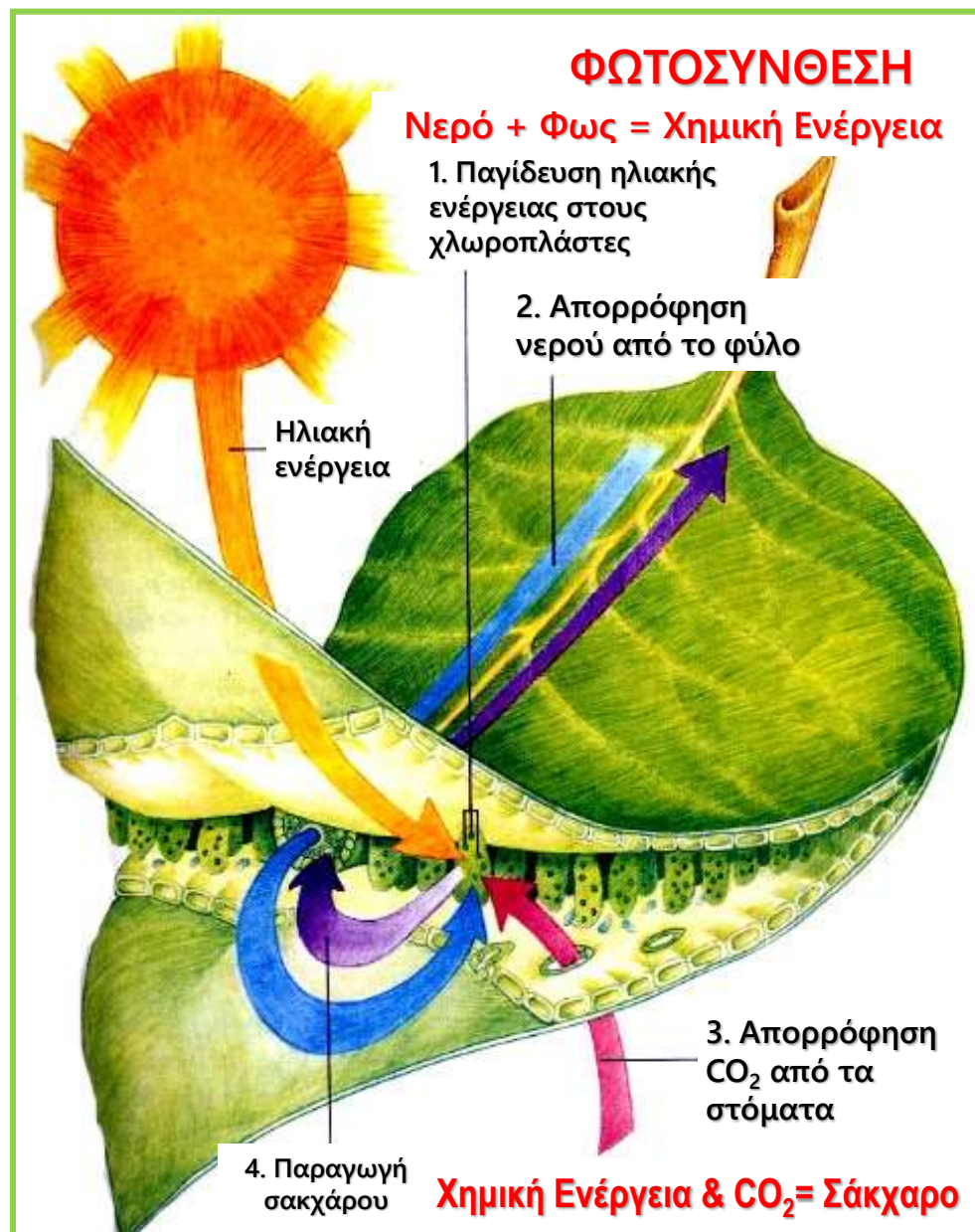
Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Πατρών

Πάτρα 2024



Υδατάνθρακες -Εισαγωγή

- Οι **πιο διαδεδομένες** οργανικές ενώσεις στη Γή
- **Κεντρικός ρόλος** στο μεταβολισμό των ζωντανών οργανισμών
- Συντίθενται στα φυτά με τη **φωτοσύνθεση** από $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, διαδικασία που αποτελεί βάση για την ύπαρξη όλων των οργανισμών που εξαρτώνται από την πρόσληψη οργανικών ενώσεων με την τροφή
- Στα φυτά αποθηκεύονται με τη μορφή **αμύλου**





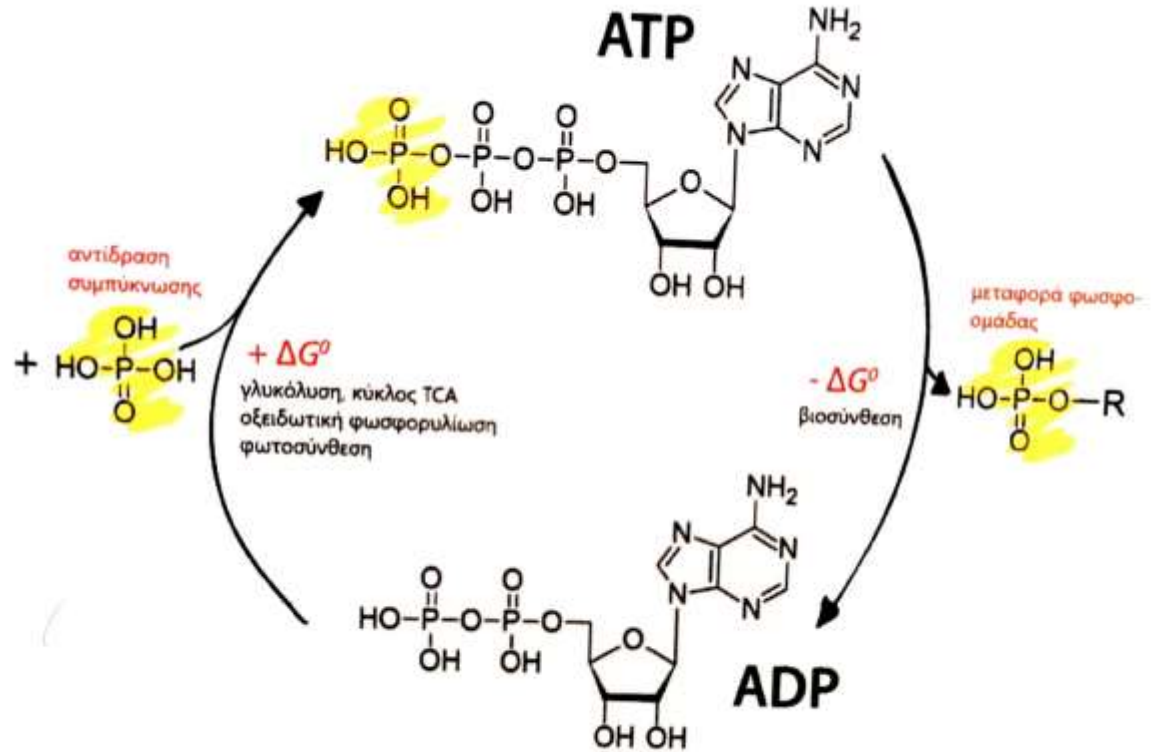
Υδατάνθρακες -Εισαγωγή

- Ο όρος «**υδατάνθρακας**» χρησιμοποιήθηκε αρχικά για να δείξει ότι στοιχειακά ήταν «**υδρίτες του άνθρακα**», με γενικό τύπο $C_x (H_2O)_y$
- Στην κατηγορία ανήκουν και άλλες ενώσεις που αποκλίνουν από το γενικό τύπο αλλά έχουν παρόμοια συμπεριφορά & αντιδράσεις
- Από τις **ιδιότητες** τους (διαλυτότητα, υγροσκοπικότητα, διάχυση, γεύση, κλπ.) εξαρτάται η **ποιότητα** πολλών υδατανθρακούχων τροφίμων (ζαχαροπλαστικής, αρτοποιίας, πηκτών, υλικών επικάλυψης, κ.α.)



Υδατάνθρακες -Εισαγωγή

- Στα **τρόφιμα**, αποτελούν βασικό **θρεπτικό** συστατικό και κυριότερη **πηγή ενέργειας (80%)**



Σχήμα 1.1. Μετατροπή του ADP σε ATP.

Πίνακας 1.1. Ποσά της ενέργειας που απελευθερώνονται στις αντίστοιχες μετατροπές που περιλαμβάνουν φωσφορικούς δεσμούς

Αντίδραση	ΔG [kJ/mol]
$ATP + H_2O \rightarrow ADP + P_i$	-30,5
$ADP + H_2O \rightarrow AMP + P_i$	-30,5
$ATP + H_2O \rightarrow AMP + PP_i$	-40,6
$PP_i + H_2O \rightarrow 2P_i$	-31,8



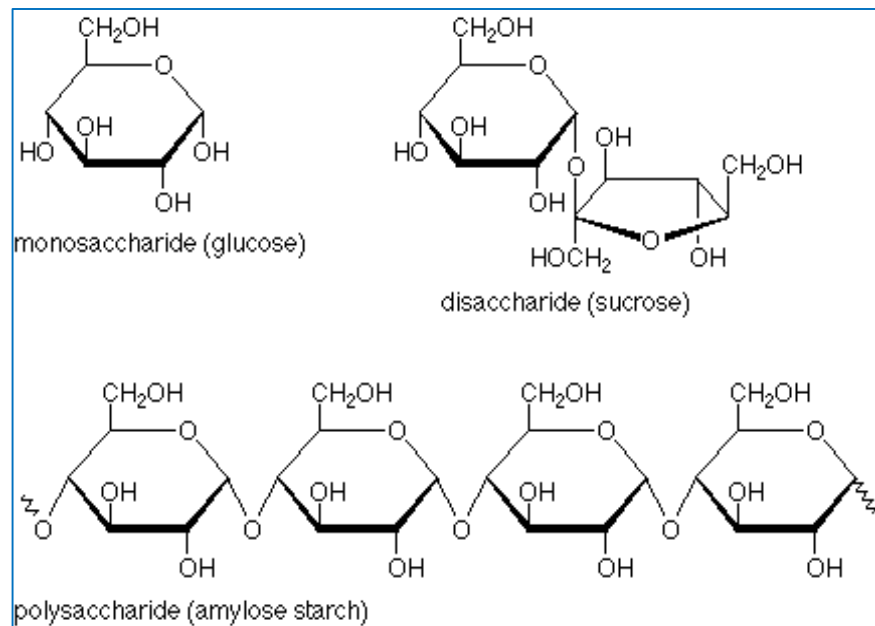
Υδατάνθρακες -Εισαγωγή

- Κατηγοριοποιούνται σε **μονοσακχαρίτες, ολιγοσακχαρίτες** και **πολυσακχαρίτες**

- Πολλοί από τους πολυσακχαρίτες και ολιγοσακχαρίτες είναι **άπεπτοι** (πηκτίνες, κυτταρίνη, ημικυτταρίνες, ραφφινόζη, κ.α.) και η έλλειψη τους από τη διατροφή έχει σχετισθεί με διάφορες παθήσεις (**φυτικές ίνες**)

- Για τους **πεπτόμενους** υδατάνθρακες δεν υπάρχουν ειδικές απαιτήσεις στη διαίτα (συντίθενται στον οργανισμό, π.χ. γλυκονεογένεση)

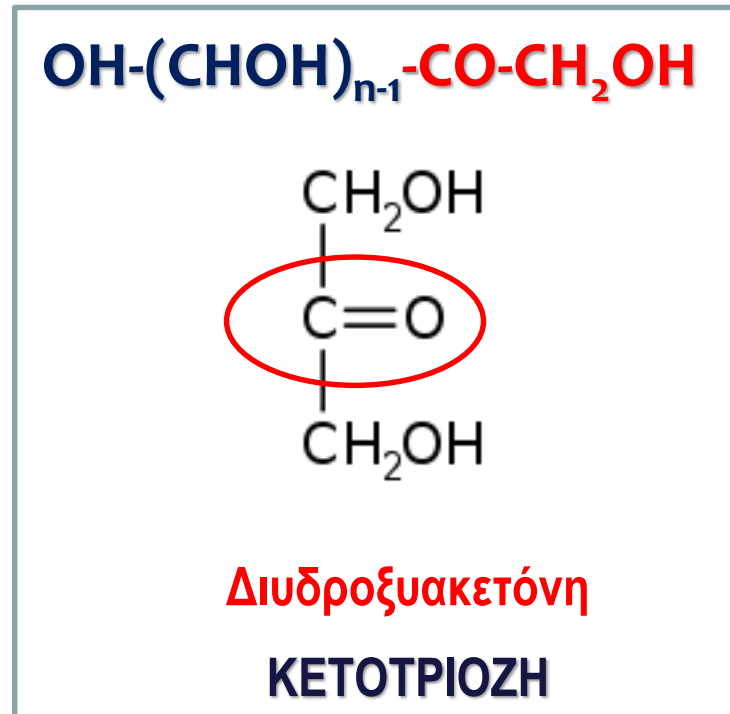
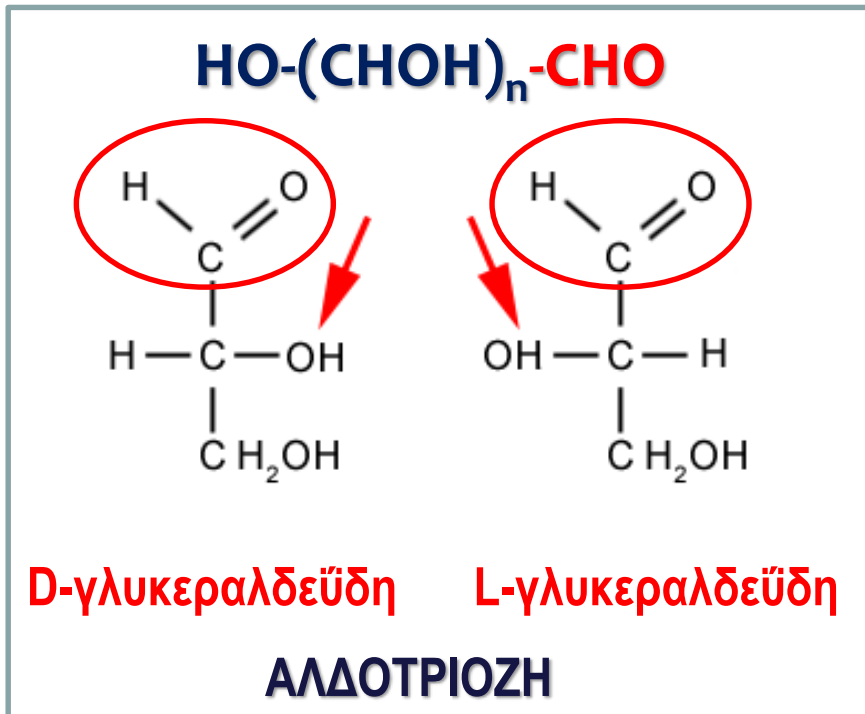
- Απαιτείται όμως μια ποσότητα καθημερινής πρόσληψης στη διατροφή πεπτόμενων υδατανθράκων για να **αποφεύγεται η καύση πρωτεϊνών** για ενεργειακούς σκοπούς





Μονοσακχαρίτες

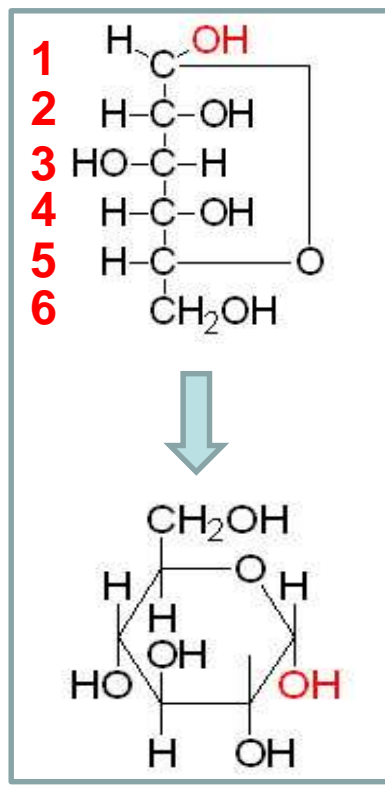
- Οι **μονοσακχαρίτες** είναι οι απλούστεροι υδατάνθρακες και αποτελούν **δομικές μονάδες** των ολιγο- και πολυσακχαριτών
- Είναι **αλειφατικές πολυ-υδροξυαλδεΐδες (αλδόζες)**, παράγωγα της **γλυκεραλδεΐδης**, ή **αλειφατικές πολυ-υδροξυκετόνες (κετόζες)**, παράγωγα της **διυδροξυακετόνης**, με εισαγωγή υδροξυμεθυλ-ομάδων (-CHOH-):





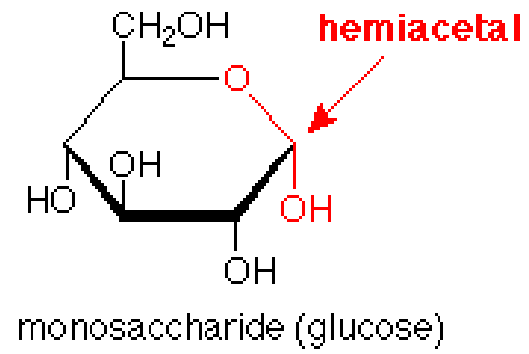
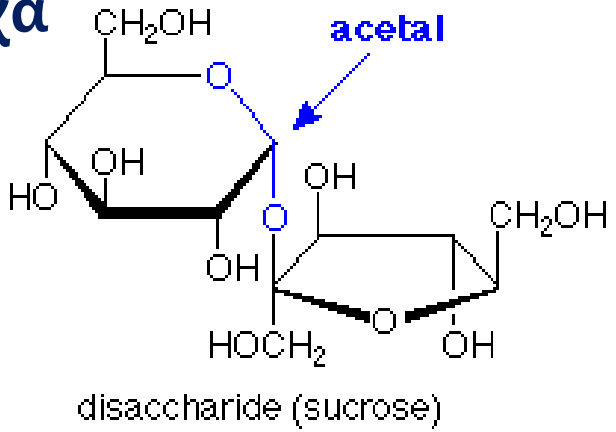
Μονοσακχαρίτες

- Ταξινομούνται σύμφωνα με τον αριθμό των ατόμων C στο μόριό τους σε: **τριόζες, τετρόζες, πεντόζες, εξόζες** κλπ.
- Η αρίθμηση των ατόμων C αρχίζει από το πλησιέστερο προς την καρβονυλική ομάδα ακραίο άτομο άνθρακα
- Το καρβονύλιο των αλδοζών (C1) & των κετοζών (C2) αντιδρά ενδομοριακά με το -OH του Cn-1 (π.χ. C5 στις εξόζες) για την παραγωγή **ημιακετάλης ή ακετάλης**, αντίστοιχα



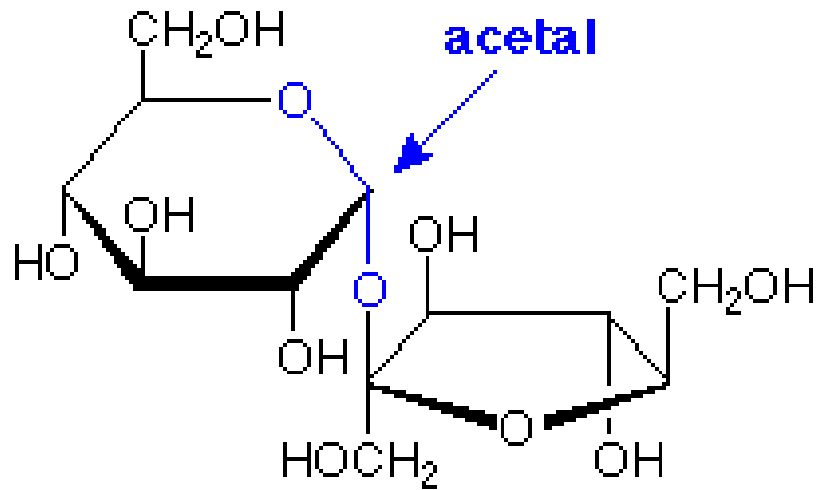
✓ **Ημιακετάλη**
R-CH(OH)-OR

✓ **Κετάλη**
R-CH(OR)₂



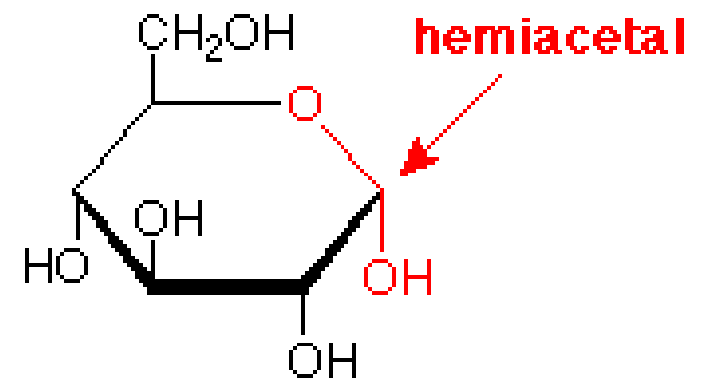
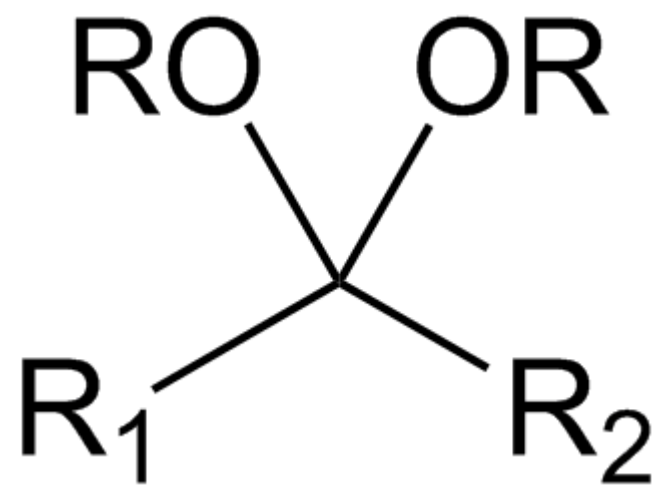


Μονοσακχαρίτες



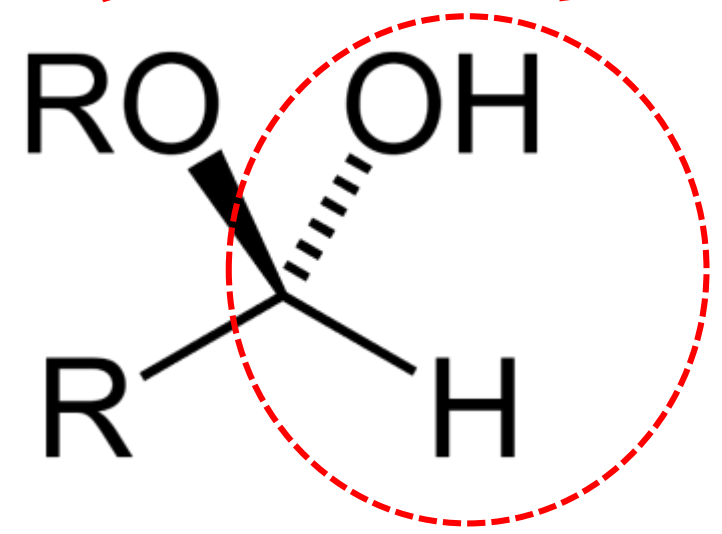
disaccharide (sucrose)

✓ **Ακετάλη**



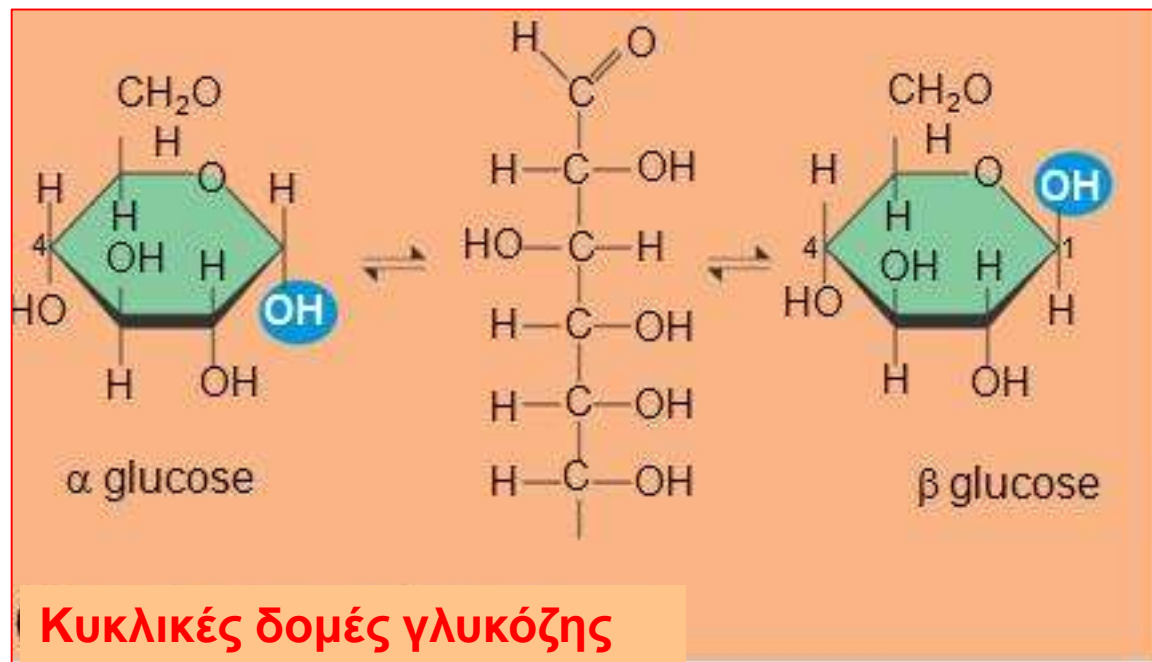
monosaccharide (glucose)

✓ **Ημιακετάλη**



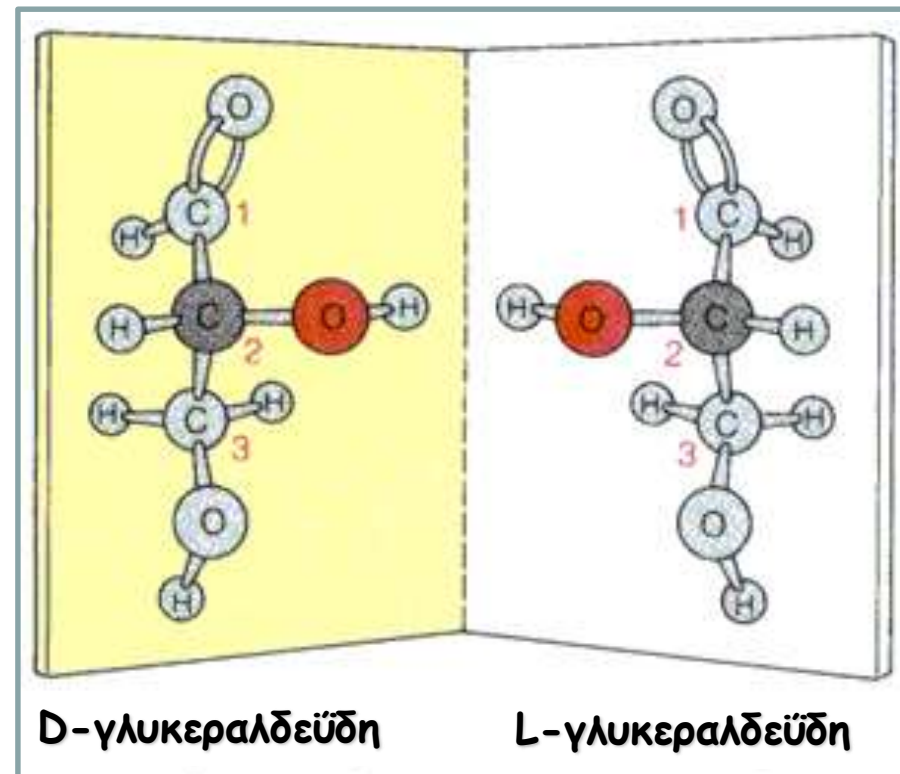
Μονοσακχαρίτες

Οι μονοσακχαρίτες κρυσταλλώνουν στις **κυκλικές δομές** οι οποίες ακόμη και σε διάλυμα υπάρχουν σε ισορροπία με τις **δομές ανοικτής αλυσίδας**



Μονοσακχαρίτες

- Τα **ασύμμετρα άτομα C** των σακχάρων οφείλονται για την ύπαρξη **στερεοϊσομερών μορφών** με **στροφική ικανότητα** του επιπέδου του πολωμένου φωτός **δεξιά** (σύμβολο **+** ή **d**) ή **αριστερά** (**-** ή **l**)
- Τα **εναντιομερή** με βάση το ασύμμετρο άτομο C συμβολίζονται με **D- & L-**
- ✓ Π.χ. η γλυκεριναλδεΐδη έχει ασύμμετρο τον C₂, άρα έχει δύο ισομερή D- και L-



!

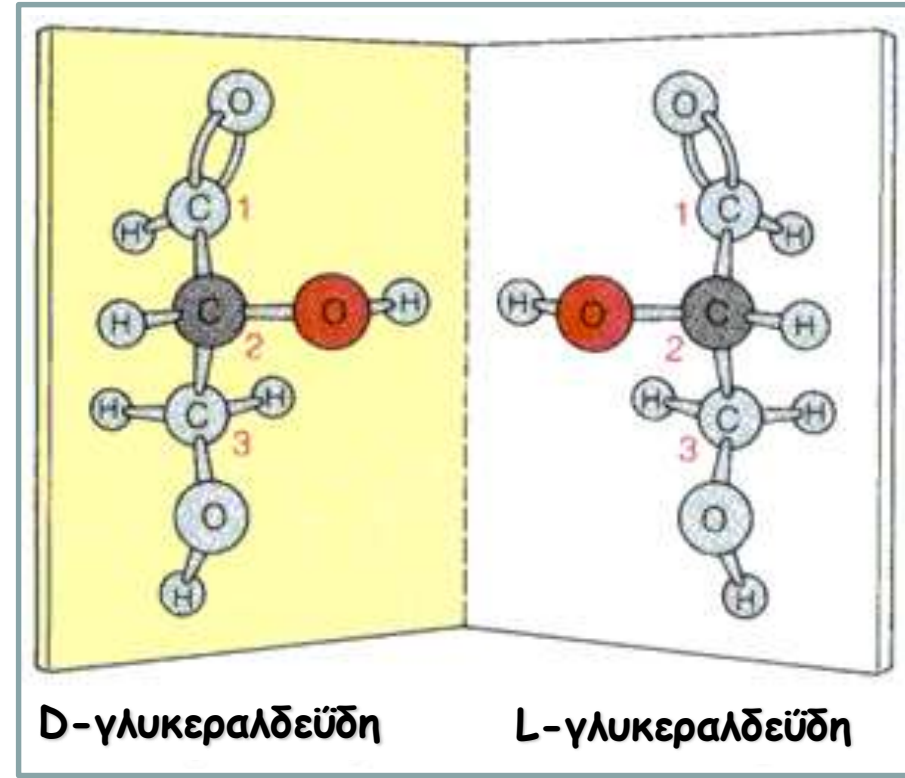
Μονοσακχαρίτες

✓ Με βάση τη δομή της γλυκεριναλδεΐδης, τα

φυσικά σάκχαρα

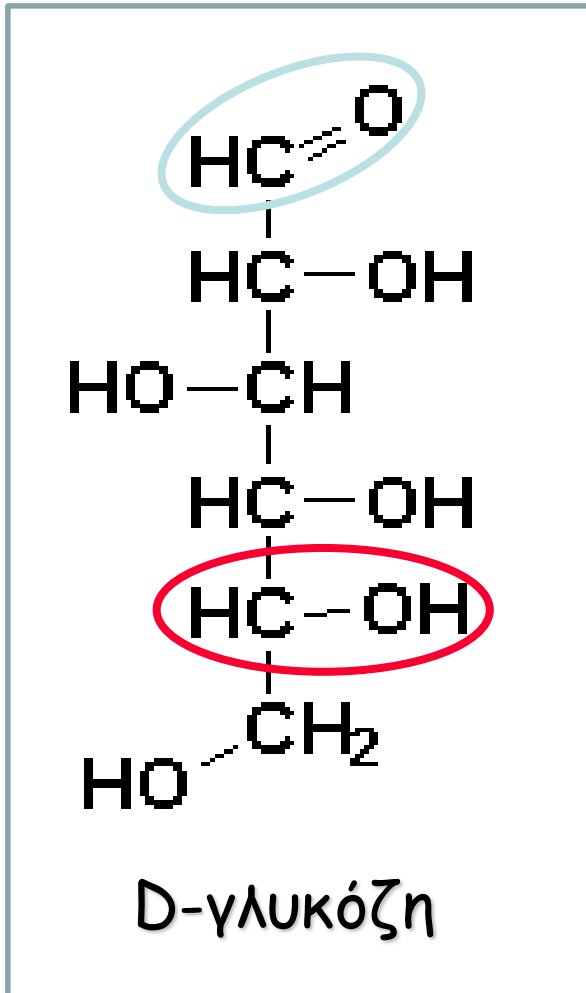
έχουν τη διαμόρφωση

D-





Μονοσακχαρίτες



Γραμμικές δομές

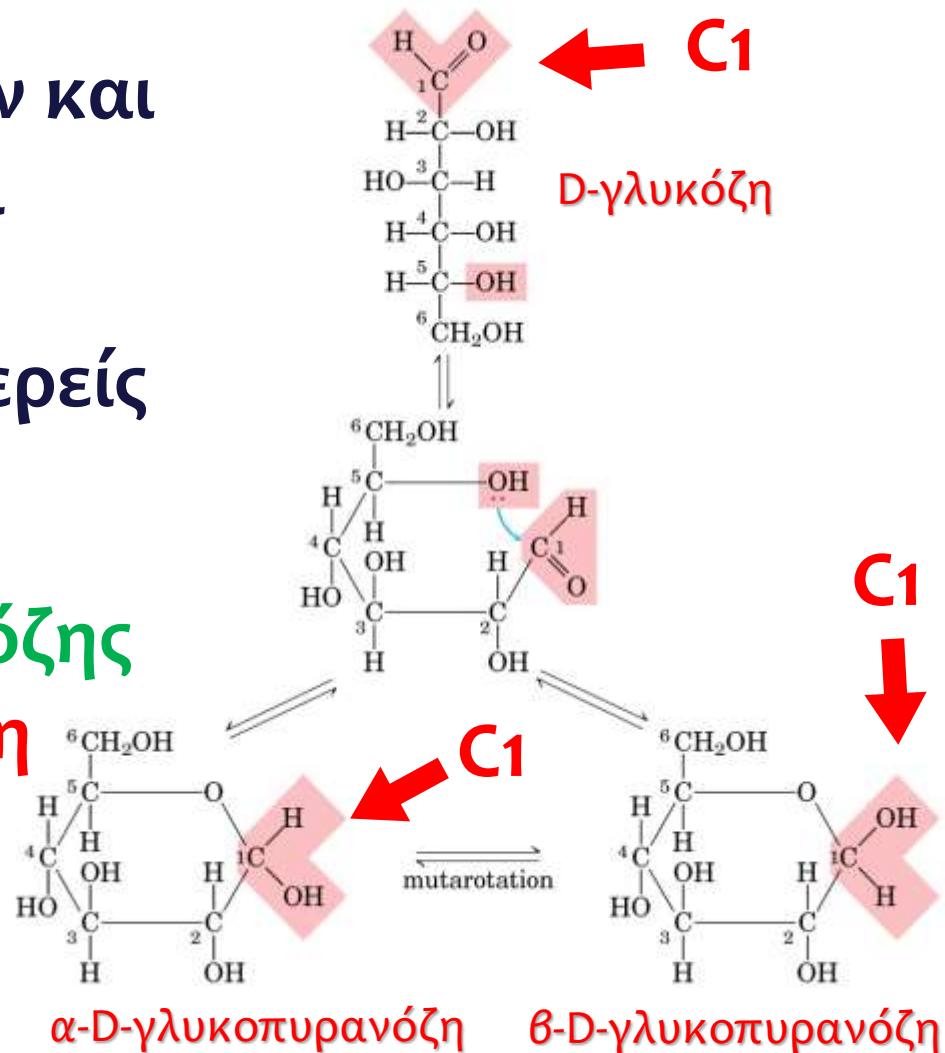
Π.χ. κατά **Fisher** προβολή
α-D-γλυκόζης:

- Αν προβάλλουμε το σάκχαρο στο επίπεδο με την καρβονυλική ομάδα στην κορυφή
- το ασύμμετρο άτομο C, που βρίσκεται μακρύτερα απ' την καρβονυλική ομάδα, έχει την **-OH** ομάδα του προς τα δεξιά

Μονοσακχαρίτες

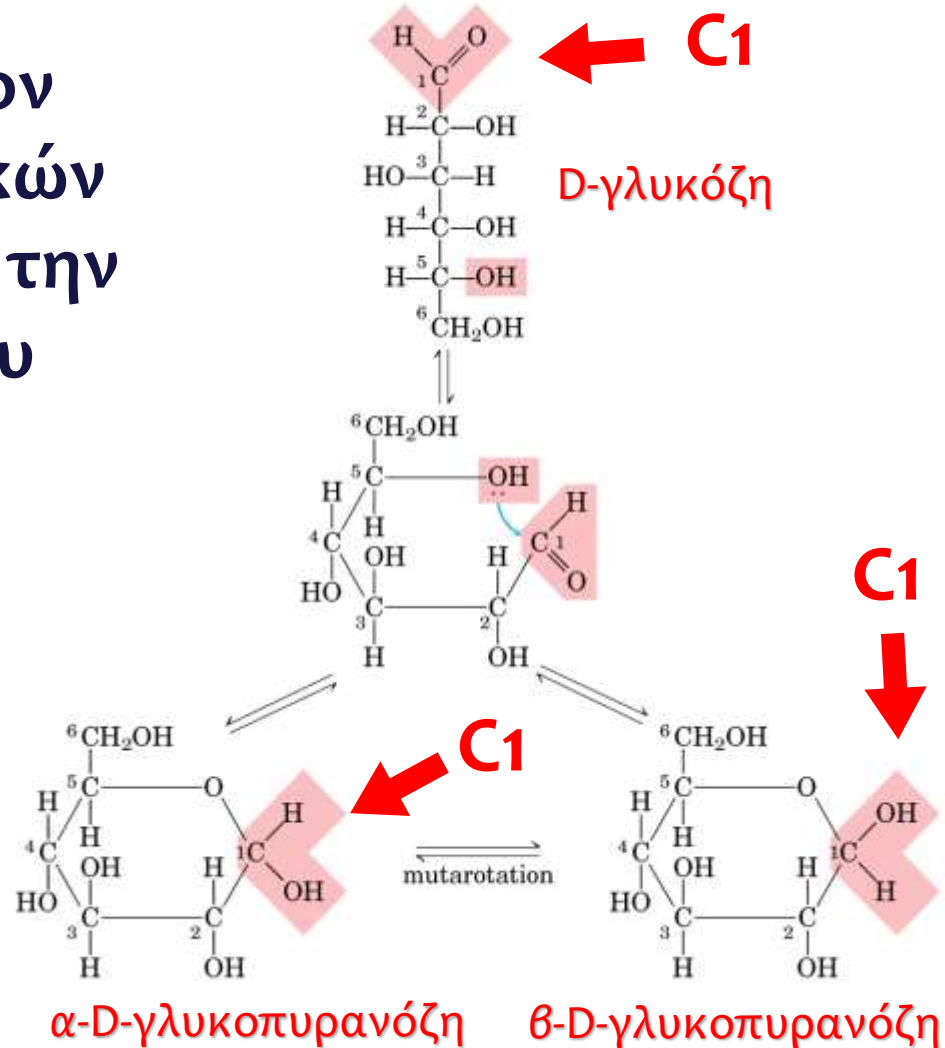
■ Με την παραδοχή της **ημιακεταλικής μορφής** το άτομο του **C1** των αλδοζών και το **C2** των κετοζών γίνεται **ασύμμετρο** και έτσι παρουσιάζονται δυο ισομερείς μορφές

■ Στην περίπτωση της **γλυκόζης** σχηματίζονται η **α-γλυκόζη** και η **β-γλυκόζη**, οι οποίες είναι κατοπτρικά ισομερή ως προς το άτομο **C1**



Μονοσακχαρίτες

- Η παρουσία των δύο αυτών μορφών γλυκόζης εξηγεί τον **πολυστροφισμό** των υδατικών της διαλυμάτων, γιατί κατά την παραμονή του σακχαρούχου διαλύματος η μία μορφή μεταπίπτει στην άλλη και τελικά αποκαθίσταται ισορροπία, οπότε η στροφή του πολωμένου φωτός παίρνει τη σταθερή της τιμή (39)

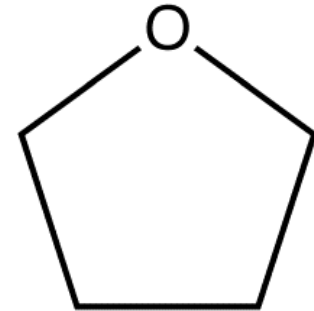


*Πόλωση του φωτός ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο το επίπεδο ταλάντωσης του ηλεκτρικού πεδίου του φωτός είναι το ίδιο για όλα τα φωτόνια. Αυτό το φως ονομάζεται πολωμένο (wiki).

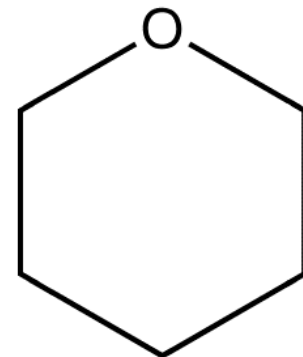
Μονοσακχαρίτες

- **Γλυκόζη**: η ισορροπία είναι ~ 38% α- & 62% β- και ένα ελάχιστο ποσοστό σε άκυκλη μορφή που εξηγεί την δυνατότητα των σακχάρων να αντιδρούν ως άκυκλες αλδεΐδες ή κετόνες

- Οι **κυκλικές ημιακετάλες** έχουν δακτυλίους με 5 ή 6 άτομα, και τα σάκχαρα με αυτές τις δομές είναι γνωστά με τα ονόματα **φουρανόζες** και **πυρανόζες**, αντίστοιχα



Δακτύλιος φουρανοζών

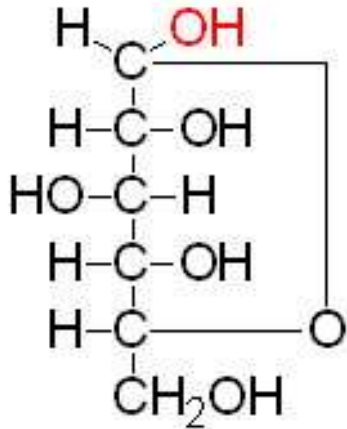


Δακτύλιος πυρανοζών

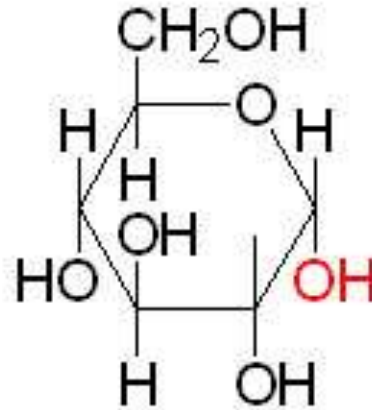


Μονοσακχαρίτες

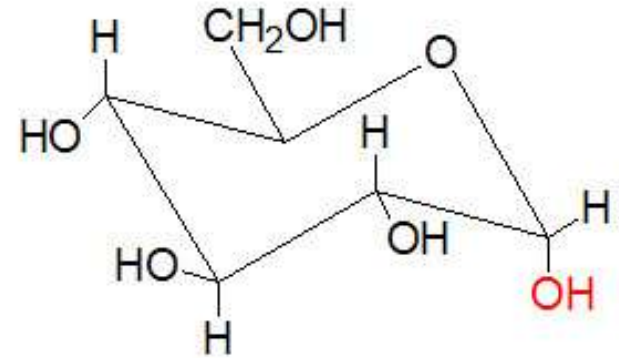
■ Π.χ. Γλυκόζη: προβολές & δομές



Κυκλική κατά Fischer
προβολή α-D-γλυκόζης

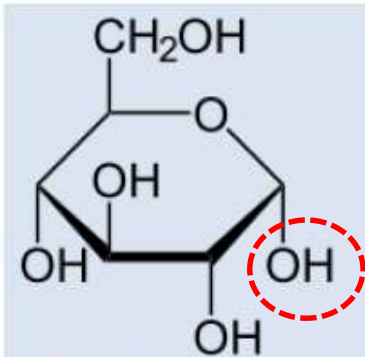


Κυκλική κατά Haworth
προβολή α-D-γλυκόζης

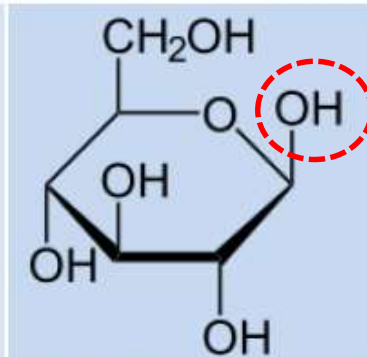


Τύπος διαμόρφωσης
(ανάκλιντρο) α-D-γλυκόζης

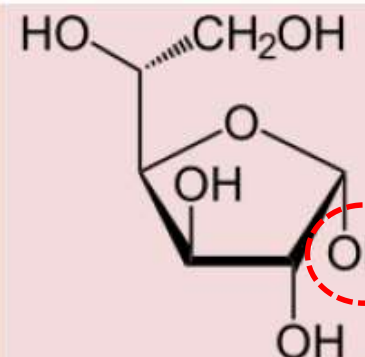
ημιακεταλικές δομές φουρανόζης & πυρανόζης



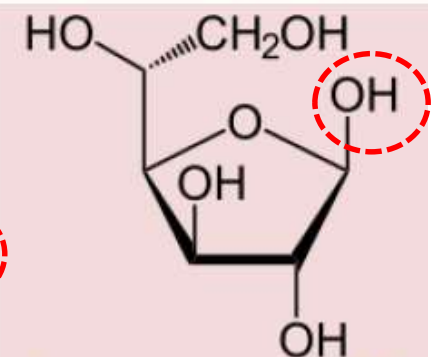
α-D-γλυκοπυρανόζη



β-D-γλυκοπυρανόζη



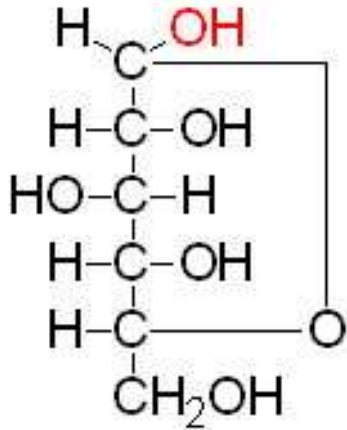
α-D-γλυκοφουρανόζη



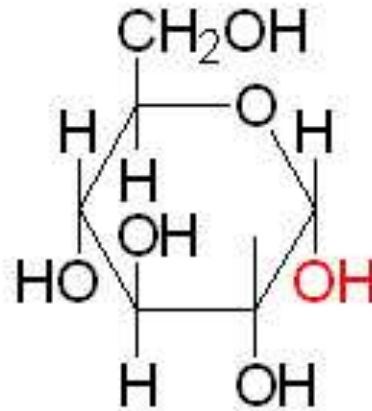
β-D-γλυκοφουρανόζη

Μονοσακχαρίτες

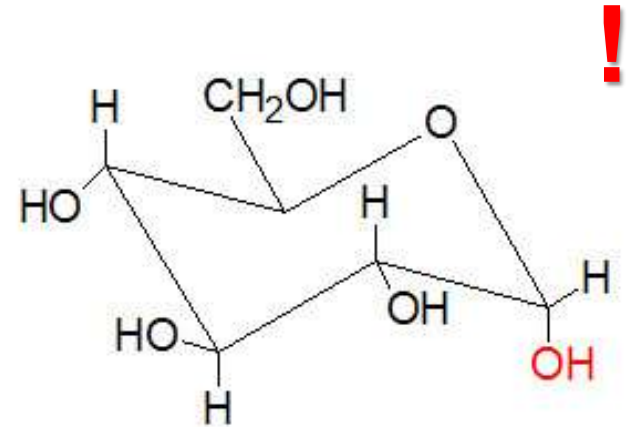
- Π.χ. **Γλυκόζη**: προβολές & δομές



Κυκλική κατά **Fischer**
προβολή α-D-γλυκόζης



Κυκλική κατά **Haworth**
προβολή α-D-γλυκόζης

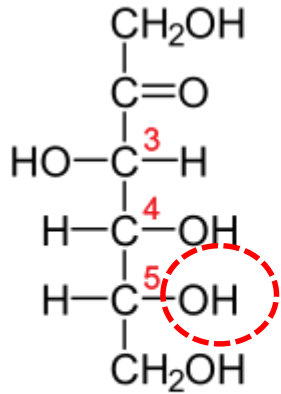


Τύπος **διαμόρφωσης**
(ανάκλιντρο) α-D-γλυκόζης

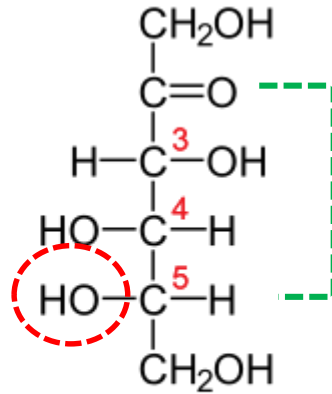
- Η μορφή της πυρανόζης (τύπος κατά **Haworth**), είναι η συνήθως στη φύση λόγω της σταθερότητάς της, αν και στο χώρο ο τύπος διαμόρφωσης **ανακλίντρου** είναι ο ορθότερος

Μονοσακχαρίτες

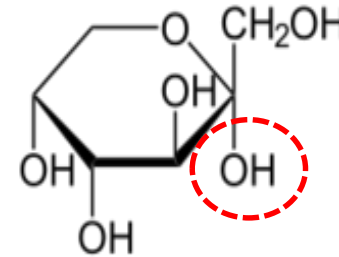
Π.χ. Φρουκτόζη: προβολές & δομές



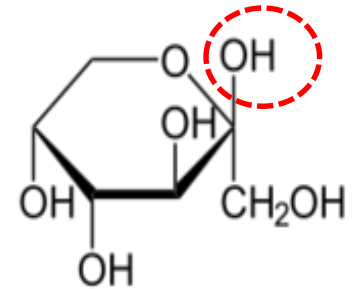
D-φρουκτόζη



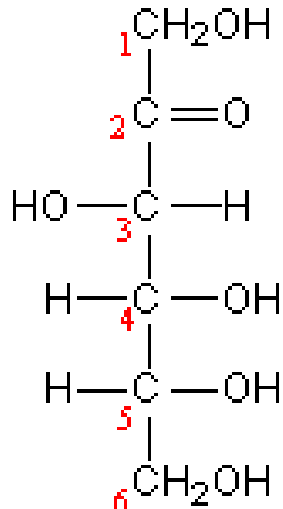
L-φρουκτόζη



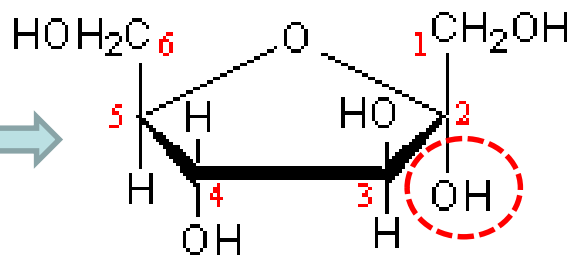
α-D-φρουκτοπυρανόζη



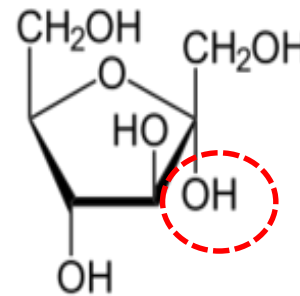
β-D-φρουκτοπυρανόζη



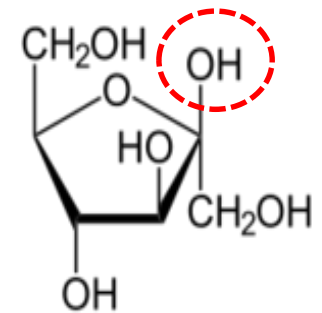
D-φρουκτόζη



α-D-φρουκτοφουρανόζη



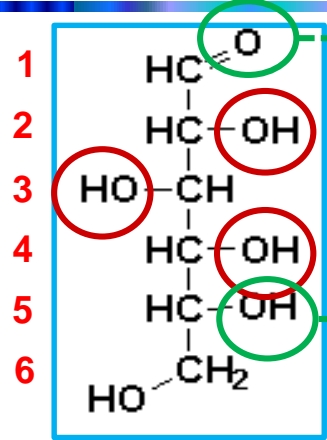
α-D-φρουκτοφουρανόζη



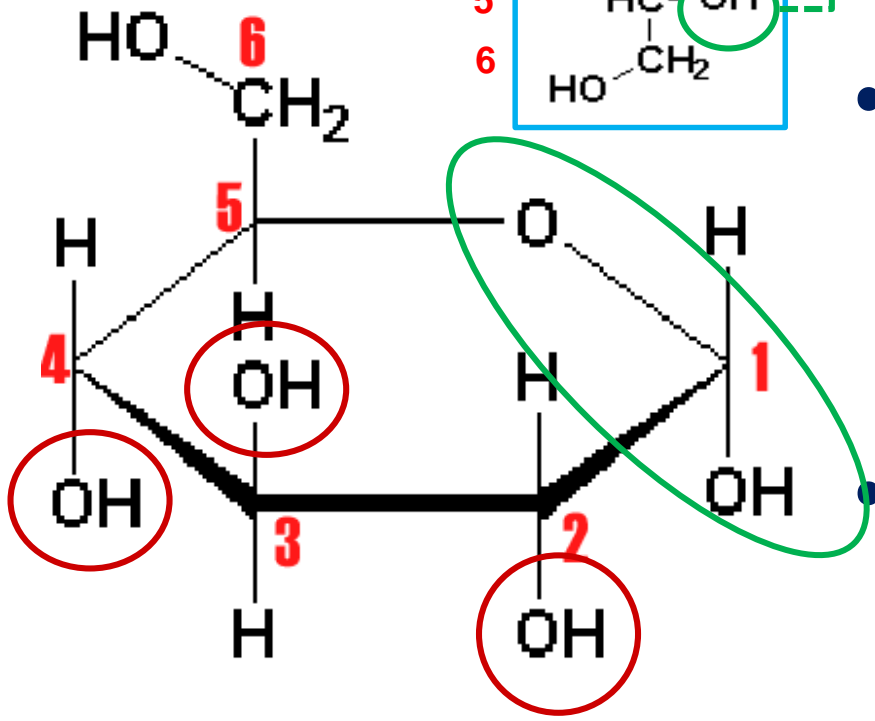
β-D-φρουκτοφουρανόζη



Μονοσακχαρίτες



Κατά **Haworth** προβολή
α-D-γλυκόζης:



- αναπαράσταση στο επίπεδο της κυκλικής της δομής (**D-γλυκοπυρανόζη**)

- Οι -OH ομάδες στους C2 & C4 που βρίσκονται προς τα δεξιά στην προβολή κατά Fischer, στην κατά Haworth προβολή βρίσκονται κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου

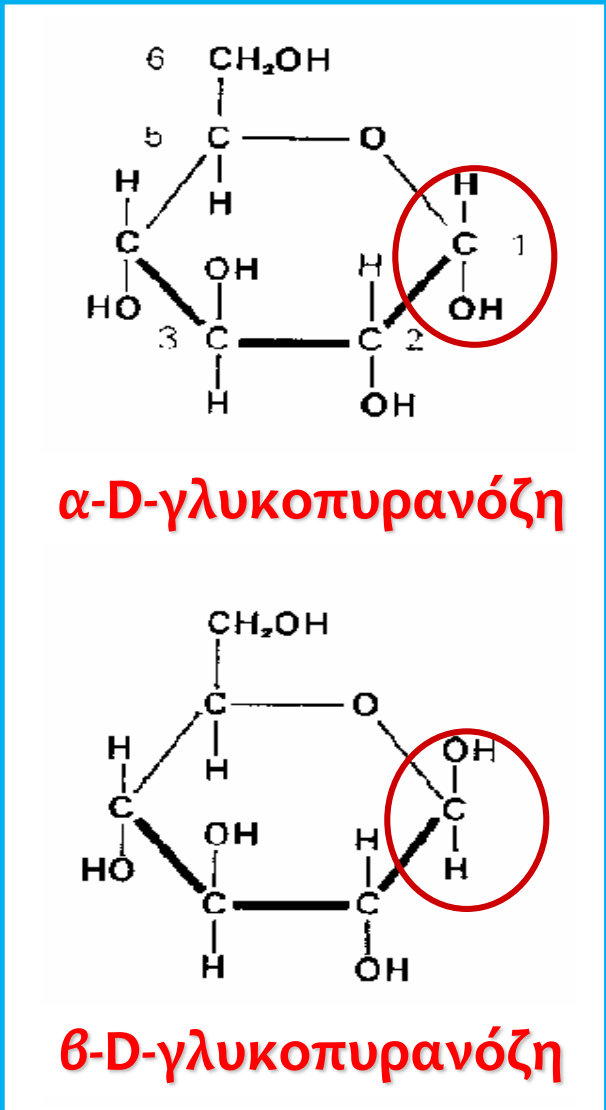
D-γλυκοπυρανόζη

Κυκλικές δομές



Μονοσακχαρίτες

Κυκλικές δομές



Επανάληψη:

• Ο **C1** (ασύμμετρος) ορίζει πότε ένα σάκχαρο έχει την διαμόρφωση:

α-

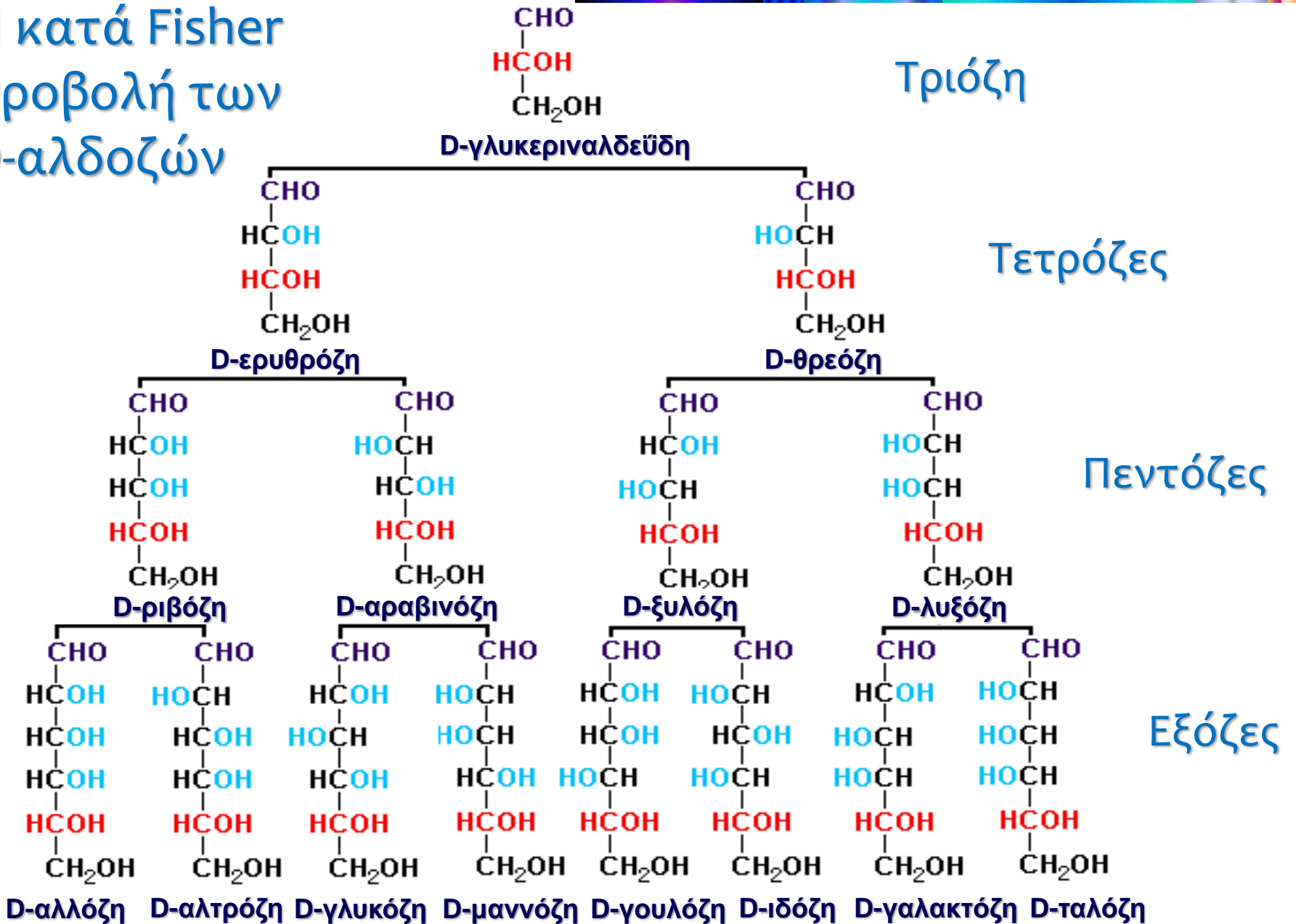
(με το OH- κάτω απ' το επίπεδο του δακτυλίου)

β-

(με το OH- πάνω απ' το επίπεδο του δακτυλίου)

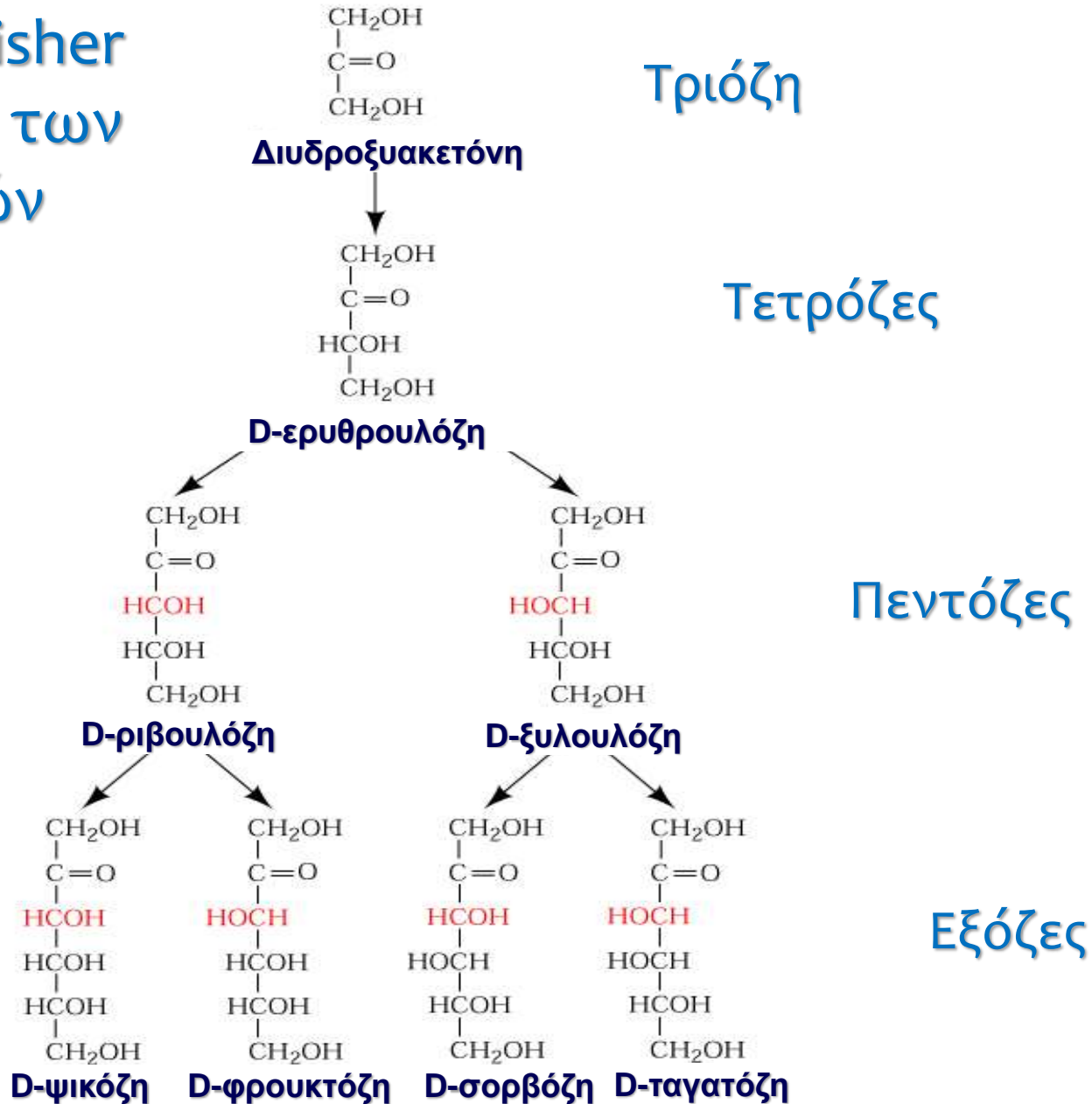
Μονοσακχαρίτες

Η κατά Fisher
προβολή των
D-αλδοζών



Μονοσακχαρίτες

Η κατά Fisher
προβολή των
D-κετοζών



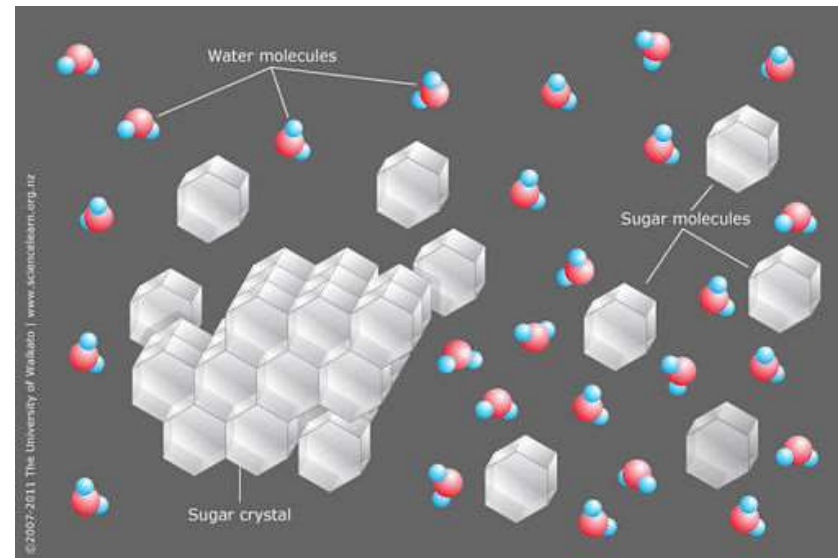
Φυσικές ιδιότητες σακχάρων



- Η πρόσληψη υγρασίας από ένα σάκχαρο σε κρυσταλλική μορφή εξαρτάται από τη **δομή**, τα παρόντα **ισομερή**, και την **καθαρότητα**

Υγροσκοπικότητα & διαλυτότητα

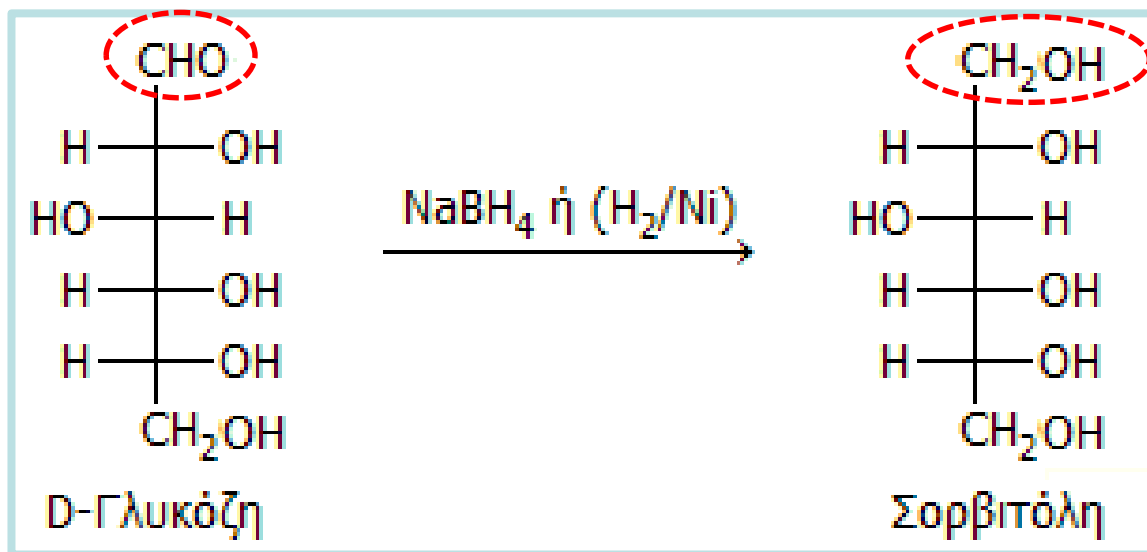
- Η συγκράτηση νερού από τα σάκχαρα έχει πολλές εφαρμογές στην τεχνολογία τροφίμων
- Η **διαλυτότητα** των μονο- και ολιγο-σακχαριτών είναι πολύ καλή
- Τα **ανωμερή** διαφέρουν σημαντικά ως προς τη διαλυτότητα



- Οι **μονοσακχαρίτες** είναι σε μικρή έκταση διαλυτοί στην αιθανόλη και αδιάλυτοι σε οργανικούς διαλύτες (αιθέρας, χλωροφόρμιο, βενζόλιο)

Χημικές ιδιότητες σακχάρων !

Αναγωγή προς
αλκοόλες
(Αλδιτόλες)

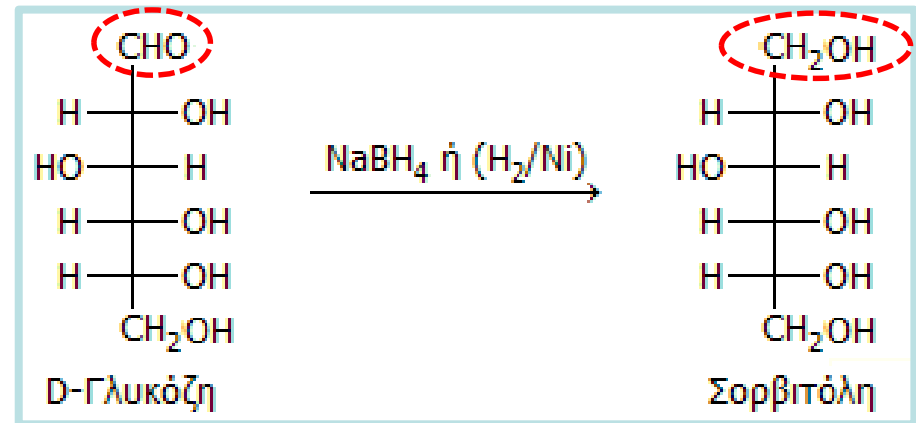


- D-Γλυκόζη → D-Σορβιτόλη
- D-Μαννόζη → D-Μαννιτόλη
- D-Γαλακτόζη → D-Δουλτσιτόλη

Χημικές ιδιότητες σακχάρων



Αναγωγή προς αλκοόλες (Αλδιτόλες)

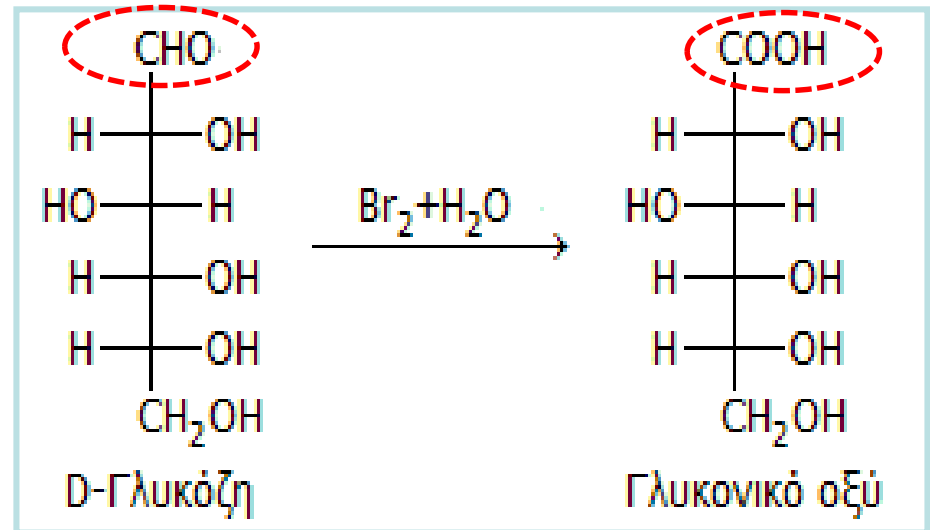


- Οι **πολύ-υδροξυλιωμένες αλκοόλες** (αλδιτόλες) είναι διαλυτές στο νερό & έχουν γλυκιά γεύση
- Χρησιμοποιούνται ως **υγροσκοπικές** και ως **γλυκαντικές ουσίες** στα τυποποιημένα τρόφιμα, π.χ. σε τσίχλες για πρόληψη τερηδόνας, τρόφιμα για **διαβητικούς** και τρόφιμα χαμηλών θερμίδων
- Υπάρχουν στη φύση (γλυκερόλη σε λιπίδια, π.χ. **σορβιτόλη** σε φρούτα, **μαννιτόλη** σε φυτικούς ιστούς, κλπ.)

Χημικές ιδιότητες σακχάρων

!!!

Οξείδωση προς
αλδονικά,
δικαρβοξυλικά &
ουρονικά οξέα

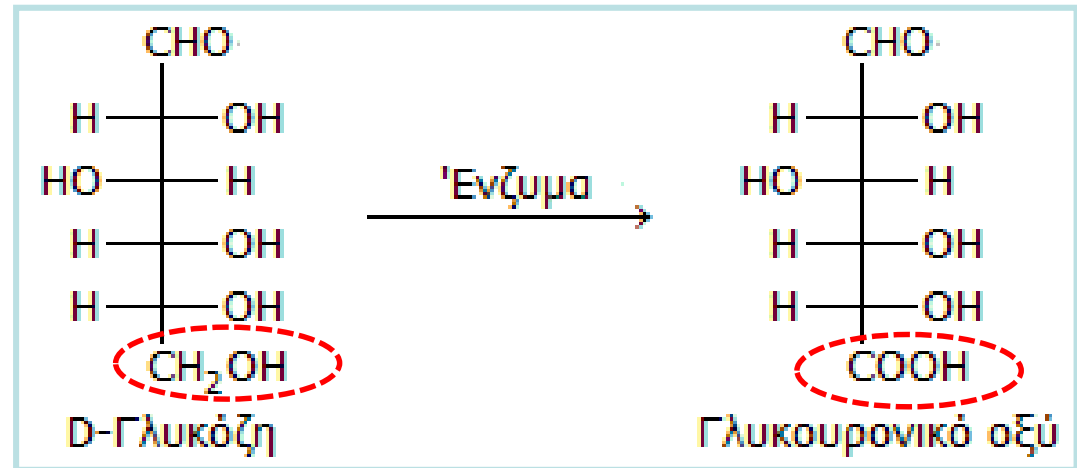


- Τα σάκχαρα έχουν αναγωγικές ιδιότητες γιατί η αλδεϋδική ομάδα μπορεί να οξειδωθεί προς καρβοξυλική δίνοντας το αντίστοιχο αλδονικό οξύ
- ✓ Εφαρμογή: Άλατα αλδονικών οξέων με Ca χρησιμοποιούνται για χορήγηση του στοιχείου αυτού

Χημικές ιδιότητες σακχάρων

!!

Οξείδωση προς
αλδονικά,
δικαρβοξυλικά &
ουρονικά οξέα

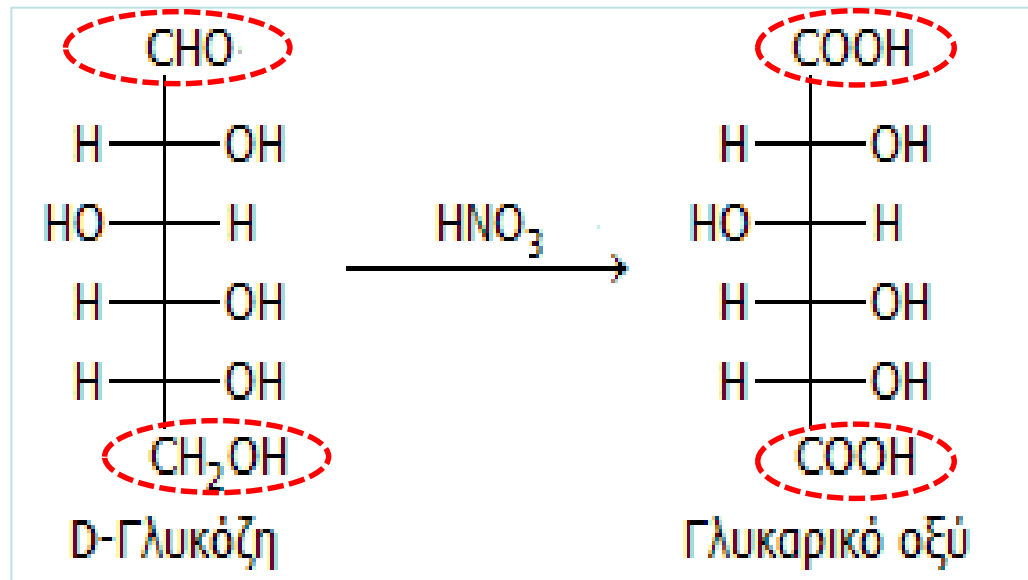


- Ουρονικά οξέα σχηματίζονται με οξείδωση της ακραίας πρωτοταγούς -OH ομάδας (**δύσκολη χημική αντίδραση - γίνεται ενζυμικά στη φύση**)
 - ✓ Π.χ. το γαλακτουρονικό οξύ αποτελεί δομικό συστατικό των πηκτινών (φρούτα), και το μαννουρονικό οξύ του αλγινικού οξέως (πολυσακχαρίτης από φύκη)

Χημικές ιδιότητες σακχάρων



Οξείδωση προς
αλδονικά,
δικαρβοξυλικά &
ουρονικά οξέα



- Οξείδωση αλδοζών και στα δύο άκρα δίνει τα **αλδαρικά ή σακχαρικά οξέα**
 - ✓ Π.χ. το **βλεννικό οξύ** (D-γαλακταρικό οξύ) υπάρχει στη φύση αλλά χρησιμοποιείται και για τη χημική ανάλυση (διάκριση) γαλακτόζης από άλλα μονοσάκχαρα γιατί είναι αδιάλυτο σε οξέα
 - ✓ Οι κετόζες όταν οξειδώνονται δίνουν μικρότερα προϊόντα (διάσπασης), π.χ. από τη φρουκτόζη παράγονται **γλυκολικό οξύ** (υδροξυοξικό) & το **τριυδροξυ-βουτυρικό οξύ**

Χημικές ιδιότητες σακχάρων



Επίδραση αλκαλίων

- Προκαλεί **άνοιγμα του δακτυλίου** και **ενολοποίηση** [ενόλη: $-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-$]
- Επίδραση πιο ισχυρών αλκαλίων ενισχύει τον ισομερισμό προς ενδιόλες $\text{C}_2=\text{C}_3$, $\text{C}_3=\text{C}_4$ κλπ.

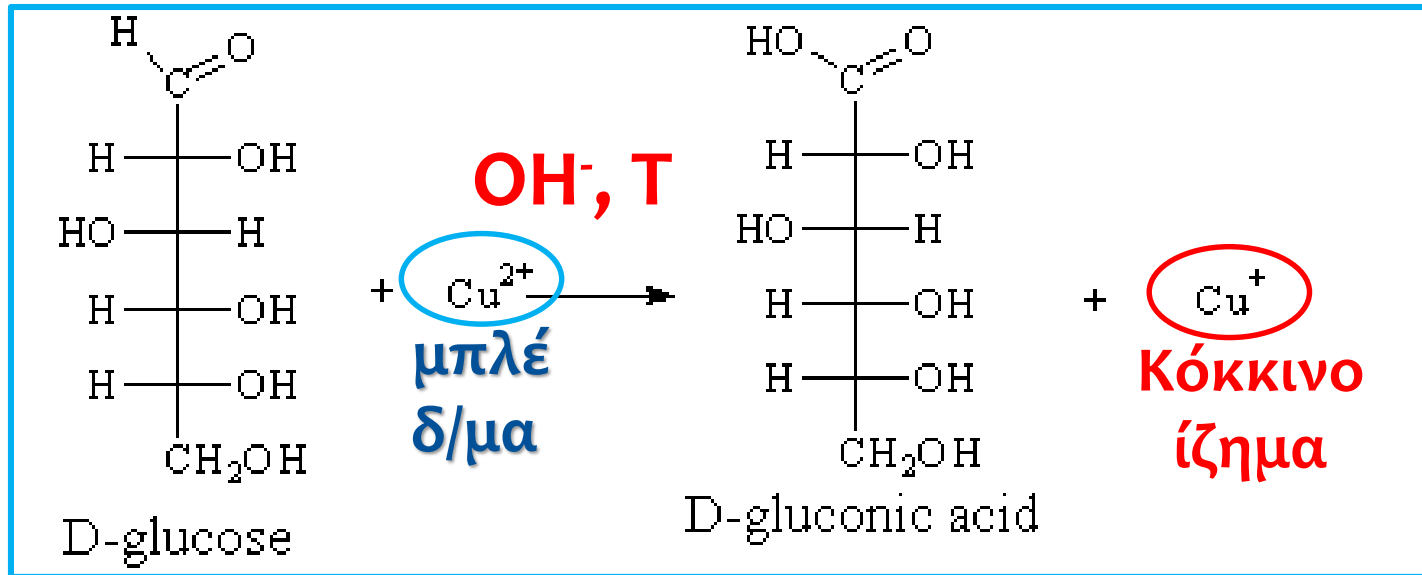
[ενδιόλη: $-\text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{OH})-$]

- Οι ενδιόλες διασπώνται στο δ. δεσμό προς μίγματα αλδεϋδών, πεντοζών, τετροζών ή τριοζών που πολλαπλασιάζουν την αναγωγική ικανότητα των σακχάρων.

Χημικές ιδιότητες σακχάρων

!!!!

Επίδραση αλκαλίων



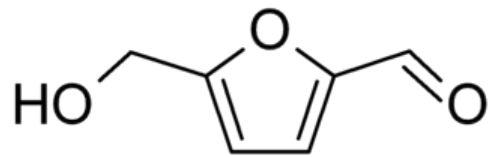
(αναγωγή Cu^{2+} προς Cu^{+1} υπό βρασμό σε αλκαλικό περιβάλλον)

Η αντίδραση βρίσκει εφαρμογή στον προσδιορισμό σακχάρων π.χ. με τη μέθοδο **Layne-Eynon!!!**

Χημικές ιδιότητες σακχάρων

Επίδραση οξέων

!!

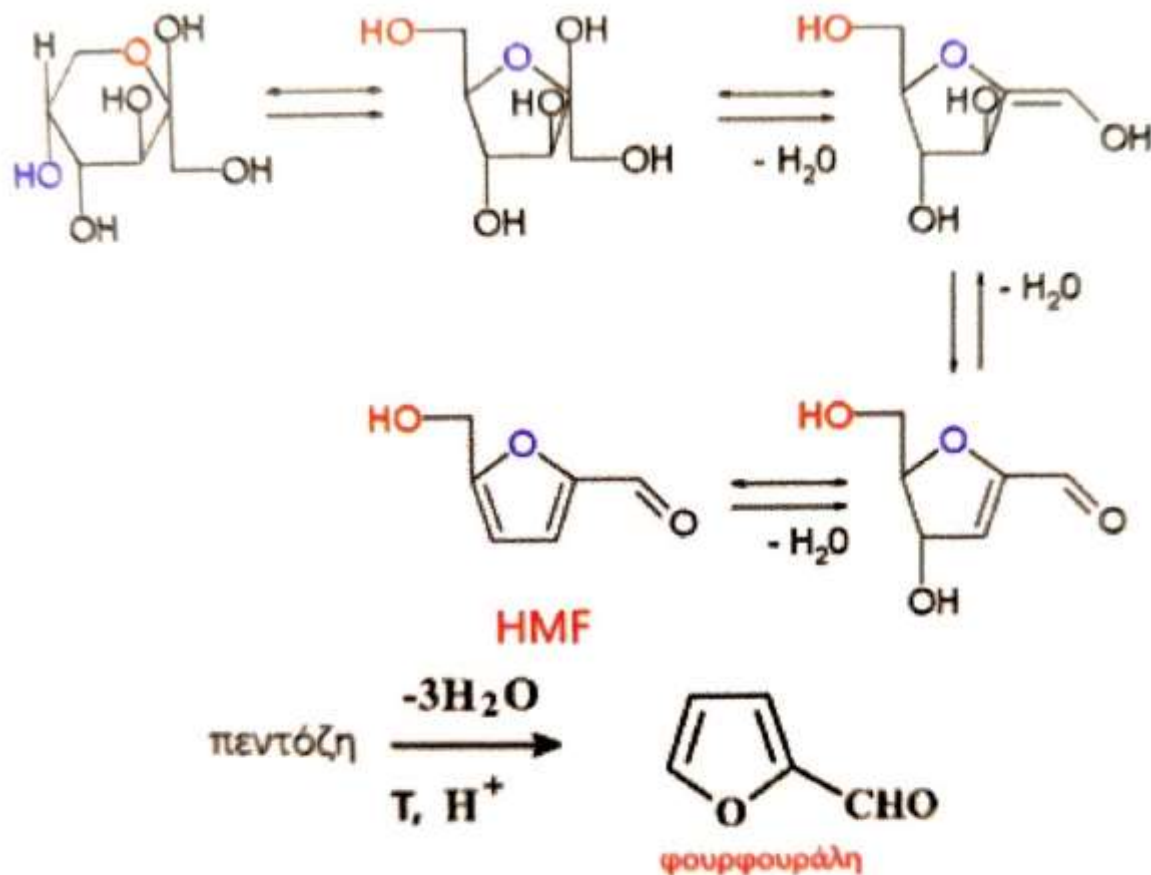


5-υδροξυ-
μέθυλο-
φουρφουράλη
(HMF)

- Αραιά διαλύματα οξέων έχουν μικρή επίδραση στους μονοσακχαρίτες
- Θέρμανση σε ισχυρά όξινο περιβάλλον προκαλεί αφυδάτωση προς φουρανικά παράγωγα: π.χ. φουρφουράλη απ' τις πεντόζες και 5-υδροξυμέθυλο-φουρφουράλη απ' τις εξόζες
- Οι φουρφουράλες αντιδρούν εύκολα προς ενώσεις καστανών χρωμάτων, στις οποίες οφείλεται η **αμαύρωση** των τροφίμων κατά την επεξεργασία

Χημικές ιδιότητες σακχάρων

Επίδραση οξέων



Σχήμα 5.5. Αφυδάτωση σακχάρων σε όξινο περιβάλλον για τον σχηματισμό φουρφουράλης και ΥΜΦ.

Χημικές ιδιότητες σακχάρων

Επίδραση οξέων

- Από αναλυτικής άποψης έχει σημασία η συμπύκνωση των φουρφουραλών με φαινόλες, όπου στηρίζονται οι μέθοδοι ποσοτικής και ποιοτικής ανάλυσης των σακχάρων, όπως:

!!

- Δοκιμή Molisch:

με αλκοολικό διάλυμα α-ναφθόνης & π. $H_2SO_4 \rightarrow$
ανίχνευση σακχάρων

- Αντίδραση Seliwanoff:

με ρεσορκινόλη & HCl \rightarrow διάκριση κετοζών - αλδοζών

- Αντίδραση ανθρόνης:

με ανθρόνη & π. $H_2SO_4 \rightarrow$ ποσοτικός προσδιορισμός
σακχάρων

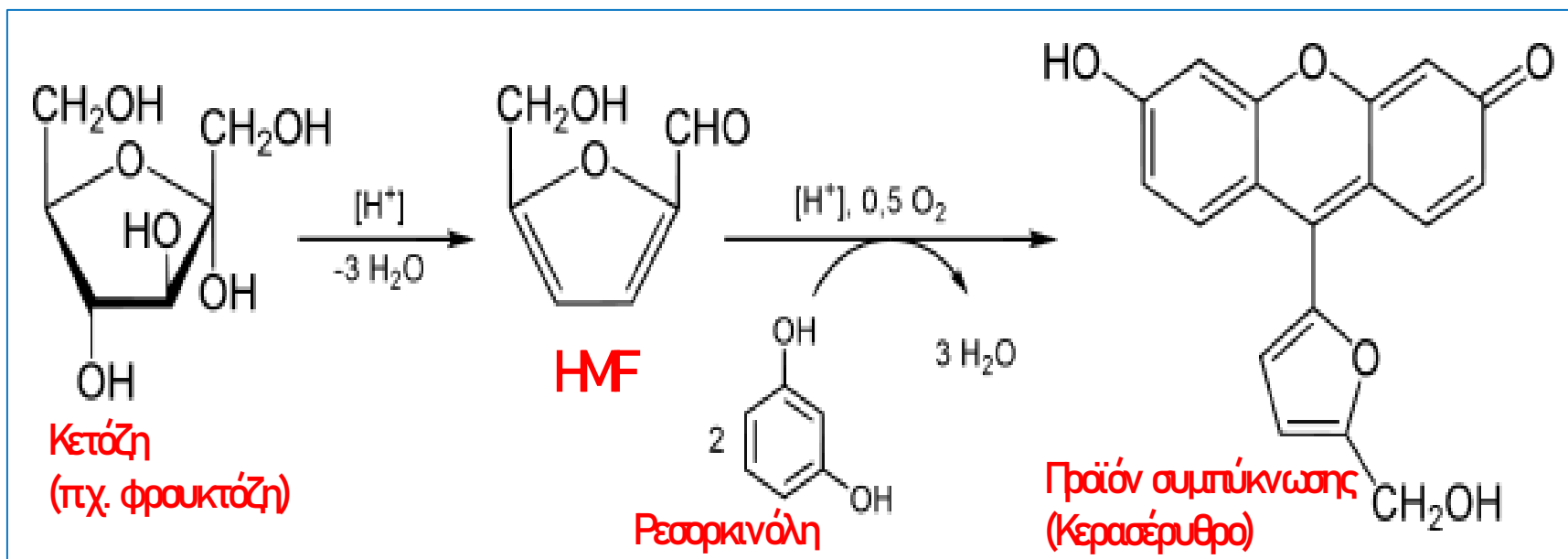
Χημικές ιδιότητες σακχάρων

Επίδραση οξέων

!!!

■ Δοκιμή Fiehe:

με ρεσορκινόλη & HCl → ανίχνευση τεχνητού ιμβερτοσακχάρου στο μέλι



* HMF = 5-(υδροξυμέθυλο)-φουρφουράλη

* **Ιμβερτοσάκχαρο:** ισομοριακό μίγμα γλυκόζης και φρουκτόζης που προκύπτει από όξινη υδρόλυση της σακχαρόζης (ζάχαρης)

Χημικές ιδιότητες σακχάρων !

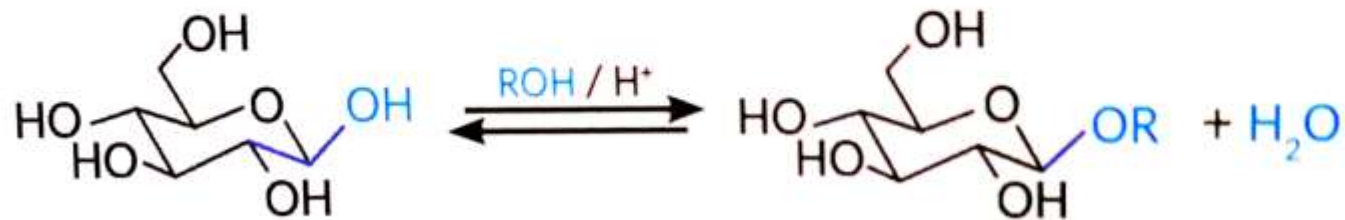
Γλυκοζίτες

Προϊόντα συμπύκνωσης ενός σακχάρου κι ενός άλλου συστατικού (όταν δεν είναι σάκχαρο, ονομάζεται **αγλυκόνη**)

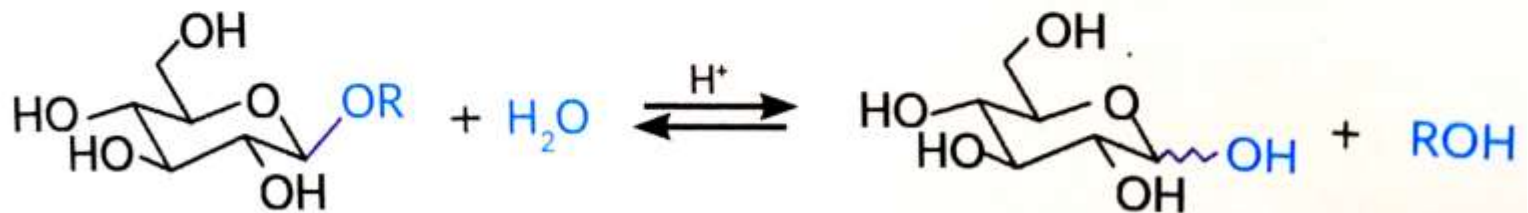
- Σχηματίζονται από το **H** του **ημιακεταλικού -OH**, οπότε και οι ολιγο- & πολυσακχαρίτες θεωρούνται γλυκοζίτες
- Λαμβάνονται σε μικρές ποσότητες από την τροφή αλλά επηρεάζουν πολύ την ποιότητα των τροφίμων ή τον οργανισμό

Γλυκοζίτες

Γ. Σχηματισμός γλυκοζιτών



Δ. Υδρόλυση γλυκοζιτών

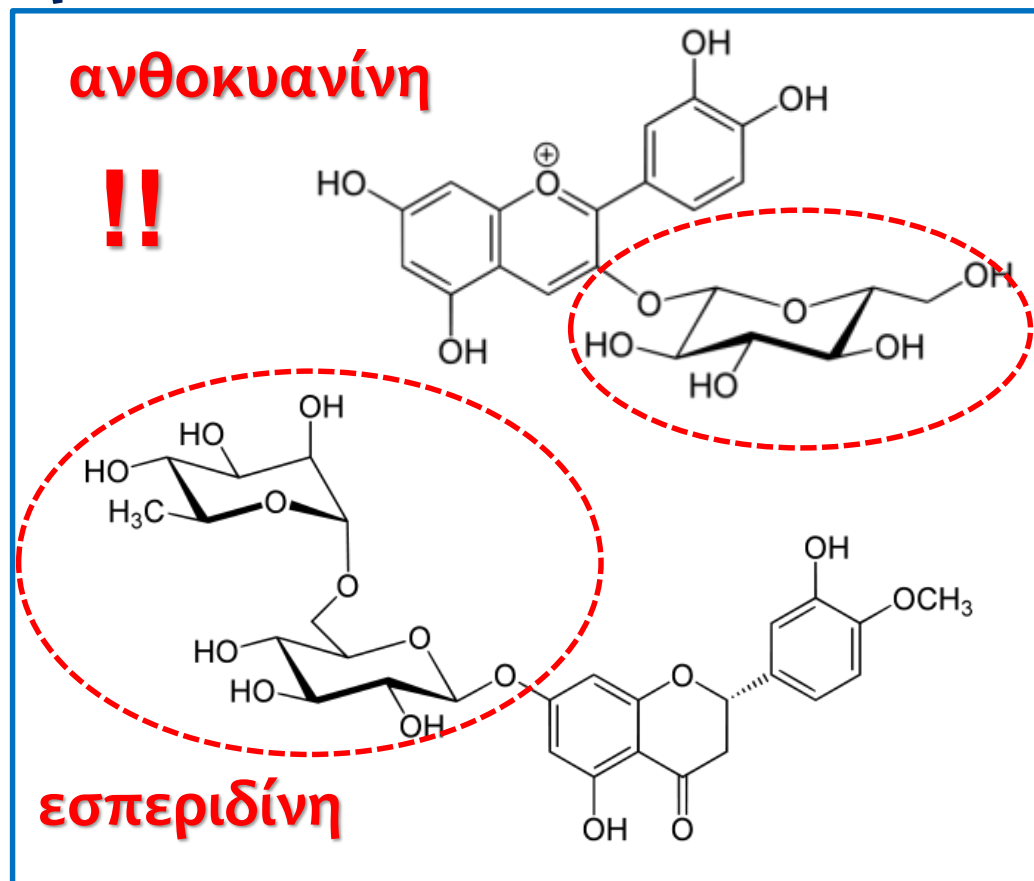


- ✓ Γλυκοαλκαλοειδή με βιολογική δράση (π.χ. σολανίνη πατάτας) **!!**
- ✓ Γλυκοζίτες που με υδρόλυση αποδίδουν HCN ή πολυφαινόλες, οι οποίες με οξείδωση δίνουν σκούρα χρώματα
- ✓ Σαπωνίνες (στεροειδείς γλυκοζίτες) που δημιουργούν αφρισμό (π.χ. δημιουργούν πρόβλημα στην εκχύλιση των τεύτλων)
- ✓ Γλυκοζίτες που είναι φυσικές χρωστικές ή έχουν πικρές γεύσεις
- ✓ Ανάλογα με το άγλυκο συστατικό διακρίνονται σε O-γλυκοζίτες, N-γλυκοζίτες & S-γλυκοζίτες

- **Ο-γλυκοζίτες:** γλυκό συστατικό κυρίως η β-D-γλυκοπυρανόζη & άγλυκο συστατικό φαινόλες, φλαβόνες, στεροειδή, τερπενοειδή κ.α.
Π.χ.: οι φλαβονοειδείς γλυκοζίτες:

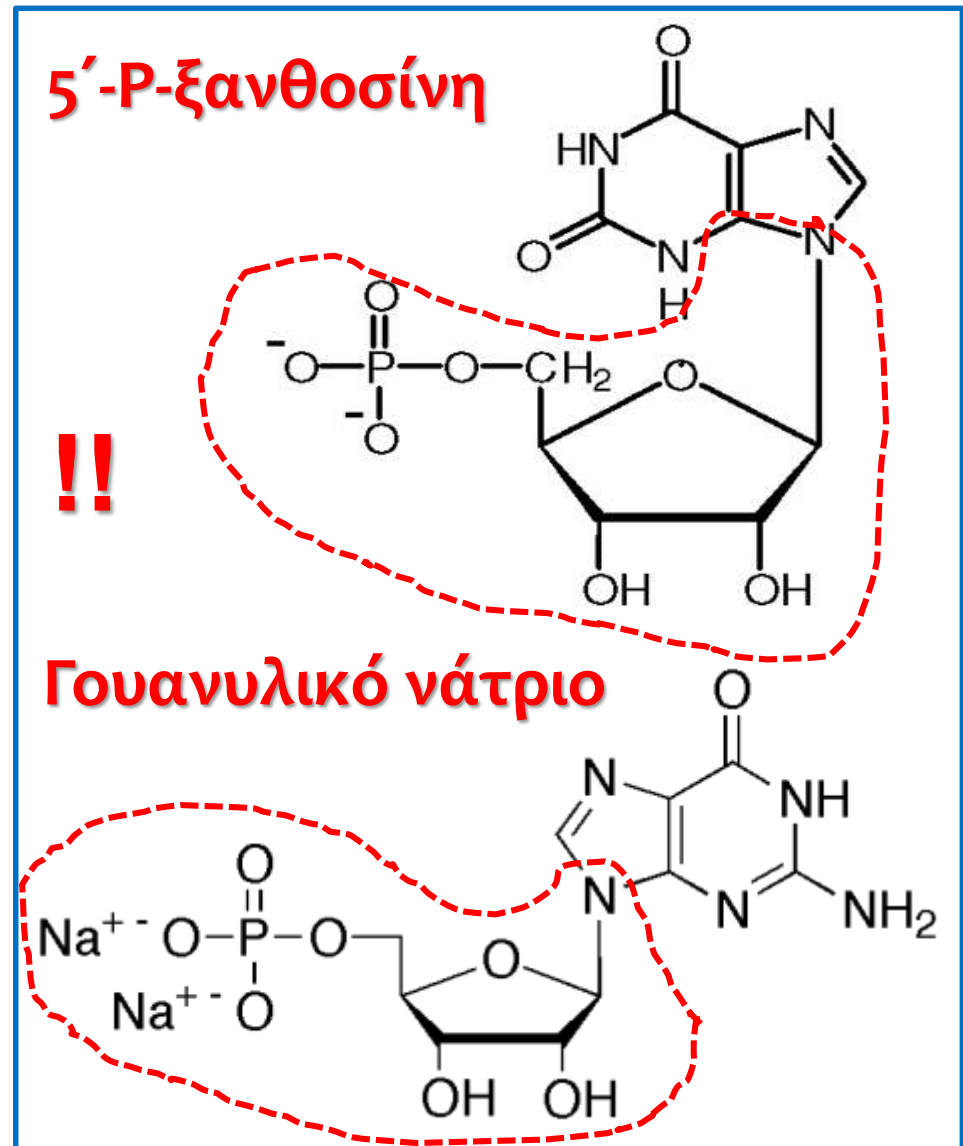
✓ **Ανθοκυανίνες**
(άγλυκο συστατικό
ανθοκυανιδίνη-
φυσικές χρωστικές)

✓ **Εσπεριδίνη** (άγλυκο
συστατικό είναι η
φλαβανόνη
εσπεριτίνη)

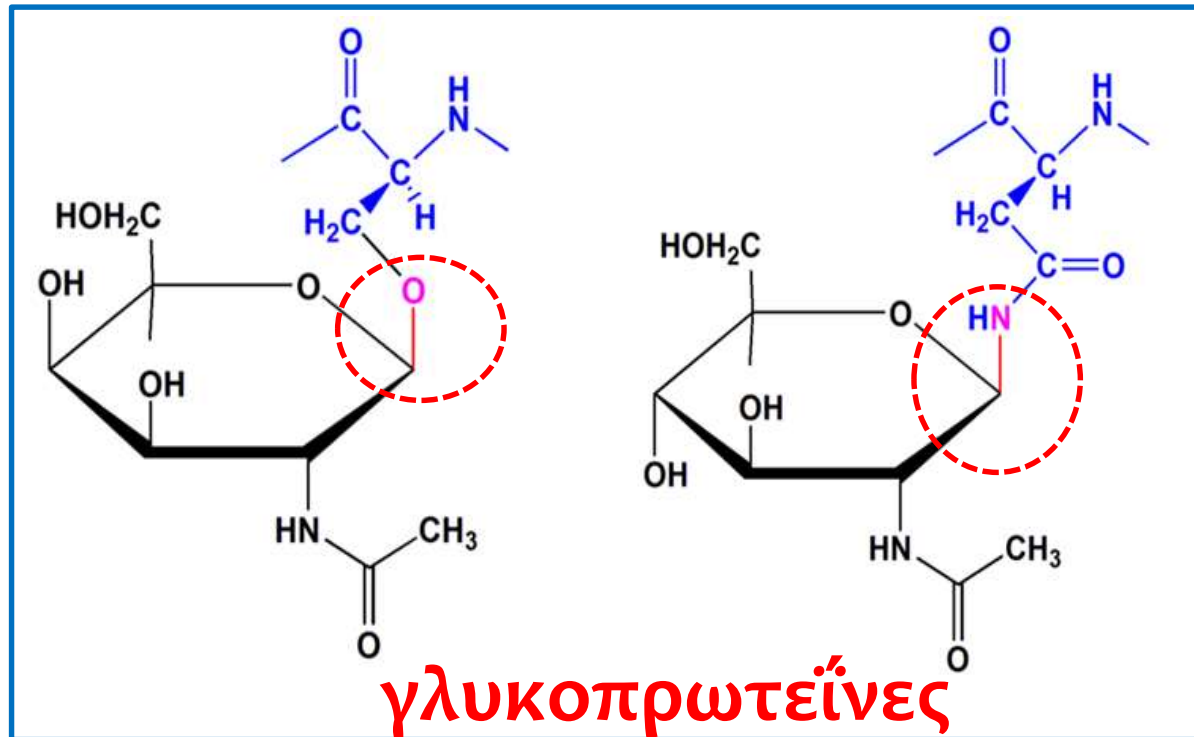


- **N-γλυκοζίτες:**
νουκλεοτίδια
ενώσεις αζωτούχου
βάσης & P-ριβόζης –
ορισμένα χρησιμοποιούνται ως
ενισχυτικά γεύσης:

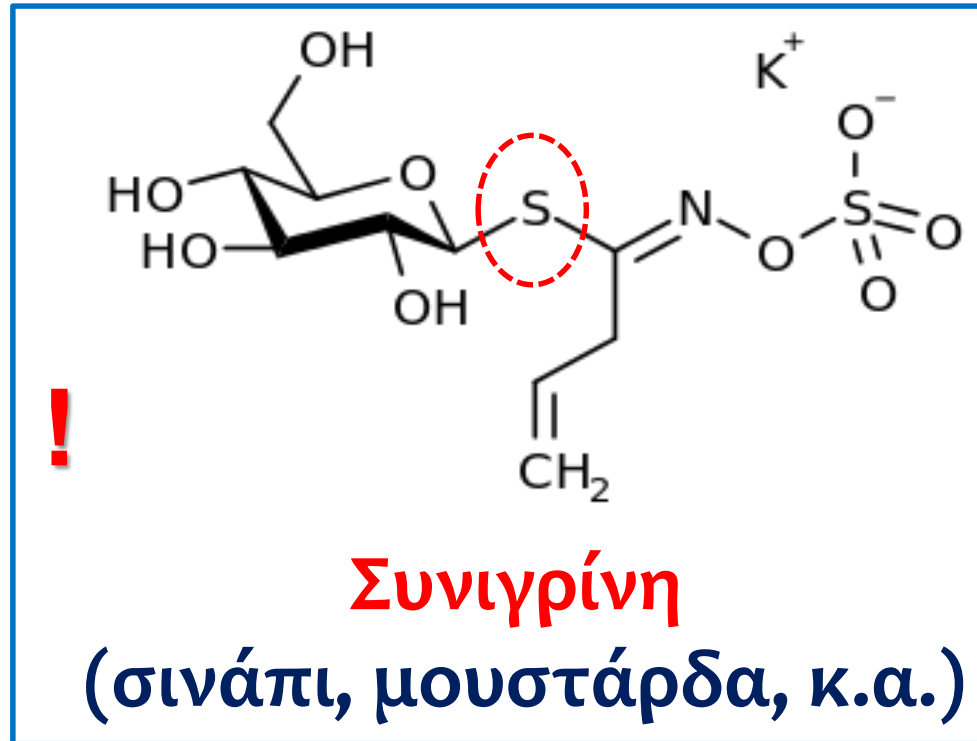
- ✓ **5'-P-ξανθοσίνη**
- ✓ **Γουανυλικό νάτριο**



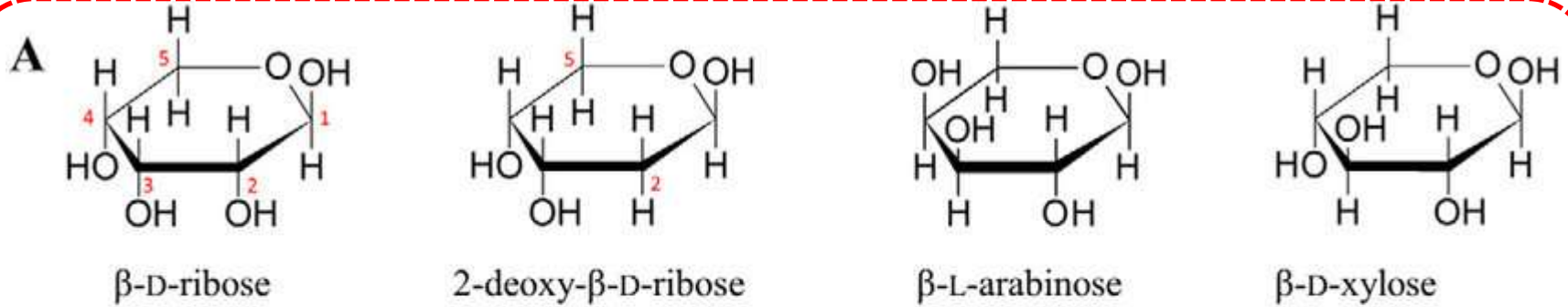
!!



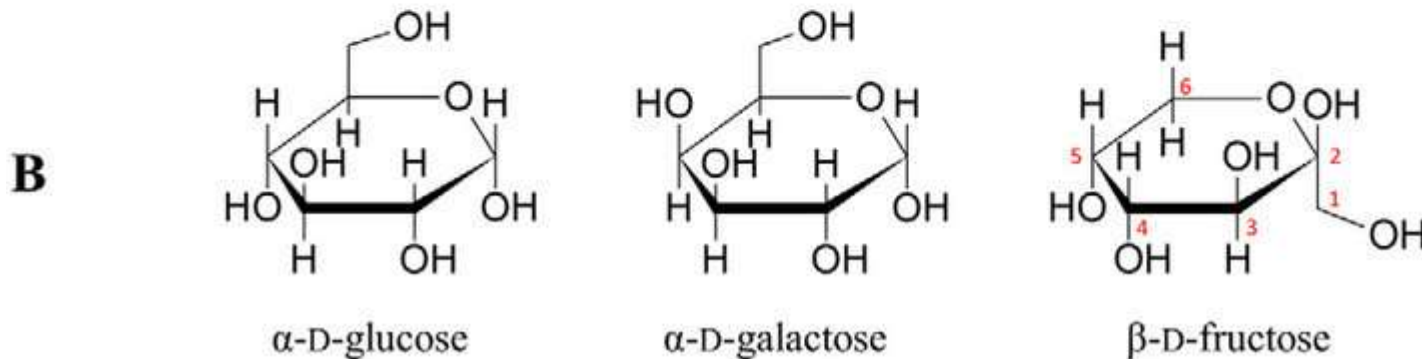
- ✓ **Μικτοί O- & N-γλυκοζίτες:**
γλυκοπρωτεΐνες (π.χ. από το -OH μιας σερίνης & την -NH μιας λυσίνης)



- ✓ **S-γλυκοζίτες:** απαντούν σε διάφορα φυτικά τρόφιμα και με υδρόλυση δίνουν ισοθειοκυανικούς εστέρες (**-N=C=S**) (π.χ. **σιναπέλαια**) με δριμύτητα γεύσης



Πεντόζες



Εξόζες
για
σύγκριση

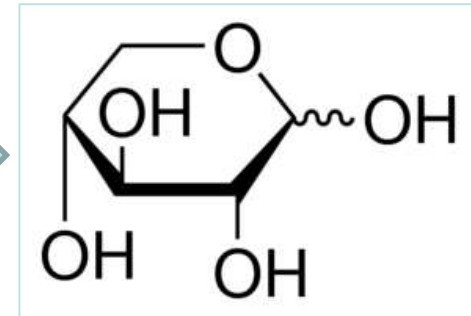
■ Πεντόζες:

ευρύτατα διαδεδομένες στη φύση ενωμένες
ως συστατικά **πολυσακχαριτών** ή **γλυκοζιτών**
(ημικυτταρίνες ξύλων, RNA, DNA)

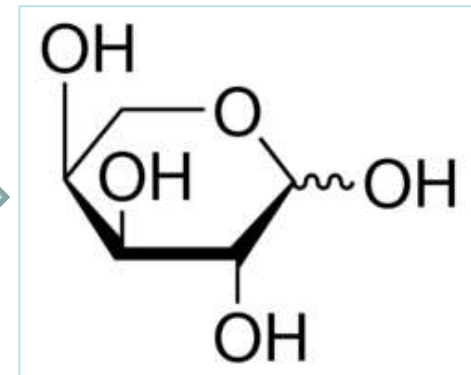
!

■ Οι πιο γνωστές πεντόζες είναι οι:

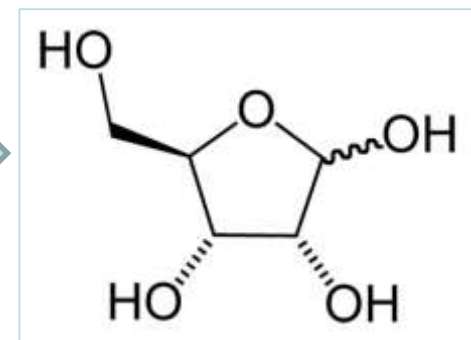
✓ **D-ξυλόζη**: συστατικό πεντοζανών στα άχυρα, πίτυρα, ξύλο



✓ **L-αραβινόζη**: συστατικό κόμμεων, πηκτινικών υλών, ημικυτταρινών

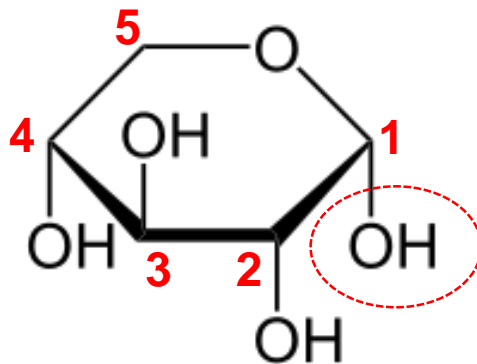


✓ **D-ριβόζη**: συστατικό νουκλεϊνικών οξέων

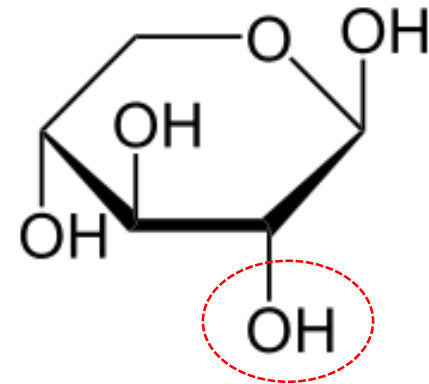


!!

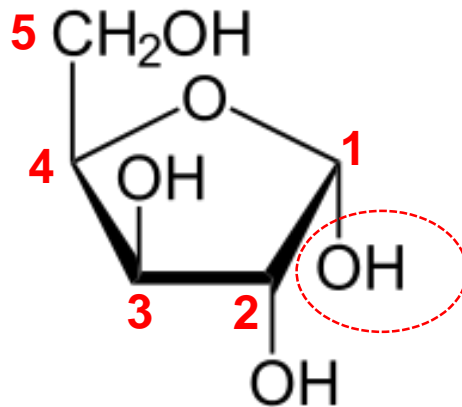
✓ D-ξυλόζη



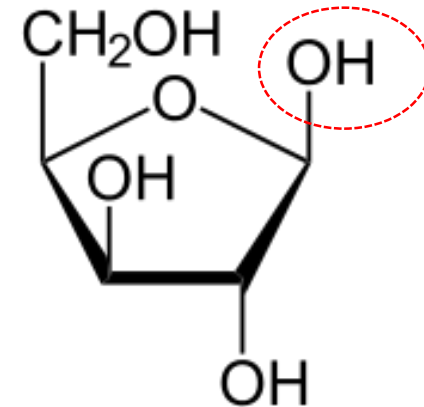
α -D-Xylopyranose
 α -D-ξυλοπυρανόζη



β -D-Xylopyranose
 β -D-ξυλοπυρανόζη



α -D-Xylofuranose
 α -D-ξυλοφουρανόζη

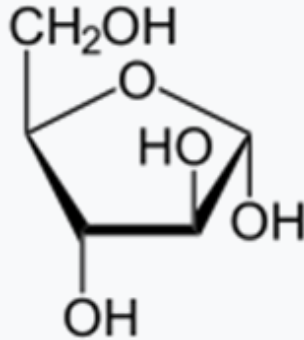


β -D-Xylofuranose
 β -D-ξυλοφουρανόζη

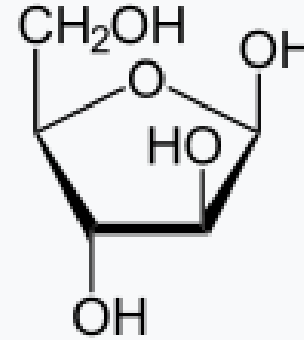
!!

✓ L-αραβινόζη

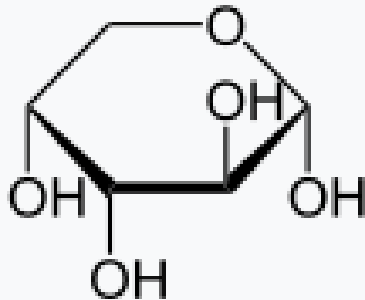
!!



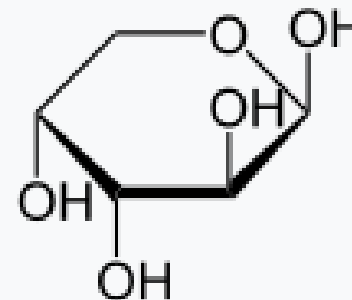
α -D-Arabinofuranose
 α -D-αραβινοπυρανόζη



β -D-Arabinofuranose
 β -D-αραβινοπυρανόζη



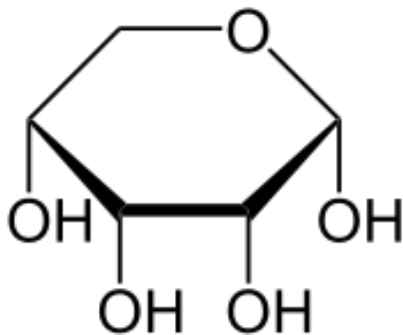
α -D-Arabinopyranose
 α -D-αραβινοφουρανόζη



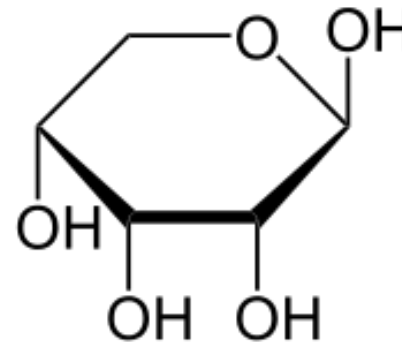
β -D-Arabinopyranose
 β -D-αραβινοφουρανόζη

✓ D-ριβόζη

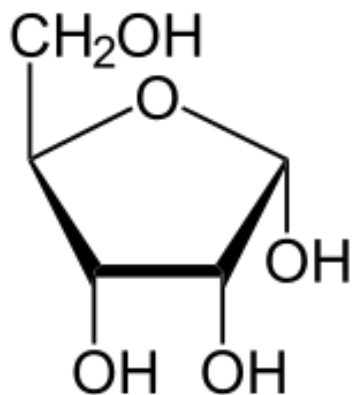
!!



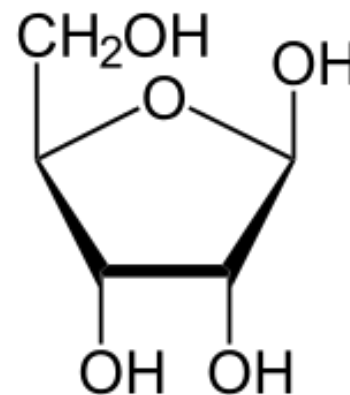
α -D-Ribopyranose
 α -D-ριβοπυρανόζη



β -D-Ribopyranose
 β -D-ριβοπυρανόζη

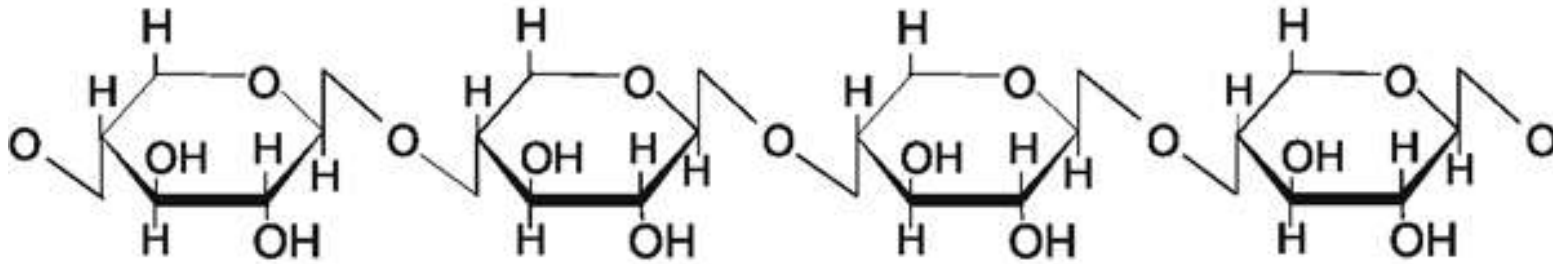


α -D-Ribofuranose
 α -D-ριβοφουρανόζη



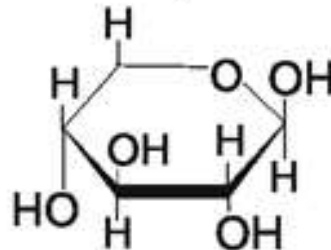
β -D-Ribofuranose
 β -D-ριβοφουρανόζη

- **Πεντοζάνες:** ανυδρικά πολυμερή παράγωγα πεντοζών (π.χ. αραβινόζης & ξυλόζης) **!!**
- ✓ Ενώσεις μεγάλου ΜΒ που δεν πέπτονται



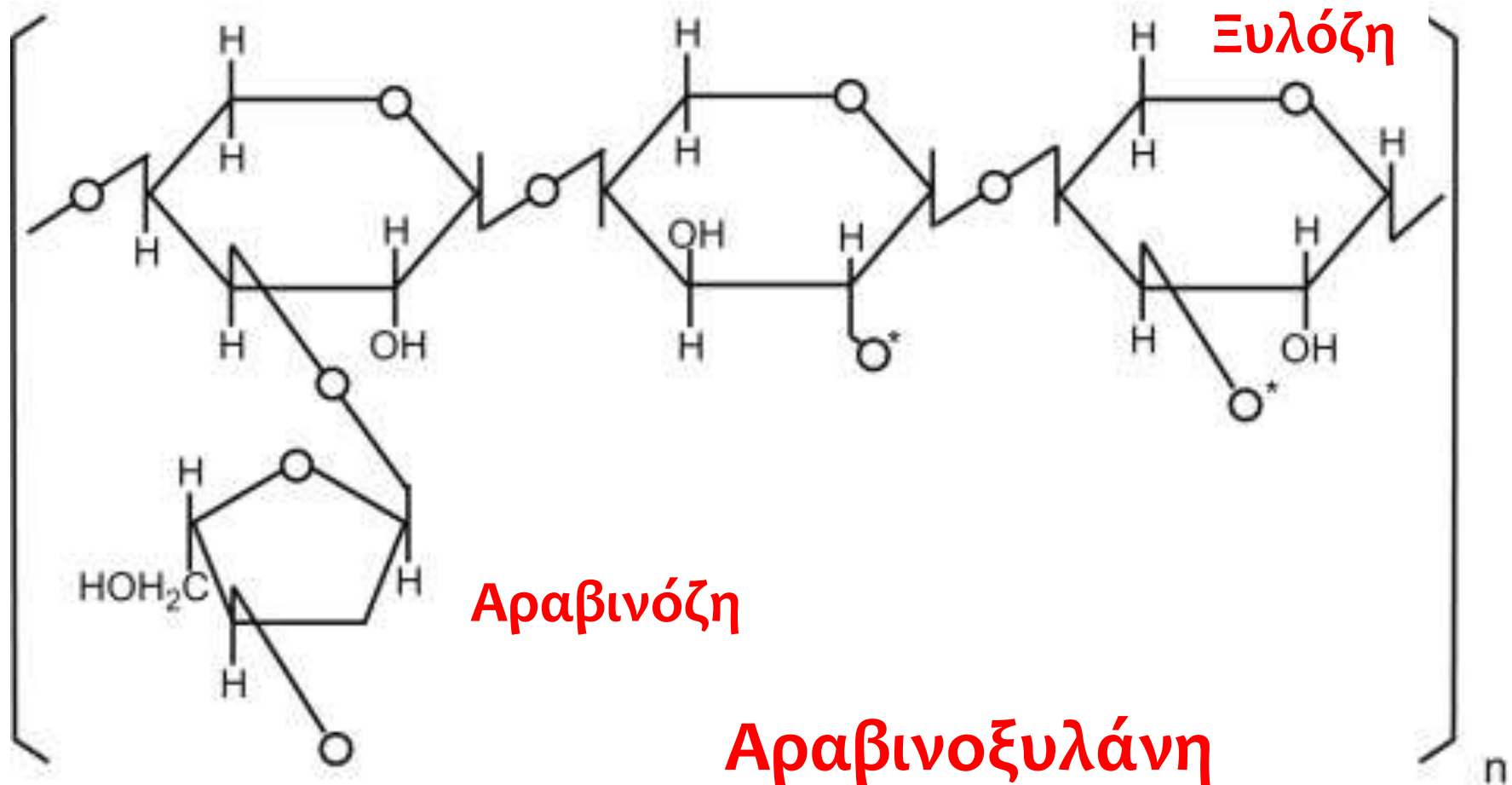
Ξυλάνη

Υδρόλυση με το ένζυμο **ξυλανάση**



Ξυλόζη

- **Πεντοζάνες:** ανυδρικά παράγωγα πεντοζών (π.χ. αραβινόζης & ξυλόζης)
- ✓ Ενώσεις μεγάλου ΜΒ που δεν πέπτονται



- Ευρύτατα διαδεδομένες στη φύση, με κυριότερες τις **γλυκόζη, φρουκτόζη, γαλακτόζη, μαννόζη**

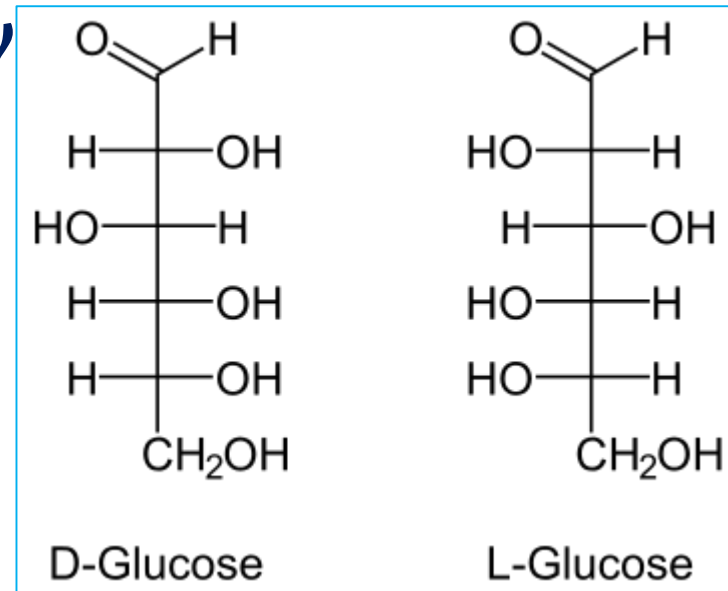
- **D-γλυκόζη:**

- ✓ Ελεύθερη ή συστατικό πολλών ολιγο- και πολυσακχαριτών & γλυκοζιτών

- ✓ Βιομηχανικά παράγεται από υδρόλυση **αμύλου** (**αμυλοσιρόπι**) με αραιά οξέα

ή με συνδυασμό ενζύμων (**αμυλάσες**)

!!!



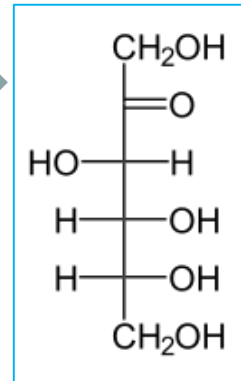
■ D-γλυκόζη:

!!!

- ✓ Προϊόντα ενζυμικής υδρόλυσης με διαφορετική περιεκτικότητα σε **γλυκόζη, μαλτόζη & δεξτρίνες** έχουν διαφορετική γλυκύτητα και φυσικές ιδιότητες
- ✓ Έχουν εφαρμογή στη βιομηχανία τροφίμων ως **ενισχυτικά γεύσης**, για τη **ρύθμιση ιξώδους, υγροσκοπικότητας & σημείου πήξης**, και για την **παρεμπόδιση της κρυστάλλωσης**

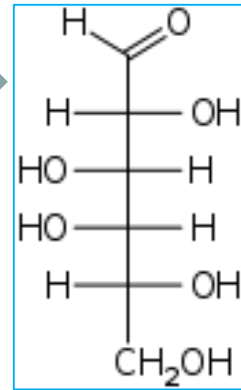
■ D-φρουκτόζη:

- ✓ Βρίσκεται σε μέλι, φρούτα, μελάσσα κ.α.
- ✓ Παρασκευάζεται με υδρόλυση της **ινουλίνης** (πολυσακχαρίτης φρουκτόζης)



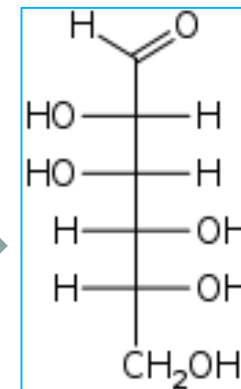
■ D-γαλακτόζη:

- ✓ Συστατικό ολιγο- & πολυσακχαριτών
- ✓ Παραλαμβάνεται με υδρόλυση **λακτόζης** (ο δισακχαρίτης του γάλακτος), **ραφινόζης**, **κόμμεων** κ.α.



■ D-μαννόζη:

- ✓ Σε εσπεριδοειδή, μελάσσα, ελιές, κ.α.



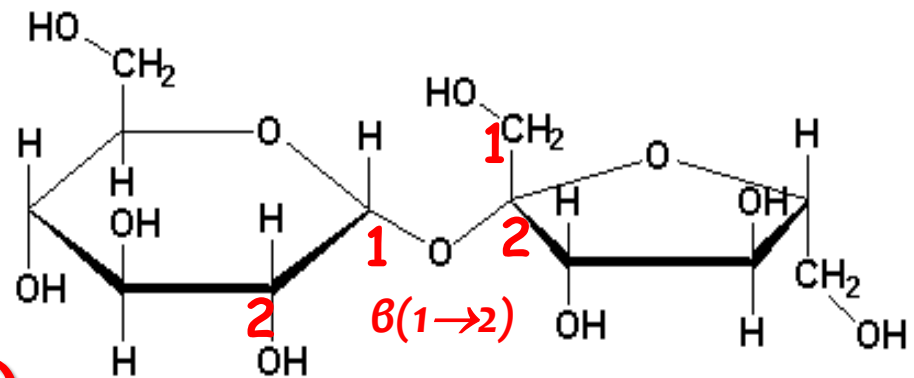
Ολιγοσακχαρίτες: Δισακχαρίτες

- Σπουδαία κατηγορία συστατικών των τροφίμων - Σχηματίζονται από δύο μόρια μονοσακχαριτών
- Οι κυριότεροι είναι η **σακχαρόζη** (καλαμοσάκχαρο), η **μαλτόζη**, και η **λακτόζη**

■ Σακχαρόζη

(καλαμοσάκχαρο, ζάχαρη)

(α -D-γλυκοπυρανόζυλο-1 \rightarrow 2- β -D-φρουκτοφουρανοζίτης)



- ✓ Πολύ διαδεδομένη στη φύση (φρούτα, σακχαροκάλαμο, σακχαρότευτλα, μέλι, γλεύκος)

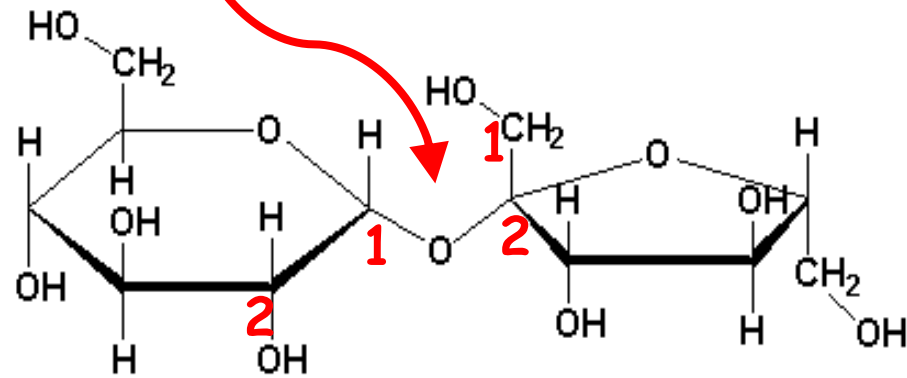


Ολιγοσακχαρίτες: Δισακχαρίτες

- Σακχαρόζη (καλαμοσάκχαρο, ζάχαρη)
(α -D-γλυκοπυρανόζυλο-1 \rightarrow 2- β -D-φρουκτοφουρανοζίτης)

✓ Δεν είναι ανάγον σάκχαρο επειδή δεν έχει **!!!**
ελεύθερο ημιακεταλικό -OH

- ✓ Με όξινη ή ενζυμική υδρόλυση μετατρέπεται σε μίγμα γλυκόζης + φρουκτόζης (**ιμβερτοσάκχαρο**)
(η αντίδραση αυτή λέγεται **αναστροφή** ή **ιμβερτοποίηση**)



Ολιγοσακχαρίτες: Δισακχαρίτες

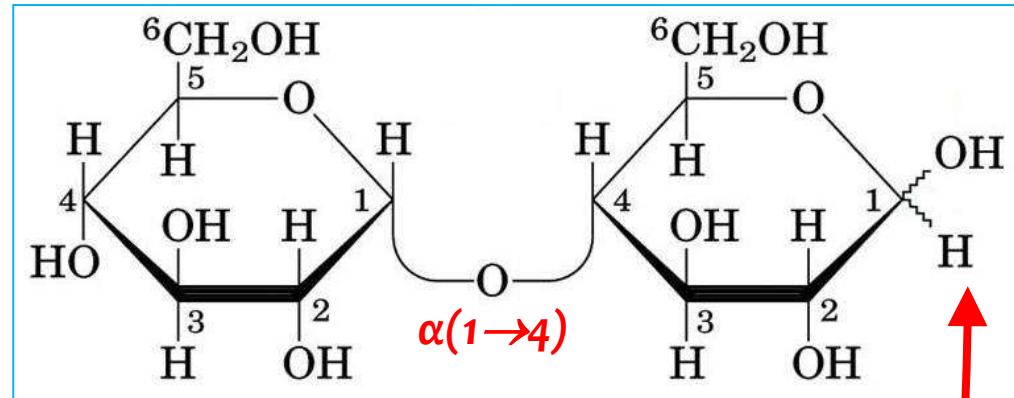
■ Μαλτόζη:

(α -D- γλυκοπυρανόζυλ-1 \rightarrow 4-D-γλυκοπυρανόζη)

✓ Δομικό συστατικό αμύλου, γλυκογόνου

✓ Κύριο ζυμώσιμο σάκχαρο στο ζυθογλεύκος (μπύρα)

✓ Είναι ανάγον σάκχαρο επειδή έχει ελεύθερο ημιακεταλικό -OH στο ένα από τα δύο μόρια γλυκοπυρανόζης



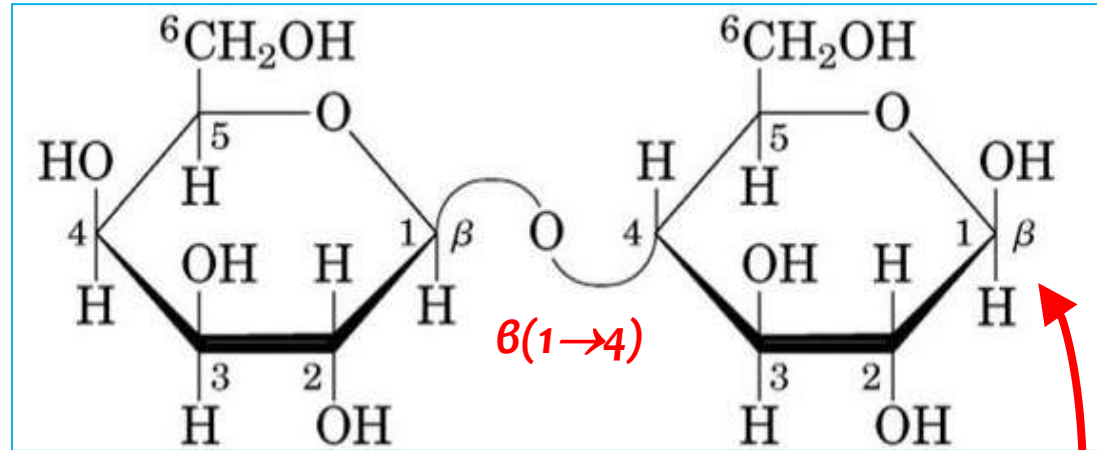
!!!

Ολιγοσακχαρίτες: Δισακχαρίτες

■ Λακτόζη (γαλακτοσάκχαρο): (β-D-γαλακτοπυρανόζυλ-1→4-β-D-γλυκοπυρανόζη)

✓ Συστατικό του γάλακτος

✓ Αποτελείται από ένα μόριο γλυκόζης & ένα γαλακτόζης



✓ Είναι ανάγον σάκχαρο

!!!

✓ Απορροφά οσμές & φυσικά χρώματα και χρησιμοποιείται στη βιομηχανία τροφίμων ως μεταφορέας τους

Ολιγοσακχαρίτες: Τρισακχαρίτες

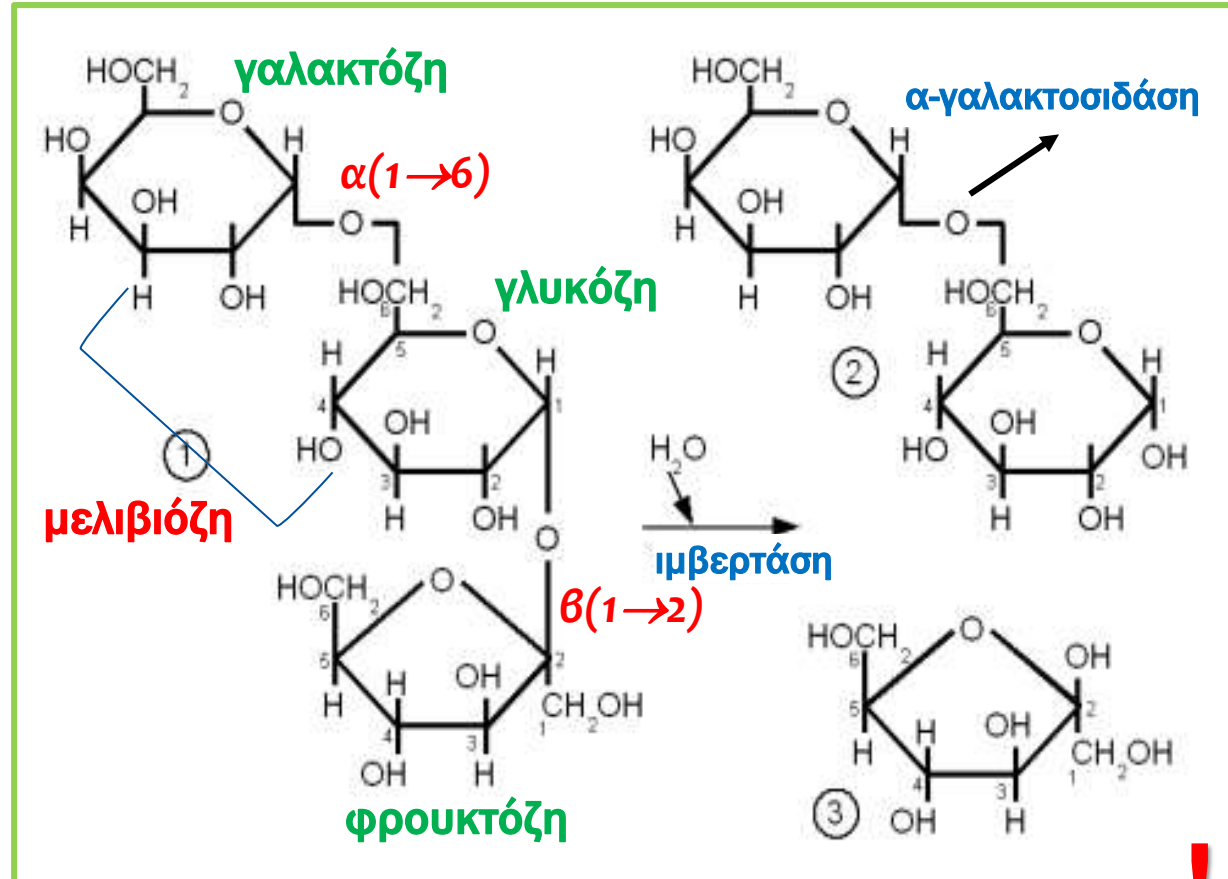
■ Ραφινόζη

(α -D-γαλακτοπυρανόζυλ-1 \rightarrow 6- α -D-γλυκοπυρανόζυλ-1 \rightarrow 2- β -D-φρουκτοφουρανοζίτης)

✓ Ο σπουδαιότερος τρισακχαρίτης

✓ Συστατικό σόγιας, σακχαρότευτλων, μελάσσας, κ.α.

✓ Δεν είναι ανάγον σάκχαρο επειδή δεν έχει ελεύθερα ημιακεταλικά -OH



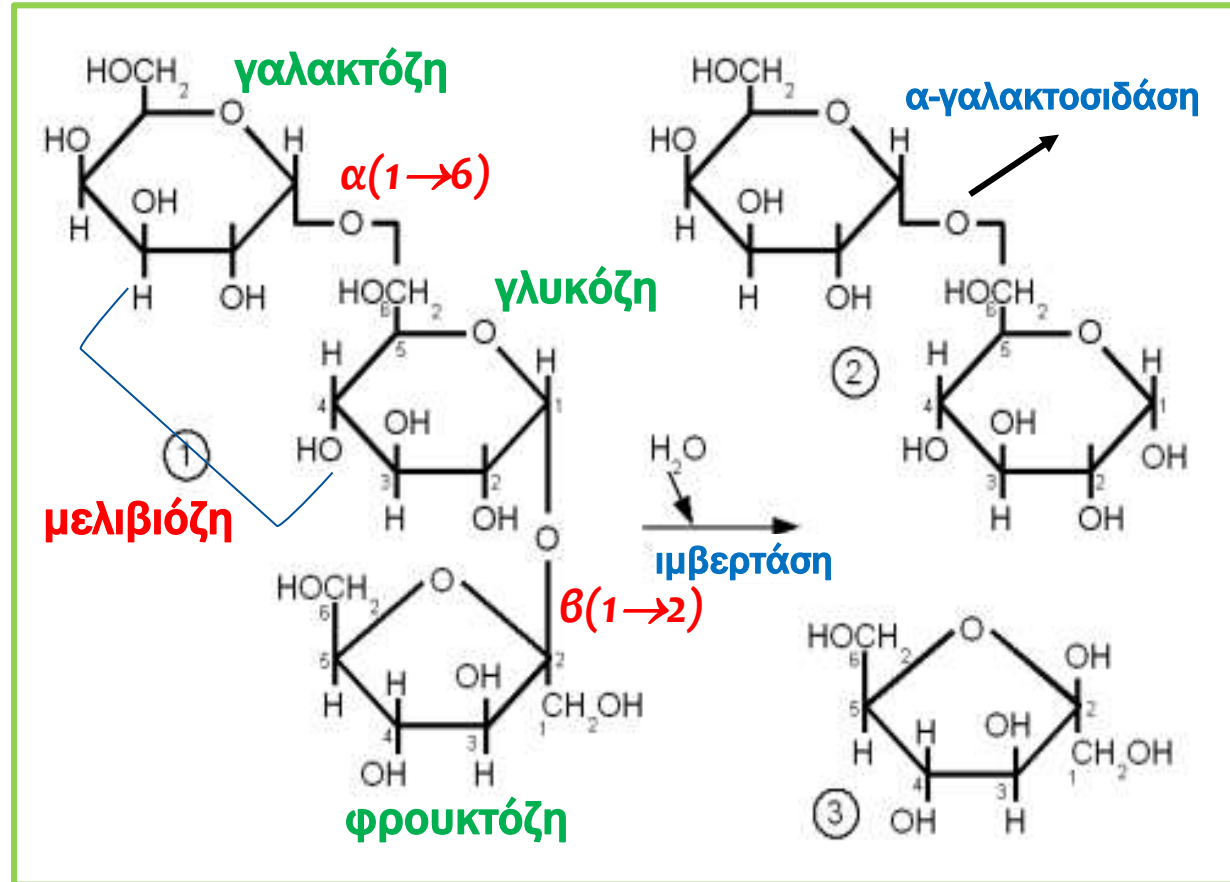
Ολιγοσακχαρίτες: Τρισακχαρίτες

■ Ραφινόζη

(α -D-γαλακτοπυρανόζυλ-1 \rightarrow 6- α -D-γλυκοπυρανόζυλ-1 \rightarrow 2- β -D-φρουκτοφουρανοζίτης)

✓ Με ήπια υδρόλυση δίνει φρουκτόζη & το δισακχαρίτη μελιβιόζη

* Η ραφινόζη αποβλήτων όπως η μελάσα αξιοποιείται βιοτεχνολογικά (με ζύμωση) μόνο με συνδυασμό μικρο-οργανισμών που εκφράζουν τα ένζυμα ιμβερτάση και α -γαλακτοσιδάση

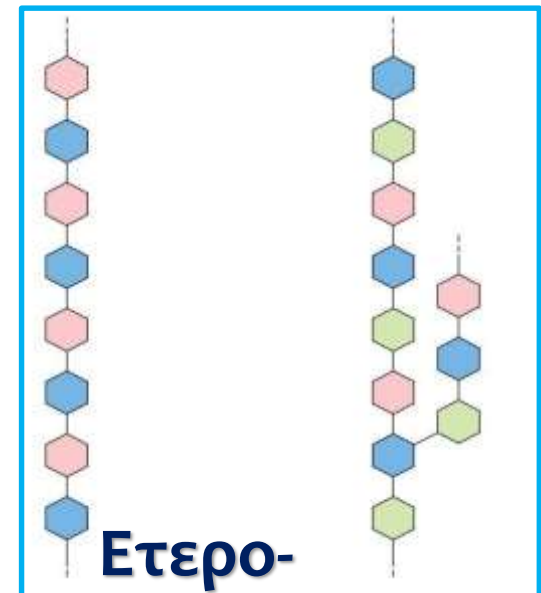
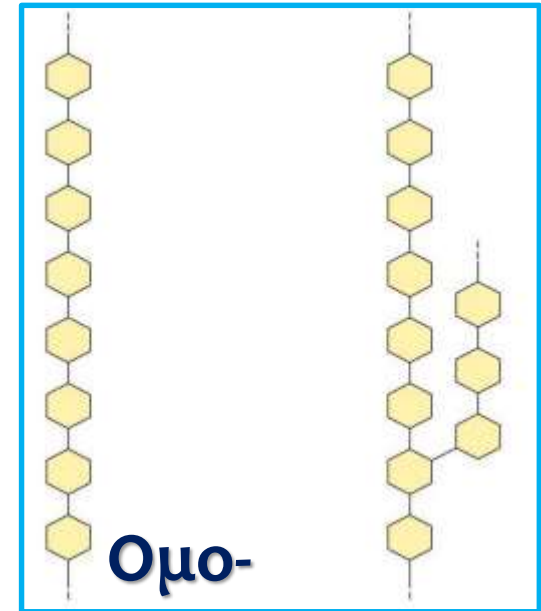


!

Πολυσακχαρίτες



- Είναι πολυμερείς υδατάνθρακες με **>10 μονάδες μονοσακχαριτών**
- Ουσίες χωρίς γλυκιά γεύση
- Στη φύση απαντούν με πολύ μεγάλα ΜΒ (αποτελούνται από εκατοντάδες ή χιλιάδες μόρια μονοσακχαριτών)



Πολυσακχαρίτες



Ανάλογα με τη χημική σύσταση διακρίνονται σε:

■ Ομοπολυσακχαρίτες

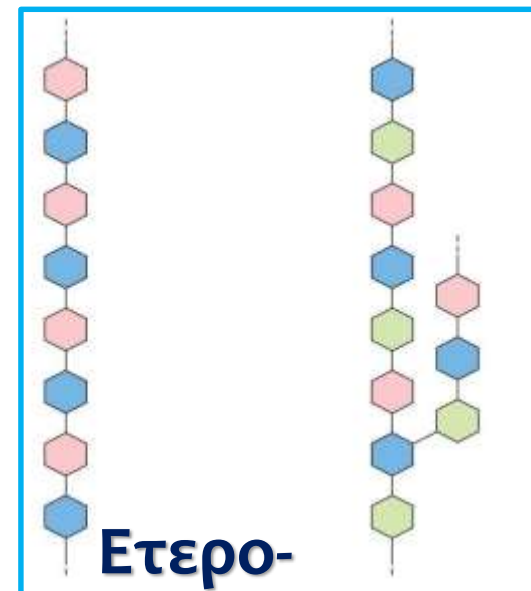
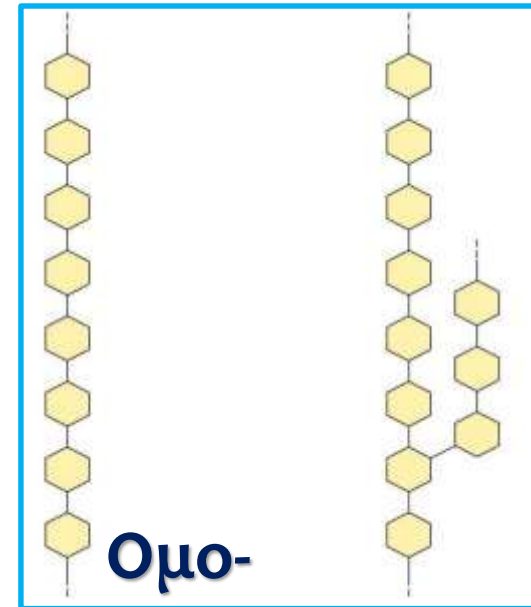
✓ Ένα είδος μονοσακχαρίτη ως δομικό μόριο

(π.χ. κυτταρίνη, άμυλο, γλυκογόνο)

■ Ετεροπολυσακχαρίτες

✓ Δυο ή περισσότερα είδη μονοσακχαριτών ως δομικά μόρια

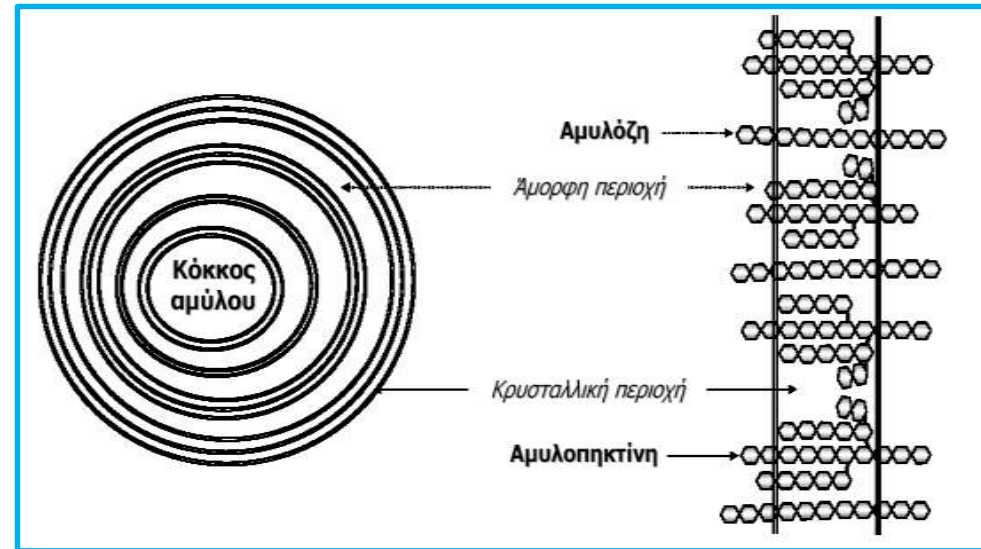
(π.χ. ημικυτταρίνες, πηκτίνες, κόμμεα, κ.α.)



Ομοπολυσακχαρίτες: Άμυλο

Άμυλο

- Αποθηκευτικός υδατάνθρακας φυτών όπως δημητριακά & όσπρια



- Αποτελείται από 2 είδη πολυμερών της α -D-γλυκόζης ενωμένα με α -1 \rightarrow 4 γλυκοζιτικούς δεσμούς:

!!!

- ✓ Αμυλόζη (~30% στο άμυλο) (γραμμικό πολυμερές)
- ✓ Αμυλοπηκτίνη (~70%) (διακλαδισμένο πολυμερές με επιπλέον πλάγιες αλυσίδες που ενώνονται μεταξύ τους με α (1 \rightarrow 6) γλυκοζιτικούς δεσμούς)

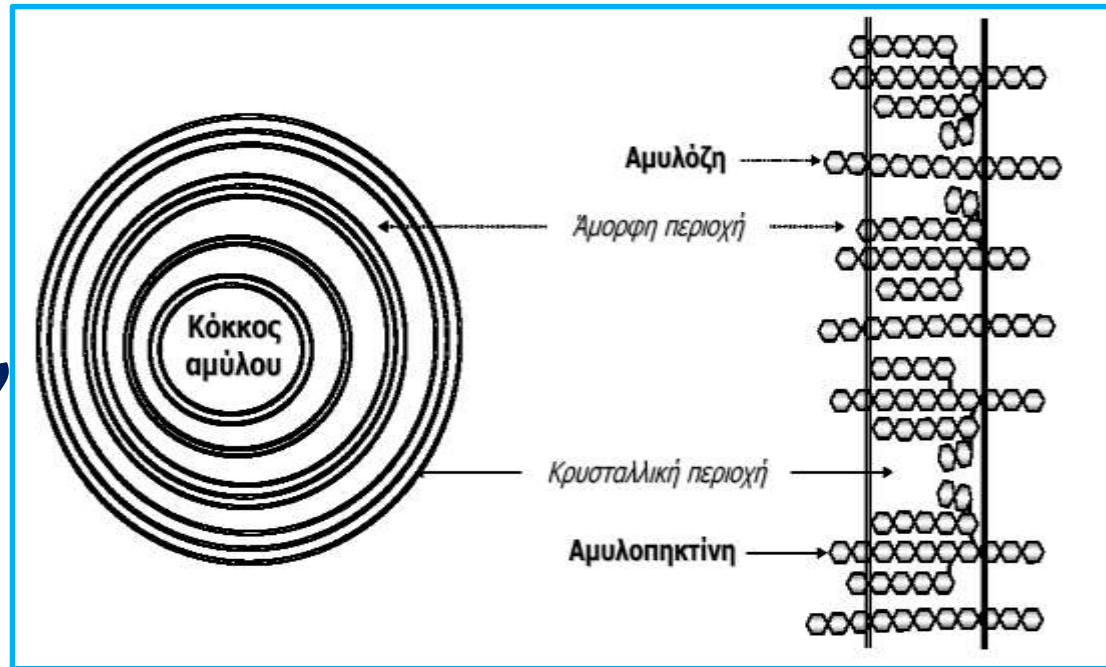
Ομοπολυσακχαρίτες: Άμυλο

Άμυλο

- Οι **κόκκοι** του είναι αδιάλυτοι στο νερό, αλλά το απορροφούν και διογκώνονται

- Με αύξηση της θερμοκρασίας παρουσία νερού:

- ✓ καταστρέφεται η κρυσταλλική δομή των κόκκων
- ✓ σχηματίζονται διαμοριακοί δεσμοί-H
- ✓ σχηματίζεται πηκτή (**ζελατινοποίηση**)

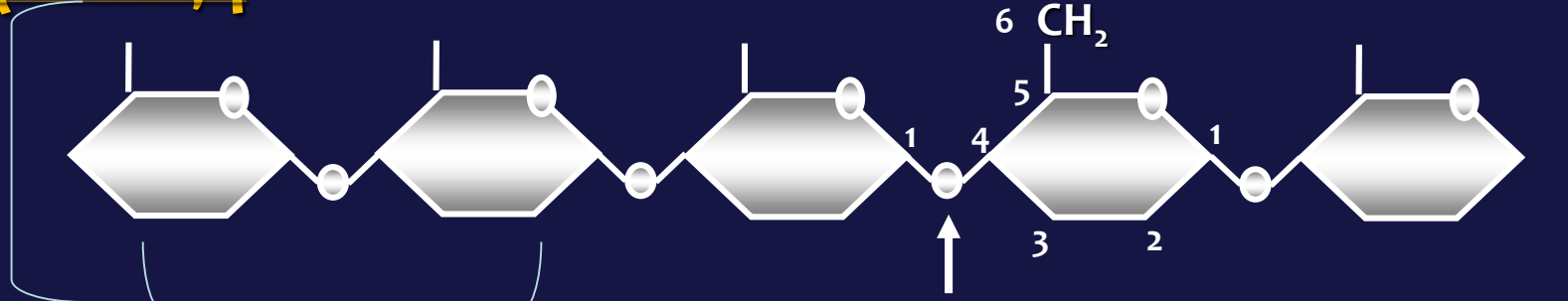


!!!

Αμυλόζη - αμυλοπηκτίνη

Αμυλόζη

$\alpha, 1 \rightarrow 6$ δεσμός



Μαλτόζη

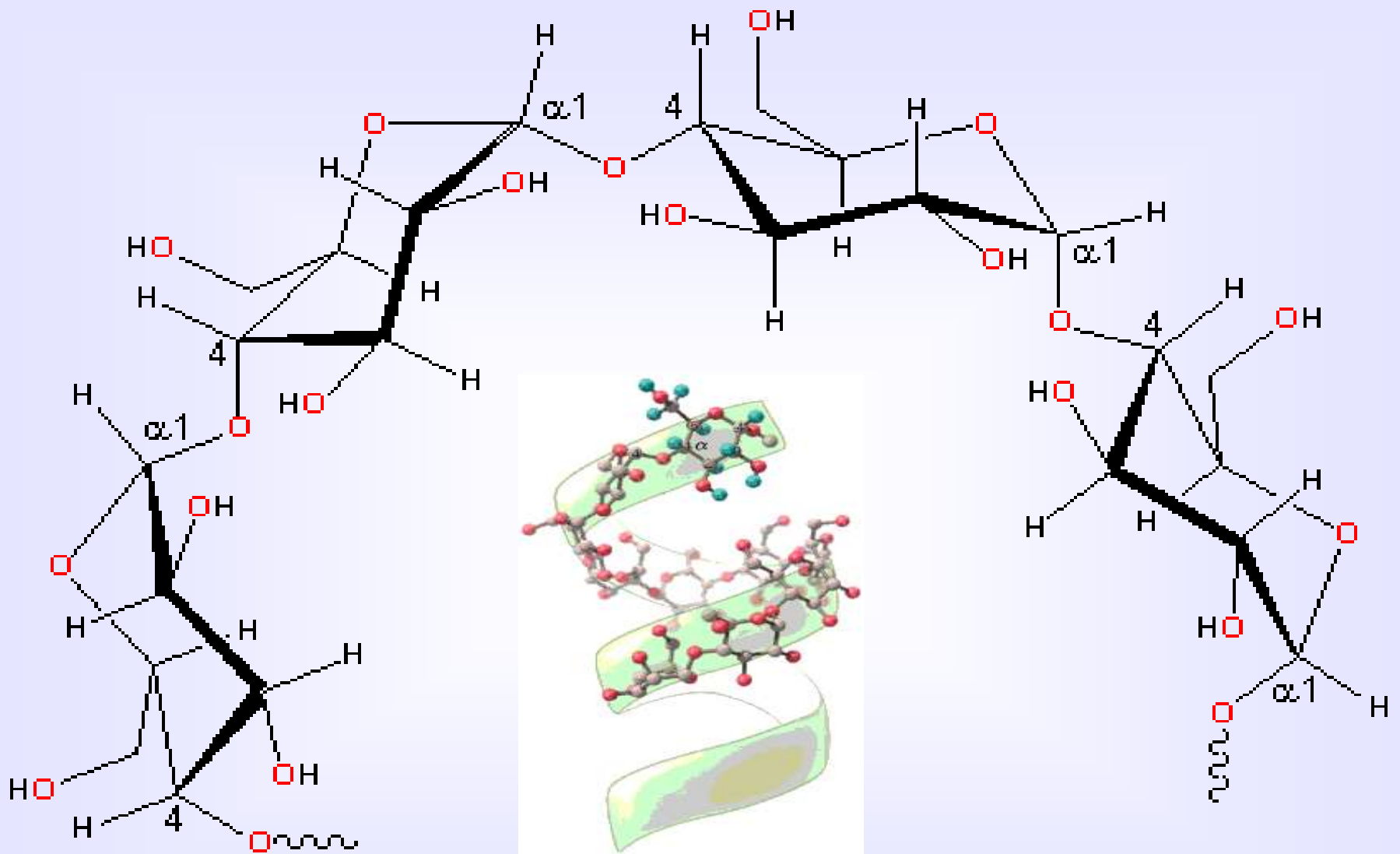
$\alpha(1 \rightarrow 4)$ δεσμός

Αμυλοπηκτίνη

✓ Οι $\alpha(1 \rightarrow 4)$ δεσμοί είναι πιο ευέλικτοι και τείνουν να σχηματίζουν ελικοειδείς δομές

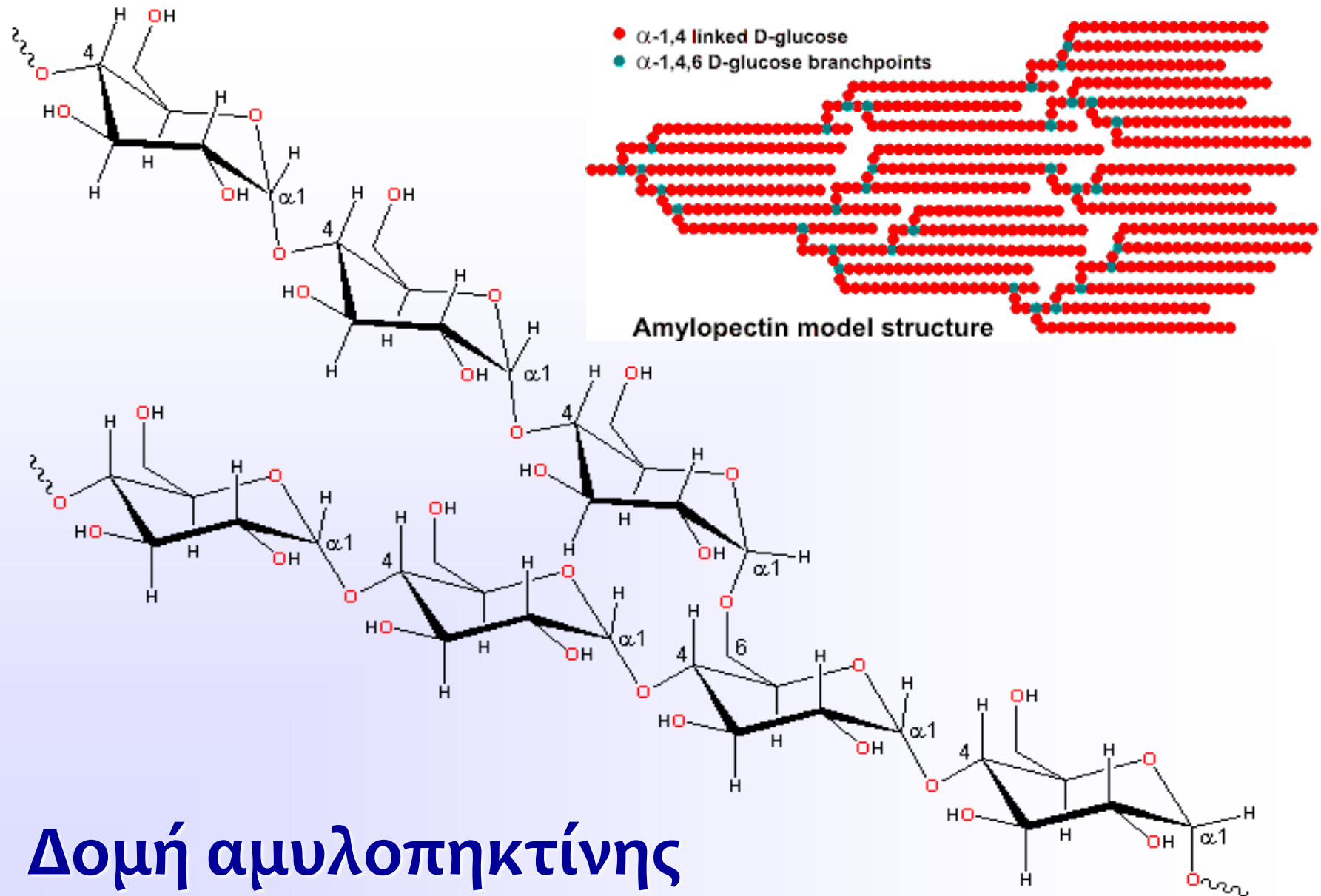
✓ Οι $\alpha(1 \rightarrow 6)$ δεσμοί σχηματίζουν παράλληλες επίπεδες δομές που συγκρατούνται με δεσμούς-H

Ομοπολυσακχαρίτες: Άμυλο



Δομή αμυλόζης

Ομοπολυσακχαρίτες: Άμυλο



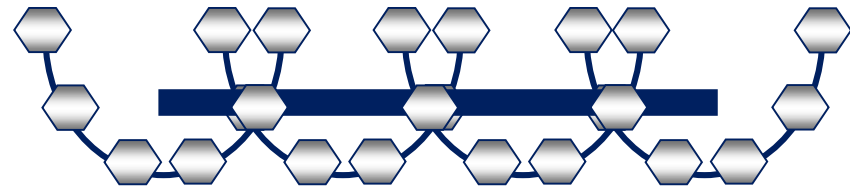
Ομοπολυσακχαρίτες: Άμυλο

Αμυλόζη - αμυλοπηκτίνη



- Η αμυλόζη έχει μικρότερο ΜΒ (10^5-10^6) απ' την αμυλοπηκτίνη (10^7-10^9)
- Η αμυλόζη σχηματίζει μπλε σύμπλοκο με το ιώδιο (I_2) και γι' αυτό το άμυλο χρησιμοποιείται ως δείκτης σε αντιδράσεις του I_2
- Μετά το ψήσιμο, τα αμυλούχα προϊόντα (π.χ. ψωμί) «παλινδρομούν» (σκληραίνουν – μπαγιατεύουν)

Γαλακτωματοποιητής ή ιώδιο



Σύμπλοκο αμυλόζης με γαλακτωματοποιητή ή ιώδιο

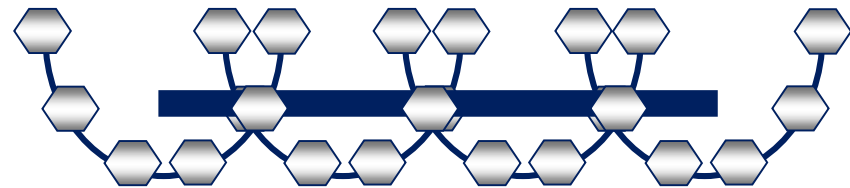
Ομοπολυσακχαρίτες: Άμυλο

Αμυλόζη – αμυλοπηκτίνη



- Η αμυλόζη σχηματίζει σύμπλοκα με γαλακτωματοποιητές (π.χ. λιπαρά οξέα) οι οποίοι χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα σε τυποποιημένα προϊόντα (π.χ. αρτοποιίας) για διατήρηση της φρεσκάδας
- Η αμυλόζη σχηματίζει ευκολότερα πηκτές και υδρολύεται ευκολότερα από ένζυμα

Γαλακτωματοποιητής ή ιώδιο

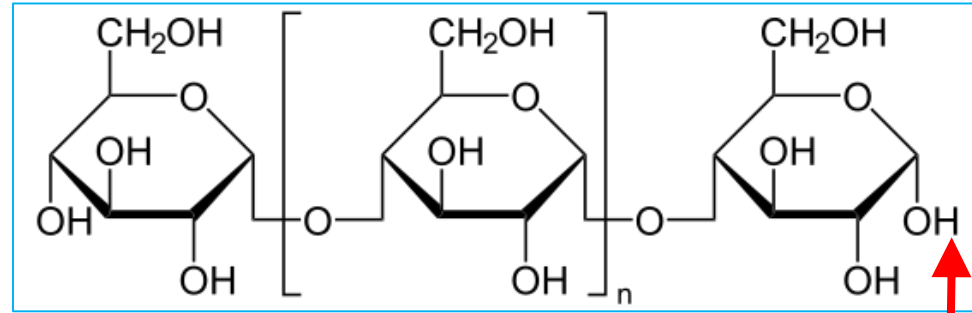


Σύμπλοκο αμυλόζης με γαλακτωματοποιητή ή ιώδιο

Ομοπολυσακχαρίτες: Άμυλο

Δεξτρίνες

- Προϊόντα μερικής υδρόλυσης του αμύλου (με οξέα ή ένζυμα) μικρότερων MB
- Διακρίνονται σε:
 - ✓ **Αμυλοδεξτρίνες ή διαλυτό άμυλο** (δίνουν μπλε χρώμα με ιώδιο)
 - ✓ **Ερυθροδεξτρίνες** (δίνουν ερυθρό χρώμα με ιώδιο)
 - ✓ **Αχροοδεξτρίνες** (δε δίνουν χρώμα με ιώδιο)
- Διαλύονται στο νερό και **καθιζάνουν με προσθήκη αλκοόλης** (λευκό θόλωμα – η ιδιότητα αυτή χρησιμοποιείται για την ανίχνευση νοθείας με αμυλοσιρόπι στο μέλι)
- **Έχουν αναγωγικές ιδιότητες** γιατί έχουν ελεύθερα ημιακεταλικά -OH



Ομοπολυσακχαρίτες: Άμυλο

Άμυλο (λειτουργικές ιδιότητες)

!!!

- φυσικοχημικές ιδιότητες του αμύλου που καθορίζονται από το ποσοστό αμυλόζης-αμυλοπηκτίνης και την ιδιαίτερη δομή των κόκκων του αμύλου
- διαφέρουν ανάλογα με την προέλευσή του, και έχουν τεράστια τεχνολογική σημασία για την τεχνολογία τροφίμων
- Καθιστούν το άμυλο πολυ-λειτουργικό πρόσθετο στα τρόφιμα με πολλές εφαρμογές ως πηκτοποιητικό μέσο, σταθεροποιητής γαλακτωμάτων, κ.α.

Ομοπολυσακχαρίτες: Άμυλο

Άμυλο (λειτουργικές ιδιότητες)

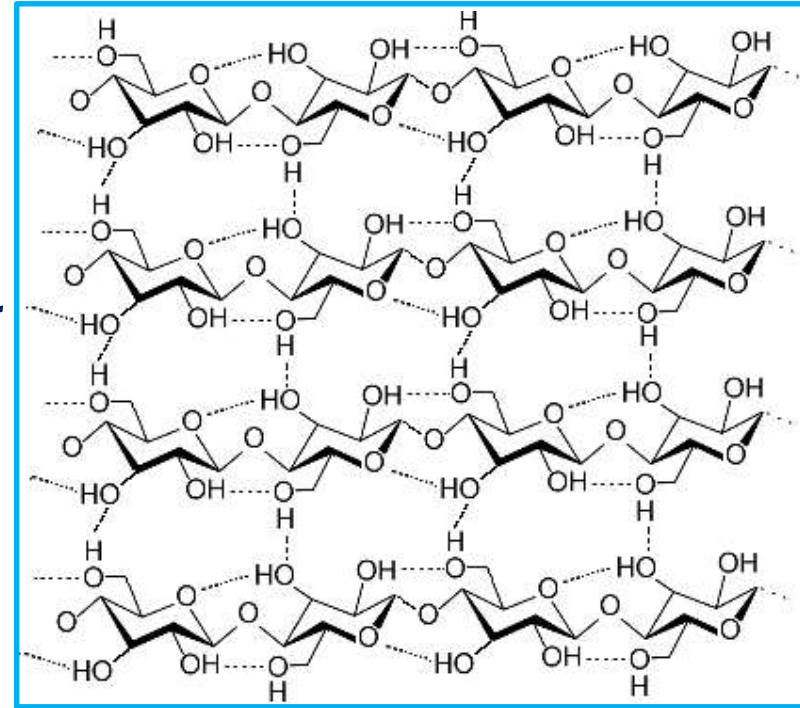
!!!

- ✓ Κρυσταλλικότητα (crystallinity)
- ✓ Ικανότητα διόγκωσης (swelling power)
- ✓ Διαλυτότητα (solubility)
- ✓ Ζελατινοποίηση (gelatinization)
- ✓ Παλινδρόμηση (retrogradation)
- ✓ Αλληλεπίδραση με λιπίδια & ιώδιο
- ✓ Ενζυμική υδρόλυση (αμυλολυτικά ένζυμα)

Ομοπολυσακχαρίτες: **Κυτταρίνη**

Κυτταρίνη

- Πολυμερές γλυκόζης ενωμένης με **$\beta(1\rightarrow4)$ γλυκοζιτικό δεσμό:** αλυσίδα γραμμική, δεν ελίσσεται και δεν έχει διακλαδώσεις
- Συστατικό **φυτικών ιστών** μαζί με **λιγνίνες**, **ημικυτταρίνες** (ξυλάνες) & **πηκτίνες**
- **Αδιάλυτη** στο νερό και άπεπτη
- **Πολύ ανθεκτική** σε οξέα, αλκάλια και ένζυμα (κυτταρινάσες)
- **Πολύ κρυσταλλική** - σχηματίζει δεσμούς-Η διαμοριακά σχηματίζοντας μικροΐνες (*microfibrils*)

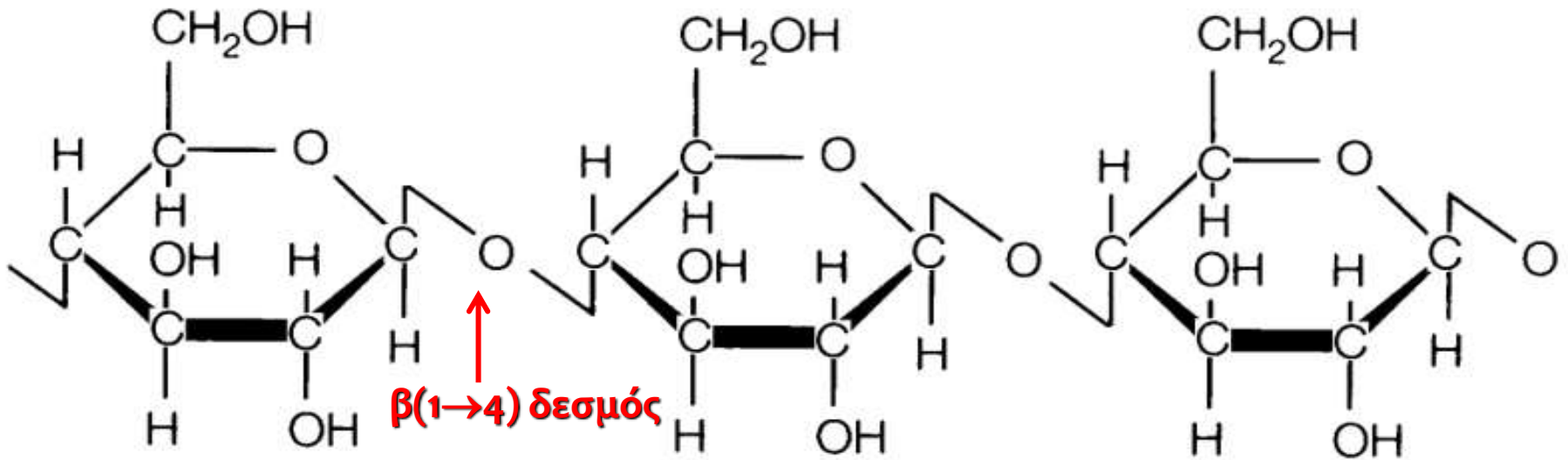


!!

Ομοπολυσακχαρίτες: Κυτταρίνη

!!!

Κυτταρίνη

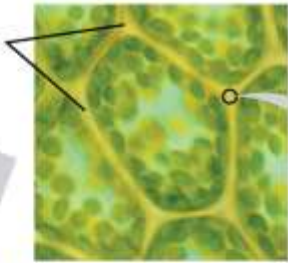


Κελλοβιόζη

Ομοπολυσακχαρίτες: **Κυτταρίνη**

Κυτταρίνη

Κυτταρικό
τοίχωμα



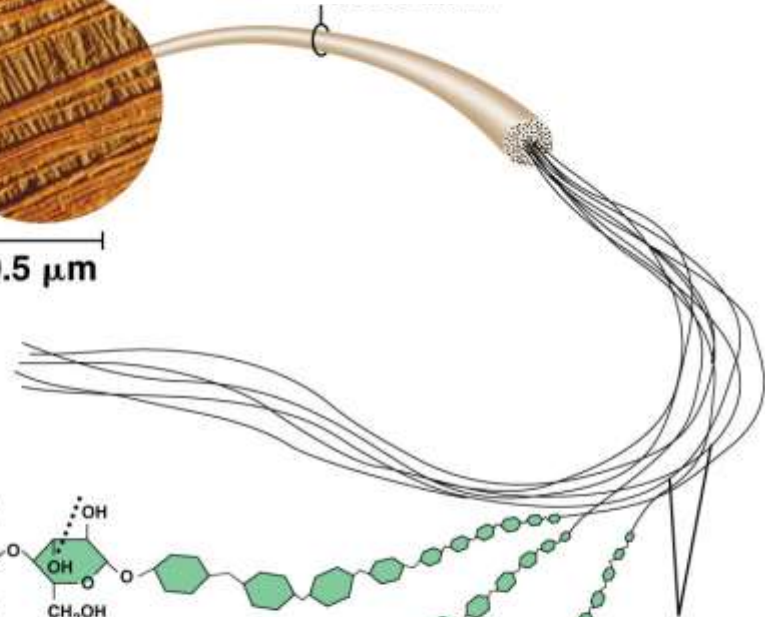
10 μm

Μικρο-ίνες
κυτταρίνης σε
ένα φυτικό
κύτταρο

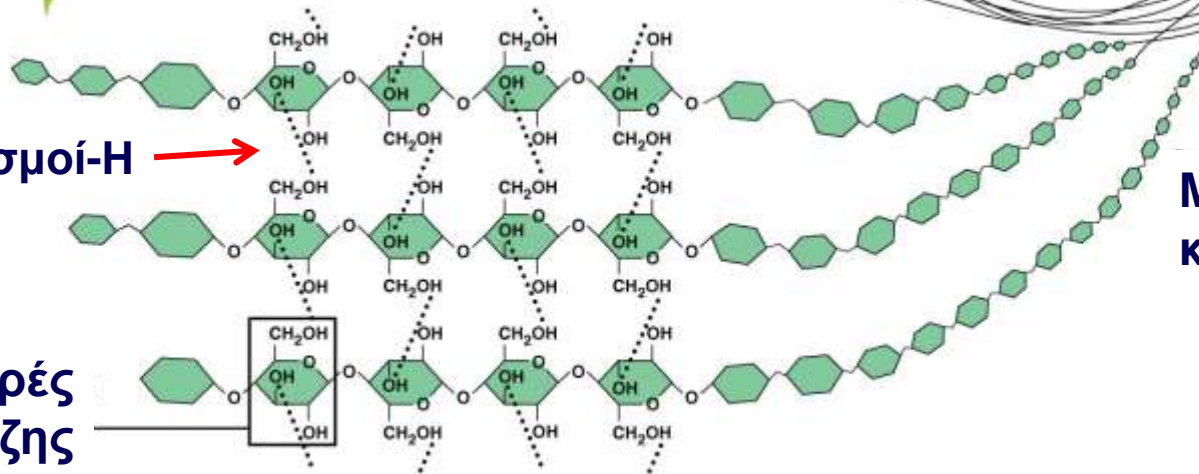


0.5 μm

Μικρο-ίνα



Δεσμοί-H



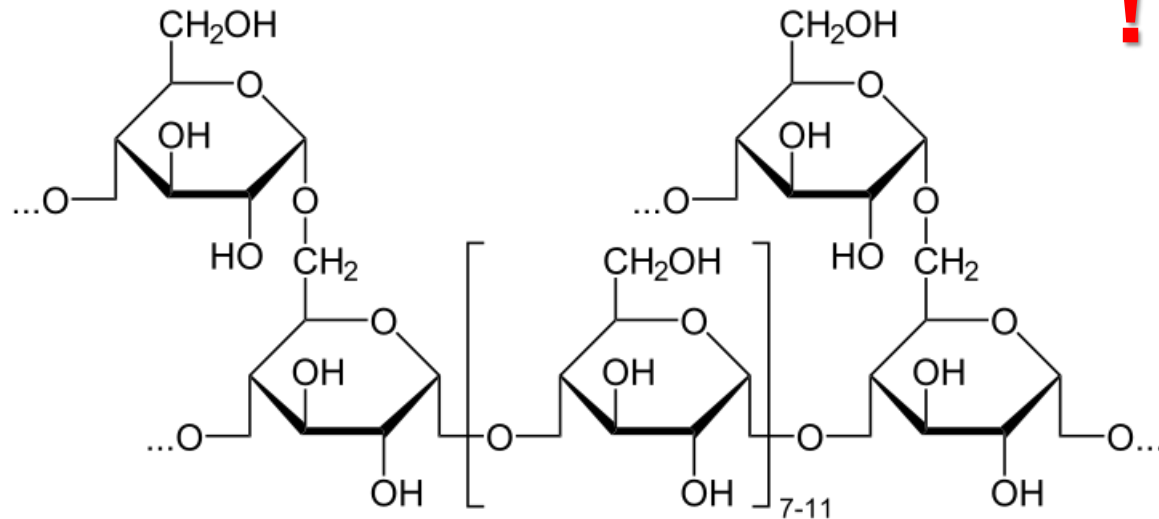
Μόρια
κυτταρίνης

Μονομερές
 β -γλυκόζης

Ομοπολυσακχαρίτες: Γλυκογόνο

Γλυκογόνο

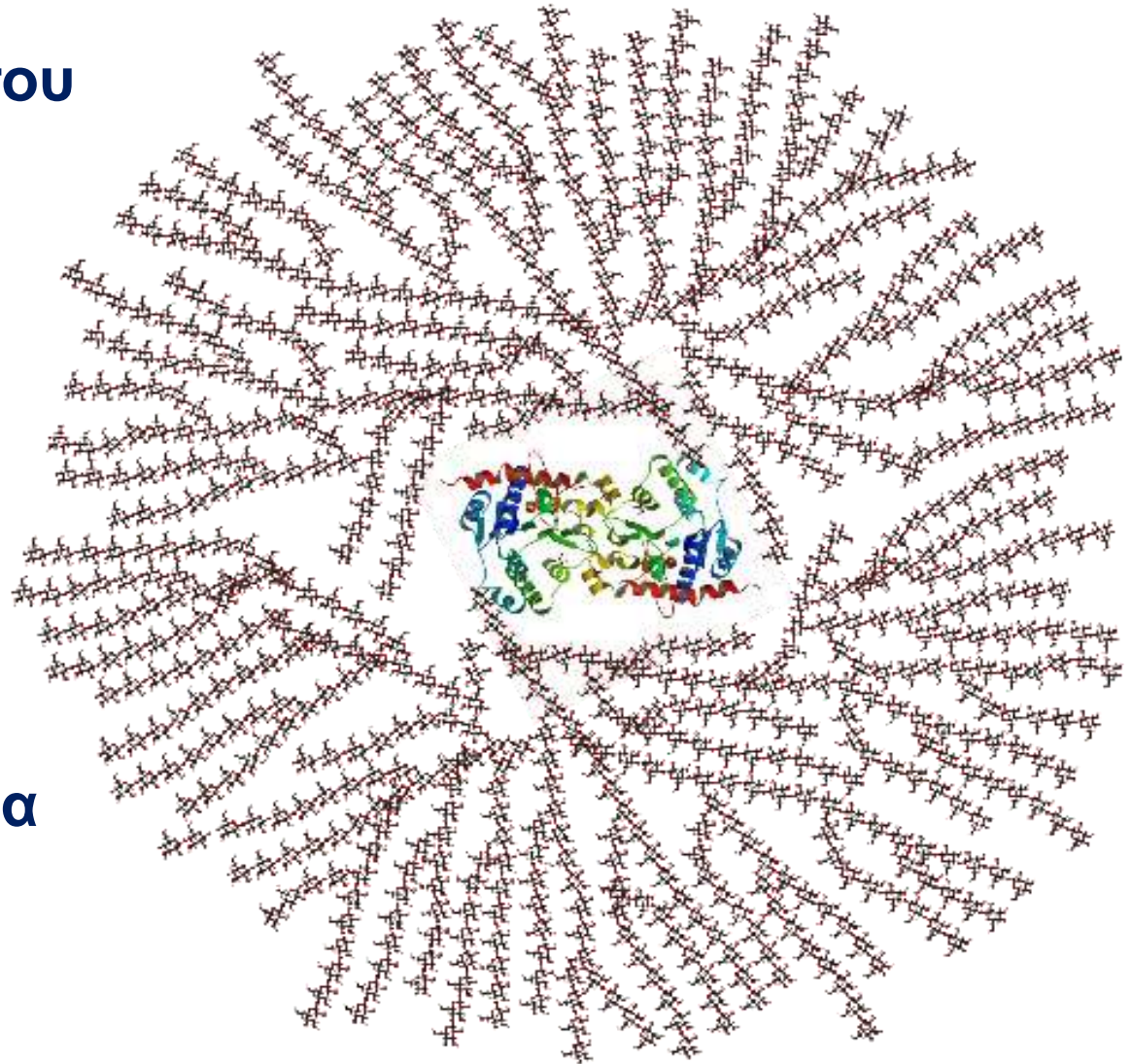
- Αποθηκευτικός
- Υδατάνθρακας των ζώων (ζωικό άμυλο)
- Αποτίθεται κυρίως στο συκώτι και τους μύς
- Δομή του ανάλογη με της αμυλοπηκτίνης αλλά πιο διακλαδισμένη
- Είναι άσπρη, άμορφη μάζα που υδρολύομενη δίνει δεξτρίνες, μαλτόζη & γλυκόζη



Ομοπολυσακχαρίτες: Γλυκογόνο

Γλυκογόνο

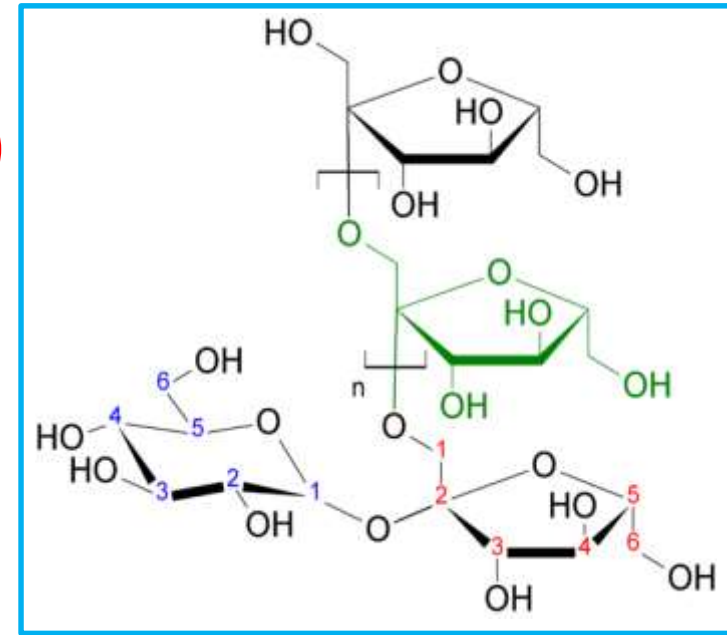
- Σχηματική 2-D τομή του γλυκογόνου.
- Πυρήνας: πρωτεΐνη γλυκογενίνη, απαραίτητη για την έναρξη της σύνθεσης του γλυκογόνου («**εκκινητής**»).
- Ο «κόκκος» μπορεί να περιέχει ~30.000 μονομερή γλυκόζης



Ομοπολυσακχαρίτες: **Ινουλίνη**

Ινουλίνη

- Γραμμική **πολυφρουκτοζάνη (β -2 \rightarrow 1)** με ένα τελικό μονομερές γλυκόζης
- Φυτικές ινουλίνες: 20 μέχρι μερικές χιλιάδες μονομερή
- Οι μικρού μεγέθους ονομάζονται **φρουκτοολιγοσακχαρίτες (FOS)** με απλούστερη την **1-κεστόζη (2 ΦΡΟΥΚΤΟΖΗ + 1 ΓΛΥΚΟΖΗ)**
- Αποθηκευτικός υδατάνθρακας φυτών αντί αμύλου
- Χρησιμοποιείται ευρέως ως πρόσθετο σε τρόφιμα λόγω των ιδιοτήτων της: **γλυκύτητα (μικρή), ενεργειακό περιεχόμενο, πριβιοτικές ιδιότητες, βελτίωση απορρόφησης ιχνοστοιχείων, χαμηλός γλυκαιμικός δείκτης, κ.α.**



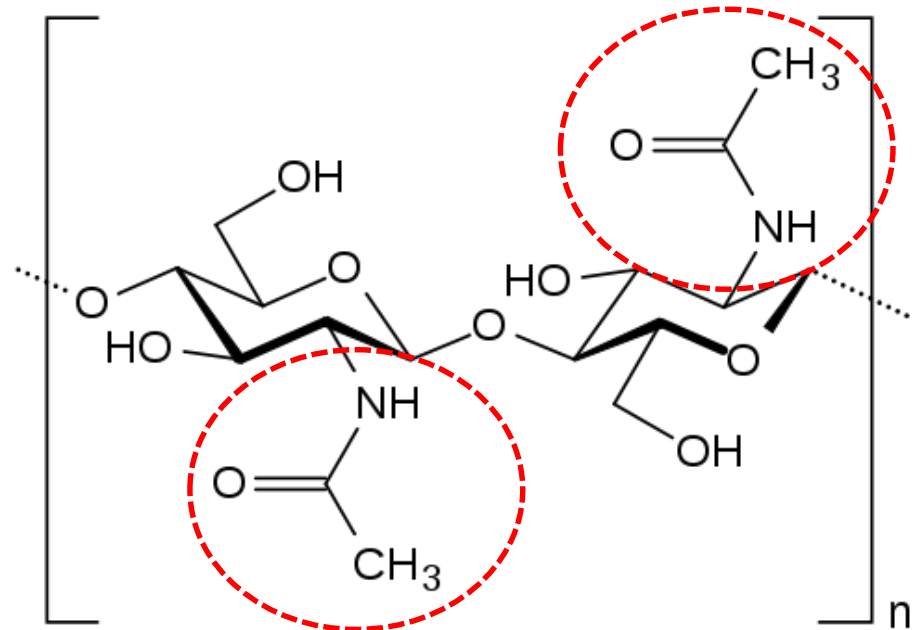
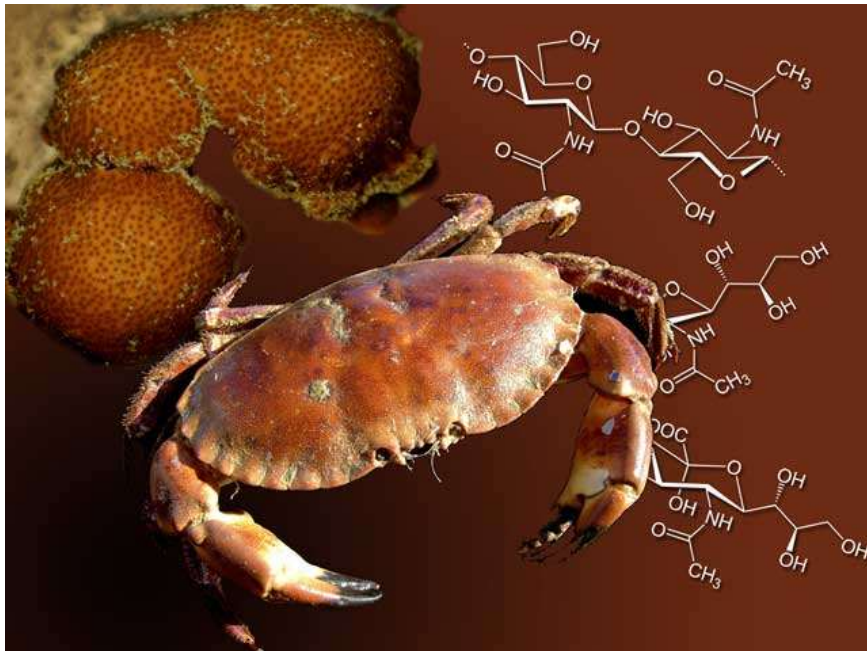
!!

Ομοπολυσακχαρίτες: **Χιτίνη**

Χιτίνη



- Πολυσακχαρίτης κελύφους οστρακόδερμων (γαρίδες, κ.λπ.)
- Παρόμοια δομή με κυτταρίνη με τη διαφορά ότι σε κάθε μόριο γλυκόζης στη θέση C2 αντί για -OH υπάρχει η **N-ακέτυλ ομάδα [ακεταμιδίου -NH(COCH₃)]** (είναι δηλ. αμινοσάκχαρο, N-ακέτυλο-γλυκοζαμίνη)





Υδατάνθρακες

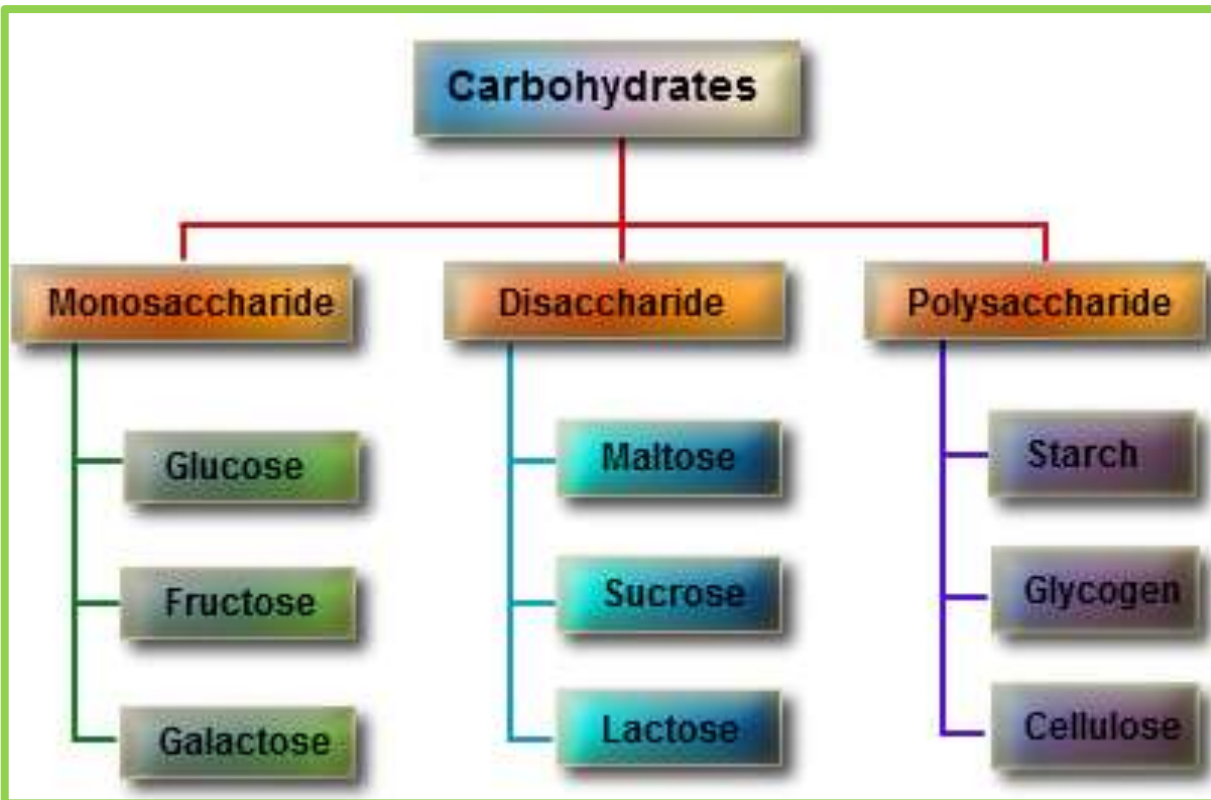
Είδος	Μονοσακχαρίτες από τους οποίους αποτελείται	Πηγές
Μονοσακχαρίτες		
Γλυκόζη, Φρουκτόζη		Φρούτα, φυτικά μέρη, αίμα, γλεύκος, μέλι κ.λπ. χυμοί φρούτων
Δισακχαρίτες		
(Καλαμοσάκχαρο) Σακχαρόζη	D-γλυκόζη, D-φρουκτόζη	Σακχαροκάλαμο, τεύτλα, φρούτα, λαχανικά, μέλι
Μαλτόζη	D-γλυκόζη	Προϊόντα υδρόλυσης αμύλου, μέλι
Λακτόζη	D-γαλακτόζη, D-γλυκόζη	Γάλα, τυρί, γαλακτοκομικά προϊόντα
Ολιγοσακχαρίτες		
Ραφινόζη, Σταχυόζη	D-γαλακτόζη, D-γλυκόζη, D-φρουκτόζη	Όσπρια, δημητριακά, σακχαρότευτλα



Υδατάνθρακες

Είδος	Μονοσακχαρίτες από τους οποίους αποτελείται	Πηγές
Πολυσακχαρίτες		
Αμυλο, δεξτρίνες	D-γλυκόζη	Δημητριακά, όσπρια, βολβοί, ρίζες
Κυτταρίνη	D-γλυκόζη	Τοιχώματα κυττάρων φυτών
Γλυκογόνο	D-γλυκόζη	Συκώτι, ζωικοί ιστοί
Ημικυτταρίνες	L-αραβινόζη, D-ξυλόζη, L-ραμνόζη, D-γαλακτόζη, D-μανόζη, D-γλυκόζη, D-γλυκουρονικό οξύ, D-γαλακτουρονικό οξύ	Κυτταρικά τοιχώματα φυτών, δημητριακά, όσπρια, ξηροί καρποί, αλεύρι
Πεντοζάνες	L-αραβινόζη, D-ξυλόζη	Όπου και οι ημικυτταρίνες
Πηκτινικές ύλες	D-γαλακτουρονικό οξύ, L-αραβινόζη, D-γαλακτόζη, L-ραμνόζη, L-φουκόζη	Φρούτα, λαχανικά, σακχαρότευτλα
Ινουλίνη	D-φρουκτόζη	Ραδίκια, σκόρδα, μπανάνες, κρεμμύδια
Κόμμα	Ετεροπολυσακχαρίτες	Σπόροι, εκκρίματα φυτών, φύκη, μικροοργανισμοί

Υδατάνθρακες-1^ο μέρος



Ευχαριστώ!

Αργρώ Μπεκατώρου

Καθηγήτρια Χημείας & Τεχνολογίας Τροφίμων

Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Πατρών

Πάτρα 2024